

УДК 541 (64+24):539.199

**ИЗУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПОЛИБУТАДИЕНА,
ПОЛУЧЕННОГО ПОД ВЛИЯНИЕМ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОГО
НАТРИЙПИПЕРИЛЕНОВОГО ИНИЦИАТОРА**

Скорняков А. С., Еремина М. А., Эренбург Е. Г.,
Ермакова И. И., Кроль В. А.

Установлено, что при взаимодействии пиперилена с металлическим натрием в присутствии 4,4'-диметилдиоксана-1,3 образуется разветвленный олигомер со среднечисленной функциональностью 1,5–12, который может быть использован в качестве инициатора полимеризации бутадиена. Исследовано ММР и молекулярная структура полибутадиена, полученного под влиянием натрийпипериленового инициатора. Показано, что полимер характеризуется высокой ММ (особенно при полимеризации в отсутствие модификатора), широким ММР и сильной разветвленностью молекулярных цепей.

Процесс полимеризации бутадиена под влиянием натрийорганических соединений (НОС) осложняется реакциями спонтанного обрыва [1] и переноса цепи [2], приводящих соответственно к гибели активных центров или обрыву молекулярной цепи. В последние годы найдены достаточно эффективные модификаторы НОС, например алюминийорганические соединения (АОС) [3–6] или алкоголяты щелочных металлов [7], позволяющие практически исключить реакции спонтанного обрыва. Однако полимеры, полученные даже под влиянием модифицированных НОС, имеют относительно низкую ММ и характеризуются высокой термопластичностью. Для снижения термопластичности ПБ применяют различные сшивающие агенты, чаще всего ДВБ [7, 8]. Другим решением указанной проблемы может быть использование полифункционального инициатора. В качестве последнего в настоящей работе предложено использовать натрийолигопиперилен (НП).

Методика очистки всех реагентов, кроме 4,4'-диметилдиоксана-1,3, описана ранее [6]. 4,4'-диметилдиоксан-1,3 (ДМД) в качестве основных примесей содержал воду (0,1%), триметилкарбинол (0,8%), метилтетрагидропиран (0,3%) и изопропиловый спирт (0,4%). ДМД обрабатывали твердой KOH и перегоняли в вакууме, выводя не менее 10% головной и 15% кубовой фракций. Основную фракцию выдерживали над проволокой металлического натрия и перегоняли в присутствии натрийорганического соединения, полученного в ДМД, отбирая фракцию, кипящую при 133°.

Инициаторы анионной полимеризации – динатрий- α -метилстирол (ДНМС) и НП получали контактированием раствора α -метилстирола или пиперилена (исходная концентрация α -метилстирола 1,5, пиперилена – от 1 до 5,6 моль/л) в среде ДМД или смеси ДМД – толуол с проволокой металлического натрия (диаметр 1 мм) в течение 3–4 ч. Концентрации активного натрия определялиargentometрическим титрованием с использованием бромистого бутила. По окончании синтеза к полученному раствору добавляли расчетное количество АОС (смесь триизобутилалюминия и дизобутилалюминийгидрида в соотношении 4 : 1). В ряде случаев НП получали непосредственно в присутствии АОС. Полимеризацию бутадиена проводили в металлическом автоклаве. Расчетную ММ определяли для случая бифункционального инициатора по формуле: $M_p = 54 m_0 x / 0,5 n_0$, где m_0 и n_0 – начальные концентрации мономера и инициатора.

Ширина ММР полибутадиена и олигомеров пиперилена характеризовали методом ГПХ на приборе «Waters GPC-200» с системой стандартных фирменных колонок, заполненных стирогелями марок 10^6 , 10^5 , 10^4 , 10^3 Å (для ПБ) и $3 \cdot 10^4$, $3 \cdot 10^3$, $5 \cdot 10^2$, $2 \cdot 10^2$ Å (для олигомеров) в толуоле при скорости элюирования ≤ 1 мл/мин и концентрации растворов ПБ $3 \cdot 10^{-3}$ г/мл и олигопиперилена – $(1-1,5) \cdot 10^{-3}$ г/мл. Калибровку прибора проводили по стандартам фирмы «Waters». Расчет ММ проводили с помощью универсальной калибровки с использованием уравнений: $[\eta] = 1,47 \cdot 10^{-4} M^{0,703}$.

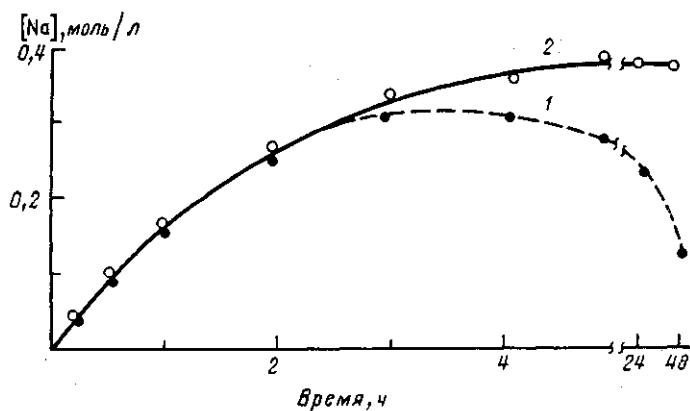


Рис. 1. Кинетика образования натрийолигопиперилена; 1 – концентрация активного натрия; 2 – общая концентрация натрия. [ДМД]=5,8, [пиперилен]=3,0 моль/л

(для ПС), $[\eta]=2,7 \cdot 10^{-4} M^{0,725}$ (для ПБ, содержащего 60–70% 1,2-звеньев) и $[\eta]=1,8 \cdot 10^{-4} M^{0,78}$ (для олигопиперилена [9, 10]). Для отдельных образцов олигопиперилена было получено удовлетворительное согласие рассчитанных таким образом значений среднечисленной ММ с данными эбулиометрии.

Разветвленность олигомеров оценивали по формуле $f = \bar{M}_n / M_e$, (M_e – эквивалентная ММ, рассчитанная двумя способами: $M_e = m_x/n$, где n – концентрация активных центров, x – конверсия мономера; $M_e = 1700/g$, где g – концентрация гидроксильных групп, выраженная в %).

Измерение светорассеяния полимеров проводили на фотогениодиффузометре «Fica-50 000» в вертикально поляризованном свете при $\lambda=546$ мкм. Прибор калибровали по бензолу, принимая величину $R_s = 22 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$ [9]. Растворы и растворители обессыливали фильтрованием через ультратонкие фильтры.

Молекулярно-massовые характеристики и условия синтеза НП приведены в табл. 1. Из этих данных следует, что «выход активного натрия», конверсия мономера и скорость образования НП возрастают с увеличением концентрации ДМД. Крупным недостатком данного метода получения НП является быстрое протекание реакции разрушения активных центров, проявляющееся уже в процессе синтеза (рис. 1), в связи с чем модификация НОС (АОС или алкоголятом лития) должна быть проведена не позднее чем через 2–3 ч после начала синтеза. Среднечисленная функциональность НП при этом обычно не превышает 2,0. Основной причиной разрушения активных центров является, вероятно, реакция взаимодействия с ДМД [4].

Более эффективным методом получения НП оказалось проведение синтеза в присутствии триизобутилалюминия (ТИБА). Как известно, недавно

Таблица 1

Условия получения и характеристики натрийпипериленового олигомера, полученного в присутствии ДМД

Опыт, №	Исходная концентрация, моль/л			Концентрация активного натрия, моль/л	Конверсия мономера, %	Скорость образования НП $v \cdot 10^5$, моль/л·с	\bar{M}_n	\bar{M}_w	f
	пиперилен	ДМД	ТИБА						
1	3,0	1,0	–	0,03	40	0,28	700	1000	0,3
2	3,0	4,0	–	0,26	85	1,40	990	1500	2,0
3	3,0	5,8	–	0,25	90	6,70	1460	1840	2,0
4	3,0	3,0	0	0,21	70	1,40	1050	2000	1,5
5	3,0	3,0	0,1	0,26	100	5,50	2600	4000	3,3
6	3,0	3,0	0,3	0,63	100	67,0	2000	–	6,2
7	3,0	3,0	0,6	0,83	100	100,0	1600	2300	6,7
8	3,0	3,0	0,6	0,80	100	–	2000	3000	7,8
9	1,0	3,0	0	0,10	70	0,80	1100	1900	1,7
10	1,0	3,0	0,2	0,38	100	25,0	2200	3300	12,3
11	3,0	3,0	0,2	0,43	100	30,0	1900	3400	4,0
12	3,0	5,3	0,2	0,42	100	35,0	1920	2500	4,0
13	5,6	3,0	0,2	0,42	100	35,0	4300	6300	4,7
14	5,0	3,0	0,4	0,64	100	–	3260	4800	6,9

Таблица 2

Условия получения и молекулярно-массовые характеристики полимеров ($T = 30^\circ$)

Опыт *, №	Al : Na, мол. %	$\frac{54m_0 \cdot 10^{-3}}{0,5n_0}$	Конверсия, %	$M_w \cdot 10^{-3}$	$M_n \cdot 10^{-3}$	$\frac{M_{\text{расч}}}{M_n}$	[Гель], %
Инициатор НП							
1	0	50	9	350	67	0,07	33
2	0	50	15	460	40	0,24	50
			30	800	60	0,25	30
3	0,6	75	95	130	60	1,19	3
4	1,0	75	98	120	55	1,23	2
5	1,5	75	5	8	6	0,60	18
			26	64	42	0,46	12
			87	143	72	0,90	4
6	2,0	75	6	52	32	0,14	20
			21	69	44	0,36	5
			70	141	65	0,92	3
7	1,0	5	97	22	17	0,41	—
8	1,0	15	38	20	8,7	0,66	—
			63	31	13	0,72	—
			90	38	15	0,90	—
9	1,0	45	95	82	39	1,10	—
10	1,0	75	8	23	17	0,40	—
			39	100	54	0,78	—
			85	126	57	1,32	6
11	1,0	180	22	95	52	0,80	—
			52	167	89	1,05	—
			90	170	90	1,80	3
Инициатор ДНМС							
12	0	75	9	1,8	1,2	5,60	—
13	0,4	75	10	6,6	4,6	1,60	—
			43	53	17	1,90	—
			96	67	23	3,00	—
14	0,7	100	14	18	8	1,70	—
			60	48	21	2,90	—
			90	58	22	3,70	—
15	1,0	100	20	29	15	1,40	—
			43	47	21	2,10	—
			100	56	23	4,30	—

* В опытах 1, 2 и 3 содержание низкомолекулярной фракции 20%, а $M_w/M_n = 2800/2000$, 2900/2300 и 10100/7800.

был пересмотрен взгляд на влияние кислот Льюиса как ингибиторов анионной полимеризации. В ряде случаев кислоты Льюиса, например алюминий- [3, 5], бор- [11] или цинкорганические соединения [12], не только не ингибируют процесс полимеризации, но и позволяют достичь некоторых преимуществ. В данном случае применение ТИБА позволяет повысить стабильность НП, а также регулировать «выход активного натрия» и скорость процесса (табл. 1). Применение ТИБА позволяет закончить синтез олигомера при полной конверсии мономера в таких условиях, при которых в отсутствие ТИБА образование НП протекает более суток (табл. 1, опыты 9, 10). Кроме того, получение НП по данной технологии позволяет повысить его функциональность в 2–3 раза. Увеличение концентрации ТИБА повышает «выход активного натрия», однако ММ образующегося олигомера при этом изменяется незначительно. Изменение концентрации мономера при постоянной концентрации ТИБА, оказывает влияние только на молекулярные параметры олигомера; концентрация

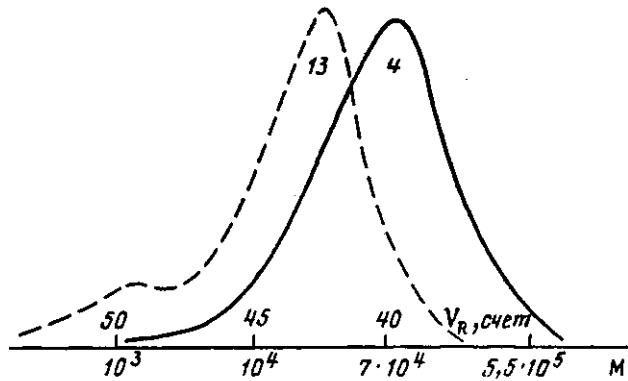


Рис. 2. ГПХ полимеров, полученных под влиянием НП (опыт 4) и ДНМС (опыт 13). $\text{Al} : \text{Na} = 1,0$; $M_{\text{расч}} = 7,5 \cdot 10^4$

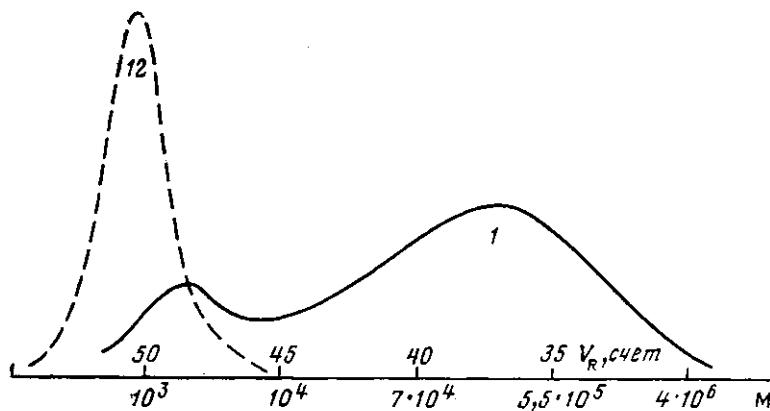


Рис. 3. ГПХ полимеров, полученных под влиянием немодифицированных НП (опыт 1) и ДНМС (опыт 12)

активного натрия остается при этом постоянной. Полученные олигомеры содержат от 4 до 7–12 атомов натрия в макромолекуле; полифункциональность НП связана, вероятно, с реакцией переноса цепи на полимер.

Условия проведения полимеризации под влиянием би- (ДНМС) и пофункционального инициаторов (НП), а также характеристики полученных полимеров приведены в табл. 2, а на рис. 2, 3 — типичные ГПХ полибутадиена. Анализ приведенных данных показал, что полимеры, полученные под влиянием НП, имеют более высокую ММ и содержат значительно меньше низкомолекулярных фракций (500–1500), чем ПБ, полученные при использовании ДНМС (рис. 2). Особенно ощутимо различие между молекулярными характеристиками полимеров, полученных под влиянием немодифицированных АОС инициаторов (рис. 3; табл. 2, опыты 1, 12). Конверсия мономера в этих случаях, как и следовало ожидать [8], не превышала 15–30%.

Полимер, полученный под влиянием строго бифункционального инициатора (ДНМС), имеет низкую ММ, по-видимому, вследствие реакции переноса цепи. В то же время полимер, полученный под влиянием НП, имеет высокую ММ, несмотря на низкую степень конверсии. Растворимая часть ПБ (полимеры, полученные в этих условиях содержат, кроме того, от 30 до 50% геля) имеет бимодальное распределение. Первый пик ($\bar{M}_w = 2800$, $\bar{M}_n = 2000$) принадлежит полимеру, образовавшемуся в результате реакций ограничения цепи (перенос или изомеризация активных центров; исходный НП имеет $\bar{M}_w = 2000$, $\bar{M}_n = 1600$). Второй пик, составляющий 80 вес. %, имеет очень высокую ММ ($\bar{M}_w = 350 \cdot 10^3$, $\bar{M}_n = 67 \cdot 10^3$). Еще более высокую ММ имеет полимер, полученный при пониженной температуре, в результате чего конверсия мономера была повышена до 30% (табл. 2, опыт 2).

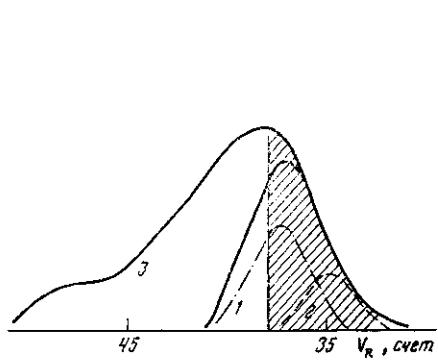


Рис. 4

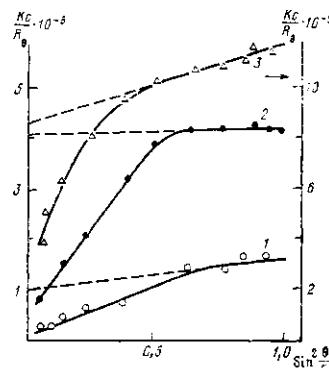


Рис. 5

Рис. 4. ГПХ исходного полимера (опыт 10) (3) и его фракций, отобранных для измерения светорассеяния (1, 2)

Рис. 5. Угловая зависимость светорассеяния полимера, полученного в опыте 10: 1 — фракция 1; 2 — фракция 2; 3 — нефракционированный образец

Такое большое различие в молекулярных параметрах полимеров, полученных под влиянием НП и ДНМС, вероятно, связано как с полифункциональностью НП, так и с наличием реакции переноса цепи на полимер. Влияние этой реакции на ММР наблюдается и для полимеров, полученных под действием ДНМС, однако в случае линейных макромолекул оно не велико. Наличие полифункциональных исходных соединений повышает вероятность неоднократного переноса цепи на одну и ту же макромолекулу и соответственно быстрого появления высокомолекулярного «хвоста», а затем и геля. Возможно, что определенную роль в этом процессе играет перенос цепи на ципериленовые звенья. Перенос на мономер и растворитель приводит к образованию низкомолекулярных фракций.

Образование в исследуемом процессе сильно разветвленных высокомолекулярных полимеров было подтверждено измерением светорассеяния растворов, отобранных из гель-хроматографа фракций образца 10 с конверсией 85% (табл. 2), полученного под влиянием модифицированного НП. С целью получения узких фракций полимера отбор проводили в две стадии. На первой стадии были пятикратно отобраны счеты 32–38 (рис. 4, заштрихованная часть ГПХ). Затем при хроматографировании этого отбора были отобраны две фракции: счеты 32–36 (фракция I) и 38–40 (фракция II) (рис. 4, штриховая кривая). Такая методика отбора в случае линейных полимеров обеспечивает получение сравнительно узких фракций. Однако форма кривых угловой зависимости светорассеяния

$$Kc/R_\theta = f\left(\sin^2 \frac{\theta}{2}\right) \quad (\theta — угол рассеяния, K — оптическая постоянная, c —$$

концентрация, \$R_\theta\$ — приведенная интенсивность рассеяния), представленная на рис. 5 (как для всего образца, так и для отдельных фракций), соответствует случаю чрезвычайно полидисперсных систем, содержащих значительное количество рассеивающих частиц с высокой ММ. Как известно [13], в случае кривых рассеяния, форма которых позволяет определять ординаты, отсекаемые как начальными $\left[\frac{Kc}{R_\theta}\right]_{\theta=0}$, так и асимптотически-

ми $\left[\frac{Kc}{R_\theta}\right]_\infty$ участками кривой, можно характеризовать полидисперсность

$$\text{рассеивающей системы из соотношения } \left[\frac{Kc}{R_\theta}\right]_0 = \frac{1}{M_w} \text{ и } \left[\frac{Kc}{R_\theta}\right]_\infty = \frac{1}{2M_n}.$$

Соответствующие молекулярные характеристики фракций, рассчитанные исходя из данных светорассеяния и ГПХ (по обычной калибровке), представлены в табл. 3.

Таблица 3

Молекулярно-массовые характеристики фракций полимера, полученного в опыте 10 с конверсией 85%, определенные методом светорассеяния и ГПХ

Фракция, №	Счет ГПХ	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_n	\bar{M}_w
		ГПХ	светорассеяние		
1	32–36	$3,54 \cdot 10^5$	$5,22 \cdot 10^5$	$6,0 \cdot 10^5$	$2,0 \cdot 10^7$
2	37–40	$1,70 \cdot 10^5$	$2,44 \cdot 10^5$	$1,3 \cdot 10^5$	$3,0 \cdot 10^6$

Таким образом, из гель-хроматографа одновременно с полимером уменьшенной ММ ($\sim 10^5$) выходят макромолекулы с ММ, достигающей величины 10^7 . Основным разделяющим параметром в процессе ГПХ является размер макромолекул, что очевидно, указывает на сильную разветвленность высокомолекулярных цепей. Кроме того, из представленных данных следует, что ММ, определенная методом ГПХ для высокомолекулярных образцов, исследованных в настоящей работе, может быть сильно занижена.

Из результатов, представленных в табл. 2 следует, что полимеры, полученные под влиянием НП, имеют достаточно высокую ММ. Среднечисленная ММ на ранних стадиях процесса значительно выше расчетной ($M_{расч} : \bar{M}_n \sim 0,15$ при конверсии 6–10%), однако по мере протекания реакции полимеризации эта разница уменьшается ($M_{расч} : \bar{M}_n \sim 0,25–0,5$ при конверсии 40–60% и 0,9–2,1 при 80–100% конверсии мономера), вероятно, вследствие протекания реакции переноса цепи и уменьшения доли разветвленных «живых» цепей. Снижение дозировки инициатора, а следовательно, и уменьшение скорости полимеризации также увеличивает разницу между $M_{расч}$ и \bar{M}_n (табл. 2, опыты 7–11). Полученные полимеры содержат также некоторое количество геля, падающее к концу процесса до 1–3%. Образование геля на ранних стадиях, вероятно связано, как и в случае немодифицированного НП, с реакцией переноса цепи на «живущие» сильно разветвленные макромолекулы, доля которых, как уже отмечалось, к концу процесса уменьшается.

Как среднечисленная, так и средневесовая ММ полимеров, полученных под влиянием НП, в 3–4 раза выше, чем в случае использования ДНМС. Однако если полифункциональность инициатора по какой-либо причине была нарушена, например при несвоевременной модификации инициатора, то различие между этими НОС становится менее контрастным или даже совсем исчезает.

Изменение соотношения Al : Na оказывает влияние на степень конверсии и скорость полимеризации. Как известно [3–5], зависимость скорости полимеризации от соотношения Al : Na носит экстремальный характер с максимумом около 1,0; при величине Al : Na около 2,0 скорость процесса и конверсия мономера падают, а при дальнейшем увеличении данного соотношения полимеризация полностью прекращается. В то же время изменение соотношения Al : Na (в диапазоне 0,6–2,0) не оказывает влияния на ММ полимеров (табл. 2, опыты 3–6), которые при теоретической ММ 75 000 имеют $\bar{M}_w \sim (130–140) \cdot 10^5$, а $\bar{M}_n \sim (55–60) \cdot 10^5$, а также содержат низкомолекулярную фракцию в количестве 3–5%. Снижение соотношения Al : Na до 0,6 и ниже повышает содержание низкомолекулярной фракции до 15–20%, а исключение АОС приводит, кроме того, к резкому снижению степени конверсии мономера (табл. 2).

ЛИТЕРАТУРА

1. Glasse M. // Prog. Polymer Sci. 1983. V. 9. № 1. P. 133.
2. Gehrke K. // Acta Polymerica. 1979. V. 39. № 3. P. 119.
3. Басова Р. В., Нахманович Б. И., Кристалльный Э. В., Арест-Якубович А. А. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 258. № 4. С. 884.
4. Басова Р. В., Нахманович Б. И., Кристалльный Э. В., Арест-Якубович А. А. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 2. С. 357.

5. Нахманович Б. И., Арест-Якубович А. А., Золотарев В. Л., Аносов В. И. // Теоретические вопросы анионной полимеризации. М., 1984. С. 45.
6. Скорняков А. С., Кроль В. А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 9. С. 1875.
7. Казарян Л. А., Кроль В. А., Побольный Ю. Б., Каменев Ю. Г. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 9. С. 78.
8. Аносов В. И., Арест-Якубович А. А., Басова Р. В., Ермакова И. И., Золотарев В. Л., Кристальний Э. В., Кроль В. А., Махортов А. Н., Нахманович Б. И., Соколова А. Д. Пром-сть СК. 1983. № 6. С. 15.
9. Еремина М. А., Эренбург Е. Г., Згонник В. Н., Меленевская Е. Ю., Левенгауз Е. Н., Пальчик Р. И. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 6. С. 1308.
10. Синтетический каучук/Под ред. Гармонова И. В. 2-е изд., перераб. Л., 1982. С. 61.
11. Richards D., Stuart M. // Polymer. 1983. V. 24. № 2. P. 883.
12. Hsieh H. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1976. V. 14. № 2. P. 139.
13. Эскин В. Е. Распространение света растворами полимеров и свойства макромолекул. Л., 1986. С. 81.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
15.VI.1987

**MOLECULAR PARAMETERS OF POLYBUTADIENE PREPARED
IN THE PRESENCE OF POLYFUNCTIONAL SODIUM-PIPERYLENE
INITIATOR**

Skornyakov A. S., Yeremina M. A., Erenburg Ye. G.,
Yermakova I. I., Krol 'V. A.

S u m m a r y

Interaction of piperylene with metallic sodium in the presence of 4,4-dimethyldioxane-1,3 is shown to result in formation of the branched oligomer having the number-average functionality ranged between 1.5 and 12 which can be used as an initiator of polymerization of butadiene. MMD and molecular structure of PB obtained in the presence of sodium-piperylene initiator have been studied. The polymer is characterized by high MM (especially for polymerization without a modifier), wide MMD and essential branching of molecular chains.