

УДК 541(64+127):547.315.2

**ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА
С ДИВИНИЛБЕНЗОЛОМ НА Li-ОРГАНИЧЕСКОМ
ИНИЦИАТОРЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ
ПАРАМЕТРОВ**

Шпаков П. П., Зак. А. В., Лавров В. А., Ермакова И. И.

Методом математического моделирования исследован процесс сополимеризации бутадиена с дивинилбензолом под влиянием Li-органического инициатора в присутствии донора — диметилового эфира диэтилглиоколя. Проанализированы зависимости характеристик многомерного распределения полимерных молекул от основных параметров процесса сополимеризации. Найдены константы скорости некоторых элементарных стадий реакции.

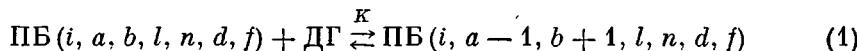
Свойства 1,2-полибутиддиена (ПБ), образующегося в результате реакции сополимеризации бутадиена (БД) с небольшими количествами дивинилбензола (ДВБ) под влиянием Li-органического инициатора в присутствии донора — диглима (ДГ), определяются содержанием 1,2-звеньев, ММР, распределением тетрафункциональных узлов разветвления в полимере. Эти параметры обусловливают пластоэластические свойства материала и определяют условия дегазации и сушки получаемого эластомера.

Известен ряд работ [1, 2], посвященных моделированию процессов анионной полимеризации БД на *n*-бутиллитии, однако в них рассматривается в основном влияние условий полимеризации на ММР полимера.

В настоящей работе предпринята попытка проанализировать характер зависимостей не только ММР, но и распределений линейного ПБ и узлов ветвления в полимере от степени превращения БД, соотношения донор : инициатор и концентраций исходных реагентов. С этой целью была предложена математическая модель процесса, базирующаяся на основных представлениях о механизме реакции сополимеризации [3, 4].

Использовали стандартные реагенты, подвергнутые дополнительной очистке. Компоненты инициатора разбавляли толуолом. Сополимеризацию проводили в терmostатируемом реакторе емкостью 400 см³, снабженном мешалкой. После окончания процесса полимер выделяли осаждением в этиловом спирте, стабилизировали антиоксидантом — нафтамом (концентрация 2, 0,5–1,0 вес.%) и сушата в вакууме при 40°. Степень превращения БД определяли по сухому остатку [5], а конверсию ДВБ рассчитывали по данным ГЖХ (на приборе УХ-2 с пламенно-ионизационным детектором). Содержание двойных связей в боковых цепях, так называемых подвесных двойных связей, т. е. концентрацию ДВБ, вступившего в реакцию только одной двойной связью, рассчитывали по данным УФ-спектроскопии [6], а содержание 1,2-звеньев в полимере — по данным ИК-спектроскопии [5]. ММ и ММР полимеров определяли методом ГПХ на приборе «Уотерс-200».

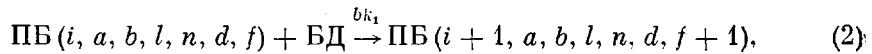
Макромолекулу ПБ будем характеризовать следующими признаками: *i* — количество звеньев БД; *a* — количество активных центров вида *n*-Buli; *b* — количество активных центров вида *n*-Buli·ДГ; *l* — количество линейных цепей; *n* — количество двойных связей в боковых ветвях; *d* — количество тетрафункциональных узлов разветвления; *f* — количество 1,2-звеньев. Предполагается наличие активных центров двух видов — нормального бутиллития (*n*-Buli) и комплекса, образующегося в результате быстрого обратимого взаимодействия *n*-Buli и ДГ с константой равновесия *K* [7, 8]



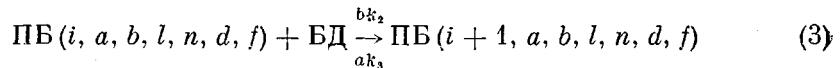
В работе рассматривается сополимеризация БД только с небольшими

количествоами ДВБ (отношение начальных концентраций сомономеров $>10^3$). Поэтому акты присоединения сомономеров к полимерной цепи, последним присоединившимся звеном которой является молекула ДВБ, оказывают незначительное влияние на скорость роста макромолекулы [7]. Рост полимерной молекулы происходит [8] как на центрах a , так и на комплексе b , при этом присоединяющаяся молекула БД находится в деслокализованном состоянии, и только присоединение следующей молекулы приводит к тому, что предыдущая принимает структуру 1,2- или 1,4-звеньев.

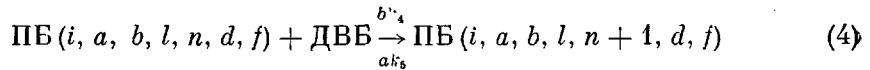
Предполагается, что 1,2-звенья образуются преимущественно на комплексе b



а 1,4-звенья образуются как на комплексе b (с константой скорости k_2), так и на активных центрах типа a (с константой скорости k_3)

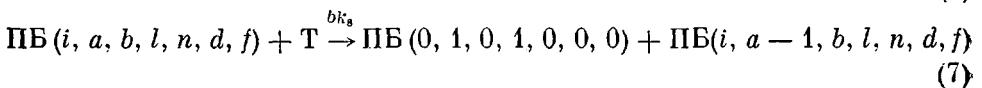
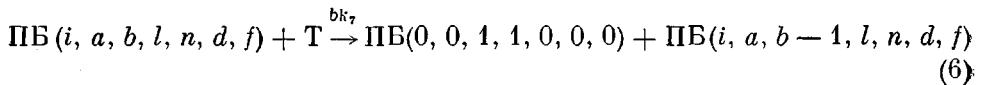
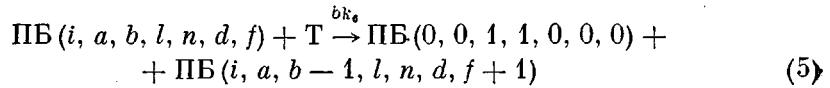


В результате взаимодействия двойной связи молекулы ДВБ с активными центрами обоих видов образуется двойная связь в боковых ветвях [9]



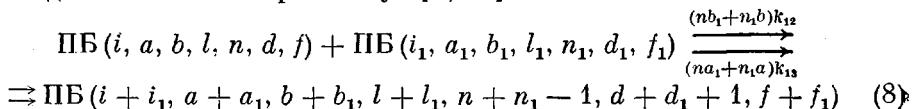
При анионной полимеризации с Li-органическим инициатором ограничение цепи возможно путем переноса активного центра на мономер и растворитель. Здесь рассмотрены оба вида переноса для выяснения их влияния на ММР и другие характеристики образующихся макромолекул.

Передача цепи на растворитель – толуол (Т) протекает по реакциям [3]

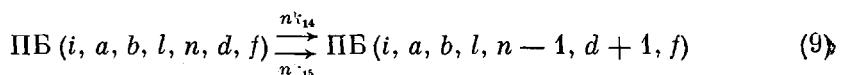


Возникающие в результате переноса на толуол активные центры ($i=0, l=1$) обоих видов отличаются от исходных наличием бензильного радикала. Принято, что они имеют ту же реакционную способность, что и центры на основе *n*-BuLi. Передача цепи на БД происходит аналогично реакциям (5)–(7) с образованием линейных цепей единичной длины ($i=1, l=1$) с константами скорости k_9-k_{11} .

При взаимодействии боковых двойных связей одной макромолекулы с активными центрами другой образуется тетрафункциональный узел, т. е. происходит сшивание макромолекул [9, 10]



Здесь константы скорости отнесены к одному активному центру и одной двойной боковой связи. Учтена также возможность реакции самосшивания, т. е. образование более одного тетрафункционального узла между двумя линейными цепями одной макромолекулы



Поскольку двойные боковые связи взаимодействуют, как правило, с ближайшим активным центром своей макромолекулы, скорость реакций (9) пропорциональна их количеству, т. е. n .

Предполагается, что активные центры типа a и b сохраняют свою относительную активность в элементарных актах роста и переноса молекулярной цепи, поэтому при построении модели было принято, что

$$\frac{k_1 + k_2}{k_3} = \frac{k_6 + k_7}{k_8} = \frac{k_9 + k_{10}}{k_{11}} = \text{const}, \quad (10)$$

а константы скорости самосшивания пропорциональны константам скорости сшивания с коэффициентом ε

$$\frac{k_{14}}{k_{12}} = \frac{k_{15}}{k_{13}} = \varepsilon \quad (11)$$

На основании стехиометрических уравнений (2)–(9) с учетом уравнений (10), (11) для производящей функции многомерного распределения концентраций c_n макромолекул [2]

$$G(x, y, z, v, w, p, q, t) = \sum_0^{\infty} x^i y^a z^b v^l w^n p^d q^f c_n(t), \quad (12)$$

перейдя к новой переменной $u = (Kc_b z + y)/(Kc_b + 1)$, получаем уравнение

$$\begin{aligned} \frac{\partial G}{\partial t} = & \left[c_m(t)(x - 1)k_p(z, y) + c_m(t)x(q - 1)k_h(z, y) + \right. \\ & + c_d(t)(w - 1)k_D(z, y) + k_s(z, y) \left(w \frac{\partial G}{\partial w} - F(t) \right) - \\ & - (\beta c_T + \alpha c_m(t))(k_p(z, y) - k_p) + (k_g c_T + k_f c_m(t))(q - 1) \Big] \frac{\partial G}{\partial u} - \\ & - k_s[R_0 + \varepsilon(w - p)] \frac{\partial G}{\partial w} + (\beta c_T + \alpha c_m(t))v k_p(z, y) R_0, \end{aligned} \quad (13)$$

где зависимости $c_m(t)$, $c_d(t)$, $F(t)$ определяются выражениями

$$c_m(t) = c_m^0 \exp(-k_p R_0 (1 + \alpha)t), \quad c_d(t) = c_d^0 \exp(-k_D R_0 t) \quad (14)$$

и уравнением

$$\frac{dF(t)}{dt} = k_D c_d(t) R_0 - k_s R_0 F(t), \quad F(0) = 0 \quad (15)$$

Здесь c_m^0 , c_d^0 , c_m , c_d , c_T – начальные и текущие концентрации БД, ДВБ и концентрации толуола соответственно; R_0 – начальная концентрация n -Buli, $\alpha = k_{11}/k_3$, $\beta = k_8/k_3$. Брутто-константы скорости роста k_p образования 1,2-звеньев в результате роста k_h , образования боковых связей k_b , сшивания k_s , образования 1,2-звеньев в результате переноса на толуол k_g и на БД k_f зависят от переменных z , y и определяются выражениями типа

$$k_p(z, y) = \frac{Kc_b k_1 + k_2 z + k_3 y}{Kc_b + 1}$$

Продифференцировав уравнение (13) несколько раз последовательно по переменным x , y , z , v , w , p , q и приравняв их к единице, получим выражение для скоростей изменения моментов многомерного распределения c_n по времени [2]. Так, например, для нулевого момента

$$\mu(0) = \sum_0^{\infty} c_n(t) \quad \text{получаем уравнение}$$

$$\frac{d\mu(0)}{dt} = (\alpha c_m(t) + \beta c_T) k_p R_0 - k_s F(t) R_0 \quad (16)$$

В уравнениях (13)–(16) обозначено: $k_p = k_p(1, 1)$, $k_D = k_D(1, 1)$, $k_s =$

$=k_s(1, 1)$, $k_g=k_g(1, 1)$, $k_f=k_f(1, 1)$. Равновесная концентрация ДГ c_B определяется из уравнения

$$c_B^0 = c_B + \frac{Kc_B}{Kc_B + 1} R_0,$$

где c_B^0 — начальная концентрация ДГ. При этом начальные условия для уравнения по моментам нулевого порядка и первого порядка по l равны начальной концентрации всех активных центров, для уравнений по моментам первого порядка по a и b равны $R_0/(Kc_B + 1)$, $Kc_B R_0/(Kc_B + 1)$ соответственно, а уравнения по остальным моментам имеют нулевые начальные условия.

Константы элементарных стадий k_1-k_{15} , а также константу равновесия K находили с учетом принятых допущений минимизацией на ЭВМ суммы квадратов отклонений расчетных и экспериментальных значений. Для этого использовали данные по составу 1,2-звеньев в зависимости от R_0 и соотношения c_B^0/R_0 , кинетические данные по конверсии БД и ДВБ, а также по концентрациям боковых двойных связей и тетрафункциональных узлов при различных значениях входных параметров. Учитывали также среднечисленные ММ и индекс полидисперсности полимера. При этом константы K , k_1-k_3 и коэффициенты α и β , характеризующие реакции переноса, определяли по данным гомополимеризации, так как ДВБ не оказывает заметного влияния не только на скорость роста, но и на скорость передачи цепи. Константы k_4 , k_5 найдены по кривым исчерпания ДВБ во времени при различных соотношениях c_B^0/R_0 . Константы k_{12} , k_{13} и кинетический коэффициент ε определяли по кривым изменения концентрации боковых двойных связей во времени, а также по величинам параметров M_n и γ ПБ при различных условиях проведения эксперимента. Такой раздельный метод поиска позволил повысить точность найденных оценок кинетических параметров.

В результате решения обратной задачи химической кинетики были найдены следующие соотношения кинетических констант. Так, константы скорости реакции присоединения ДВБ в 2–3 раза превосходят константы скорости полимеризации БД на активных центрах обоих типов, что свидетельствует о большей относительной активности ДВБ. При этом скорость полимеризации обоих сомономеров на активных центрах b в ~5 раз выше, чем на центрах a . Найдены коэффициенты, характеризующие реакции переноса активных центров на мономер ($\alpha=0,3 \cdot 10^{-4}$) и на растворитель ($\beta=0,5 \cdot 10^{-5}$). Кинетический коэффициент ε , определяющий долю реакции самосшивки в брутто-реакции образования тетрафункциональных узлов, равен $0,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Получено также, что скорость реакции образования боковых двойных связей в 3–4 раза превосходит скорость реакции спивания. Найденная константа равновесия K реакции (1) равна $0,37 \cdot 10^8$ л/моль.

Примеры сопоставления расчетных и независимых экспериментальных данных, не использованных при оценке кинетических констант, приведены на рис. 1–4. Они характеризуют адекватность полученного математического описания.

Для исследования поведения среднечисленных характеристик многомерного распределения полимерных молекул получим их выражение ко времени t^* полного исчерпания БД, как основного сомономера, формирующего молекулярную цепь. Из уравнения (13) для производящей функции можно получить для среднечисленной ММ

$$M_n^i = \frac{54c_M^0}{\bar{\mu}(0) + \left(\frac{\alpha}{1+\alpha}\right)c_M^0 + \beta c_T k_p R_0 t^*} \quad (17)$$

Для среднечисленных количеств активных центров M_n^m и тетрафункциональных узлов M_n^d выражения по аналогии с выражением (17) могут быть записаны как отношения начальных концентраций R_0 и c_d^0 к нулевому моменту распределения $\bar{\mu}(0)$, т. е. к концентрации макромолекул в системе к моменту времени t^* . Для среднечисленного количества линейных

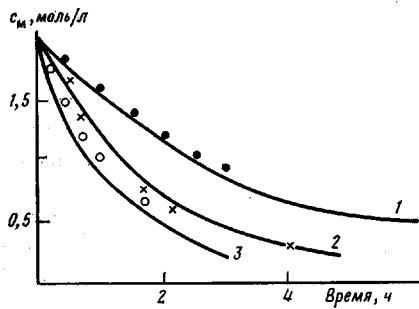


Рис. 1

Рис. 1. Изменение концентрации БД c_m^0 во времени при $c_b^0/R_0=0,05$ (1); 0,1 (2); 0,2 (3); $T=30^\circ$. Здесь и на всех остальных рисунках точки — эксперимент, кривые — расчет. $R_0=1,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $c_m^0=2,0$ моль/л; $c_d^0=1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Рис. 2. Изменение концентрации свободного ДВЕ (1) и боковых двойных связей n (2) во времени при $c_b^0/R_0=0,1$; $R_0=1,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $c_m^0=2,0$ моль/л; $c_d^0=1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л

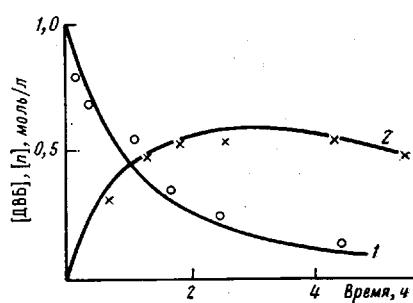


Рис. 2

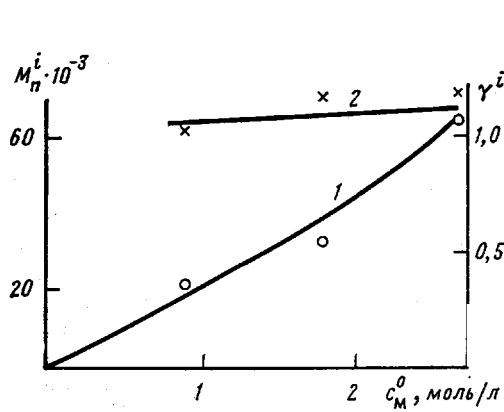


Рис. 3

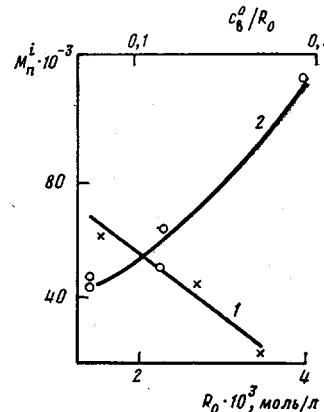


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость M_n^i (1) и γ^i (2) от концентраций c_m^0 при $c_b^0/R_0=0,05$; $R_0=1,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $c_d^0=1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Рис. 4. Зависимость M_n^i от концентрации R_0 (1) и соотношения c_b^0/R_0 (2); $c_m^0=2,0$ моль/л; $c_d^0=1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л

цепей имеем

$$M_n^i = \left(R_0 + \frac{\alpha}{1+\alpha} c_m^0 + \beta c_T k_p R_0 t^* \right) / \mu^*(0),$$

а для распределения 1,2-звеньев в полимере

$$M_n^f = \left(\frac{(k_h + k_f)}{(1+\alpha) k_p} c_m^0 + k_g c_T R_0 t^* \right) / \mu^*(0)$$

Из выражения для среднечисленных характеристик полимера следует, что при увеличении начальной концентрации c_m^0 возрастают концентрация молекул, вследствие чего возрастают M_n^i (рис. 3) и M_n^f и уменьшаются M_n^d , M_n^m и M_n^l . При этом индекс полидисперсности γ^i (рис. 3) и ширина распределения по 1,2-звеньям γ^f практически не изменяются, а ширина распределений по активным центрам γ^m , по линейным цепям γ^l и по тетрафункциональным узлам γ^d увеличиваются.

Расчетами на ЭВМ показано, что при увеличении начальной концентрации n -Buli для постоянного соотношения $c_b^0/R_0=\text{const}$ происходит рост концентрации полимерных молекул $\mu^*(0)$, вследствие чего уменьшаются M_n^i (рис. 4, кривая 1), M_n^f , M_n^l , M_n^d и возрастает среднечисленное количество активных центров в молекуле M_n^m . При этом распределения по

активным центрам и линейным цепям ПБ сужаются, а все остальные распределения расширяются.

Для постоянной концентрации R_0 при увеличении соотношения происходит смещение обратимой реакции (1) в сторону образования комплекса $n\text{-Buli}\cdot\text{ДГ}$ при сохранении общего количества активных центров, что приводит к увеличению M_n^i . В связи с увеличением равновесной концентрации c_v увеличивается брутто-константа роста k_p и уменьшается эффективное время t^* исчерпания БД, что приводит к падению общего количества макромолекул $\mu^*(0)$ и тем самым к росту M_n^i (рис. 4, кривая 2). Используя полученные среднечисленные параметры многомерной функции распределения, можно выразить одну из важнейших характеристик полимера — относительное содержание 1,2-звеньев

$$S_{1,2} = 54M_n^i M_n^d$$

Отсюда можно получить, что $S_{1,2}$ зависит только от начальных концентраций ДГ и активных центров.

Из математического описания следует, что зависимость концентрации макромолекул $\mu(0)$ от степени превращения БД $\eta = (c_m^0 - c_m)/c_m^0$ с учетом соотношения констант элементарных стадий ($k_d \gg k_s$) имеет вид

$$\begin{aligned} \mu(0) = R_0 - \beta \frac{c_t}{1 + \alpha} \ln(1 - \eta) + \frac{\alpha}{1 + \alpha} c_m^0 \eta - \\ - c_d^0 \frac{R_0}{(R_0 + \varepsilon)} \left(1 - (1 - \eta) \frac{k_s(R_0 + \varepsilon)}{(1 + \alpha) k_p R_0} \right) \end{aligned}$$

Величина $\mu(0)$ с ростом степени превращения БД определяется суммарным влиянием переносов которые увеличивают количество макромолекул в системе, и реакцией сшивания макромолекул, уменьшающей их количество. Можно показать, что для найденных значений констант элементарных стадий (при определенных значениях c_v^0 и R_0) отношение начальных концентраций сомономеров c_d^0/c_m^0 является критерием, позволяющим определить вид зависимости $\mu(0)$ от η . Так, при выполнении условия $c_d^0/c_m^0 < \alpha + \beta c_t$ концентрация $\mu(0)$ растет при увеличении η , а при невыполнении — убывает. Среднечисленные характеристики M_n^i , M_n^l , M_n^d , определяющие структуру и свойства полимера, возрастают при увеличении η для любых значений указанного критерия.

В результате моделирования на ЭВМ по полученному математическому описанию для рабочих значений входных параметров процесса сополимеризации показано, что макромолекула ПБ с $M_n^i = (4-13,5) \cdot 10^4$ и количеством 1,2-звеньев $M_n^l = 550-1800$, характеризуется числом линейных цепей ПБ $M_n^d = 1,4-1,6$ и количеством тетрафункциональных узлов $M_n^d = 0,4-0,7$. Рассчитанные характеристики ширины многомерного распределения по общей длине макромолекул, активным центрам, линейному ПБ и содержанию 1,2-звеньев лежат в диапазоне 1,2-1,8. Это свидетельствует о том, что значительная часть макромолекул имеет среднестатистические характеристики. Вместе с тем ширина распределения по тетрафункциональным узлам $M_u^d/M_n^d = 7-9$ свидетельствует о том, что некоторая доля макромолекул вообще не имеет узлов, а часть имеет ≥ 2 таких узлов ветвления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вольфсон С. А., Ениколоян Н. С. Расчеты высокоэффективных полимеризационных процессов. М., 1980. 312 с.
2. Подольский С. Л. Моделирование промышленных процессов полимеризации. М., 1979. 255 с.
3. Шварц М. Анионная полимеризация. М., 1971. 669 с.
4. Fetters L. I., Luston I., Quirk R. P., Vass F., Young R. N. // Advances Polymer Sci. 1984. V. 56. № 1. P. 90.
5. Исакова Н. А., Белова Г. А., Фихтенгольц В. С. Контроль производства синтетического каучука. Л., 1980. С. 113, 201.
6. Дроздов Б. Т., Фихтенгольц В. С., Карелина Р. Н., Федотова Л. Я., Ермакова И. И. // Промышленность СК. 1983. № 2. С. 3.
7. Дроздов Б. Т., Ермакова И. И., Федотова Л. Я., Карелина Р. Н., Кроль В. А. // Ани-

- онная полимеризация: достижения в теории, технологии, практике. М., 1984.
С. 35.
8. Antkowiak T. A., Oberster A. E., Halasa A. F., Tate D. P. // J. Polymer Sci. A-1. 1972. V. 10. № 5. P. 1319.
 9. Young R. N., Fetter L. J. // Polymer Preprints. 1977. V. 18. № 1. P. 692.
 10. Worsfold D. I. // Macromolecules. 1970. V. 3. № 4. P. 514.

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

Поступила в редакцию
20.V 1986

**STUDY OF COPOLYMERIZATION OF BUTADIENE WITH DIVINYL
BENZENE ON ORGANOLITHIUM INITIATOR AND DETERMINATION
OF KINETIC PARAMETERS**

Shpakov P. P., Zak A. V., Lavrov V. A., Yermakova I. I.

S u m m a r y

Copolymerization of butadiene with divinyl benzene on organolithium initiator in the presence of diethylene glycol dimethyl ether has been studied by computer simulation method. The dependences of characteristics of the multidimensional distribution of polymer molecules on the main parameters of copolymerization process were analysed. The rate constants of some elementary stages were found.