

УДК 541(64+24):542.952

**МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ
1,2-ПОЛИБУТАДИЕНА, ПОЛУЧЕННОГО ПОД ВЛИЯНИЕМ
КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ
ТЕТРА- π -АЛЛИЛМОЛИБДЕНА**

Берг А. А., Григорьева В. П., Козлов В. Г., Стrogанов В. С.,
Новикова Е. С., Монаков Ю. Б., Фролов В. М.

Методом ГПХ исследованы молекулярно-массовые характеристики образцов 1,2-полибутадиена, полученного под влиянием катализитических систем на основе тетра- π -аллилмолибдена. Рассчитаны средние ММ и ММР образцов и изучено влияние различных условий полимеризации на ММ полимера.

Полимеризация бутадиена под влиянием катализитических систем на основе тетра- π -аллилмолибдена приводит, как известно [1, 2], к образованию полимера с высоким содержанием (>90%) 1,2-звеньев. Ранее нами изучалась кинетика полимеризации бутадиена под действием тетра- π -аллилмолибдена в сочетании с такими активаторами, как иодистый аллил [3], хлористый водород [4], трифенилхлорметан [5]. Было исследовано взаимодействие компонентов катализатора в отсутствие мономера и показано, что активные центры полимеризации образуются на основе соединения состава $(C_3H_5)_3MoX$ ($X=Cl, I$), получающегося по реакции тетра- π -аллилмолибдена с активаторами (А) [4]. Было обнаружено активирующее действие добавок воды на полимеризацию бутадиена [3, 5].

Интересно изучить ММР получающегося 1,2-полибутадиена (ПБ), а также влияние условий полимеризации на ММ и ММР.

Синтез тетра- π -аллилмолибдена, получение и очистка исходных веществ, мономера и растворителя описаны в работах [4–7]. Полимеризацию бутадиена изучали дилатометрическим методом в толуоле при 30° , $[C_6H_6]=4,0$ моль/л, $[M_0]=8 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $Mo/A=1$. При изучении влияния условий полимеризации на ММР полимера менялся один параметр, все остальные условия оставались постоянными.

Вязкость растворов ПБ измеряли в вискозиметре Уббелоде и определяли методом двойной экстраполяции значений η_{sp}/c и $\ln \eta_{rot}/c$ к нулевой концентрации [8]. При расчетах высоких значений $[\eta]$ ($[\eta]>5$ дл/г) вводили поправки на концевой эффект, кинетическую энергию и градиентную зависимость η [8].

Коэффициент диффузии D_0 определяли на поляризационном диффузометре системы Цветкова [9], применяя для расчетов метод площадей и максимальных ординат [9].

Седиментационные измерения проводили на ультракардиографе МОМ-3170, снабженной оптической системой Филпота – Свенсона, при скорости вращения ротора 50 000 об/мин. Величину S_0 находили экстраполяцией четырех – пяти значений S , полученных из результатов скоростной седиментации, к нулевой концентрации.

Для определения ММ методом ГПХ использовали жидкостной хроматограф марки «Varian-4100», снабженный пятью колонками, заполненными стирогелем фирмы «Waters» с размером пор 350–5 10⁶ Å. Растворитель – хлороформ марки «медицинский», температура анализа $25\pm 1^\circ$, скорость подачи элюента 1 мл/мин. M_w и M_n и отношение M_w/M_n рассчитывали на ЭВМ «Саратов-2» по специально разработанной программе.

Поскольку для расчета ММ по универсальной зависимости Бенуа необходимы значения констант K и α в уравнении Марка – Куна – Хаувинка для ПБ, а имеющиеся в литературе данные [10] приводят к явно завышенному результату, мы определили эти константы экспериментально.

Было проведено фракционирование образцов ПБ методом дробного осаждения из 1%-ных толуольных растворов полимера этанолом с добавкой 1%-ного раствора ионола в качестве стабилизатора. Выход фракций при фракционировании составлял 97,8%, что свидетельствует о надежности результатов. По данным фракционирова-

Таблица 1

Гидродинамические константы D_0 , S_0 , $[\eta]$ и молекулярная масса фракций

Фракция, №	$S_0 \cdot 10^{13}$, с	$D_0 \cdot 10^7$, см ² /с	$[\eta]$, дл/г	$[\eta]$, дл/г		$M_{SD} \cdot 10^{-4}$
	гексан		толуол	хлороформ		
1	28,6	0,98	7,45	9,75	10,50	23,1
2	25,0	1,18	6,30	8,65	9,40	16,8
3	22,2	2,04	3,00	4,20	4,60	8,6
4	21,0	2,22	2,67	3,50	4,05	7,1
5	18,2	2,66	2,19	2,41	3,05	5,4
6	11,8	3,55	1,50	1,97	2,15	2,6
7	10,0	4,58	1,01	1,60	1,55	1,7
8	8,0	6,10	0,87	1,01	1,15	1,0
9	7,1	8,30	0,54	0,71	0,82	0,68
10	6,1	—	0,56	0,64	0,72	—
11	4,7	—	0,42	0,50	0,60	—
12	4,5	13,2	0,34	0,44	0,50	0,27
13	4,1	30,0	0,21	0,31	0,32	0,11
Нефракционированный образец	20,0	—	2,40	3,00	3,10	—

Таблица 2

Молекулярные характеристики ПБ, полученного на катализитической системе $(C_3H_5)_4Mo - C_3H_5I$ при различных отношениях компонентов катализатора

$[C_3H_5I]/[Mo]$, моль/моль	$\bar{M}_w \cdot 10^{-4}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-4}$	\bar{M}_w/\bar{M}_n	$[C_3H_5I]/[Mo]$, моль/моль	$\bar{M}_w \cdot 10^{-4}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-4}$	\bar{M}_w/\bar{M}_n
5	91	49	1,9	10 *	34	14	2,4
5 *	68	30	2,3	20	18	11	1,6
10	87	31	2,4				

* Опыты проводились с добавлением воды при $[H_2O]/[Mo]=1$.

Таблица 3

Молекулярные характеристики ПБ, полученного на катализитической системе $(C_3H_5)_4Mo - HCl$

Продолжительность процесса, мин (конверсия, %)	$[\eta]$, дл/г		$\bar{M}_n \cdot 10^{-4}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-4}$	\bar{M}_w/\bar{M}_n
	толуол	хлороформ			
15 (27)	—	3,7	165	261	1,58
30 (44)	6,0	5,8	182	298	1,63
55 (59)	6,0	6,2	269	389	1,45
80 (67)	7,6	9,8	256	381	1,50

ния были построены интегральная и дифференциальная кривые ММР, проверка правильности построения которых осуществлялась согласно работе [8]. Для полученных фракций были определены гидродинамические константы D_0 , S_0 и $[\eta]$ в гексане, а также $[\eta]$ в толуоле и хлороформе (табл. 1).

$$\text{ММ фракций } M_{SD} \text{ рассчитывали по уравнению Сведберга [11]} M_{SD} = \frac{S_0}{D_0} \frac{RT}{1-\bar{v}\rho_0},$$

где удельный парциальный объем полимера $\bar{v}=1,05$ см³/г, плотность гексана $\rho_0=-0,654$ г/см³. По полученным значениям $[\eta]$, D_0 , S_0 для фракций различной ММ строили двойные логарифмические зависимости (рис. 1, 2). Методом наименьших квадратов были рассчитаны коэффициенты в уравнении Марка – Куна – Хаувинка для ПБ. Гексан: $S_0=6,07 \cdot 10^{-2} \cdot M^{0,43}$; $D_0=4,81 \cdot 10^{-4} \cdot M^{-0,57}$; $[\eta]=8,85 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0,77}$; толуол: $[\eta]=3,20 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,70}$; хлороформ: $[\eta]=2,62 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,72}$. Коэффициент корреляции составлял 0,99.

Используя в качестве стандартов образцы ПС фирмы «Waters» с низкой полидисперсностью ($M_w/M_n < 1,2$), строили универсальную калибровочную зависимость Бенуа в координатах $\lg M \cdot [\eta]$ от V_a . Для перехода к уравнению, связывающему ММ с элюиентным объемом V_a для ПБ, использовали полученное в настоящей работе урав-

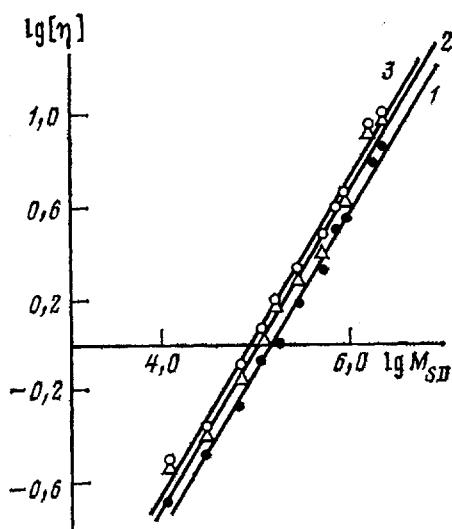


Рис. 1

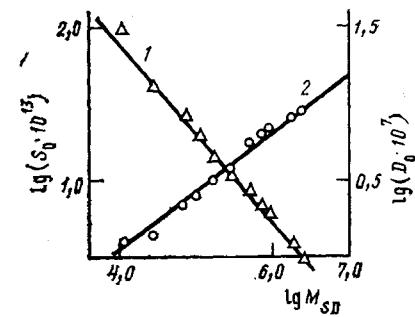


Рис. 2

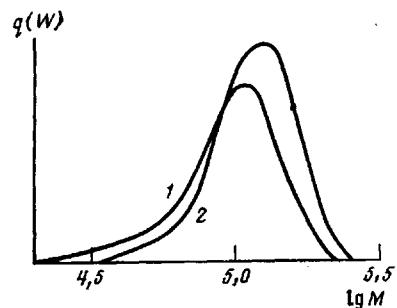


Рис. 3

Рис. 1. Зависимость характеристической вязкости ПБ от ММ в гексане (1), толуоле (2) и в хлороформе (3) при 25°

Рис. 2. Зависимость константы седиментации (1) и коэффициента диффузии (2) при 25° в гексане от молекулярной массы ПБ

Рис. 3. Дифференциальные кривые ММР полимера, полученного на каталитической системе $(C_3H_5)_4Mo - HCl$ при $[HCl] : [Mo] = 1$ (1) и 0,33 (2)

нение $[\eta] = 2,62 \cdot 10^{-4} M^{0,72}$ для хлороформа в качестве растворителя. Калибровочная кривая, являющаяся линейной во всей области проведенной калибровки ($M_{pc} = (5-2600) \cdot 10^3$) для ПБ имеет вид $\lg M_{PB} = 12,29 - 0,55 V_s$.

Молекулярные характеристики ПБ, полученного под влиянием каталитической системы $(C_3H_5)_4Mo - C_3H_5I$, приведены в табл. 2. Из полученных данных следует, что увеличение соотношения $[C_3H_5I]/[Mo]$, а также введение воды приводит к снижению \bar{M}_w и \bar{M}_n .

В табл. 3 представлены молекулярно-массовые характеристики ПБ, полученного под влиянием каталитической системы $(C_3H_5)_4Mo - HCl$. Видно, что с ростом конверсии (продолжительности полимеризации) увеличиваются \bar{M}_w и \bar{M}_n при постоянном отношении \bar{M}_w/\bar{M}_n . Изменение концентрации катализатора почти не влияет на молекулярно-массовые характеристики полимера. На рис. 3 приведены хроматограммы образцов ПБ при различных отношениях $[HCl]/[Mo]$.

Таблица 4

Молекулярные характеристики ПБ, полученного на каталитической системе $(C_3H_5)_4Mo - (C_6H_5)_3CCl$

Условия полимеризации		$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	\bar{M}_w/\bar{M}_n	$\bar{M}_\eta \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_z \cdot 10^{-3}$
продолжительность процесса, мин	$[H_2O]/[Mo]$					
5	Без воды	977	387	2,5	914	2045
10	»	1036	374	2,8	966	2233
20	»	842	234	3,6	769	2052
10	0,4	569	165	3,5	—	—
10	0,5	475	157	3,1	434	1190

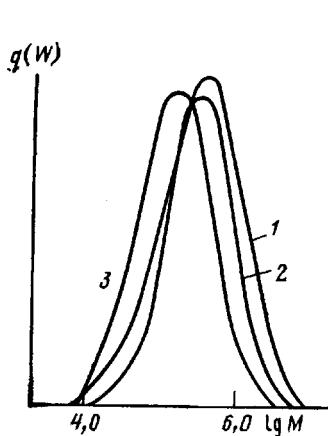


Рис. 4

Рис. 4. Дифференциальные кривые ММР ПБ, полученного на катализитической системе $(C_3H_5)_4Mo - HBr$ при 20 (1), 30 (2) и 50° (3)

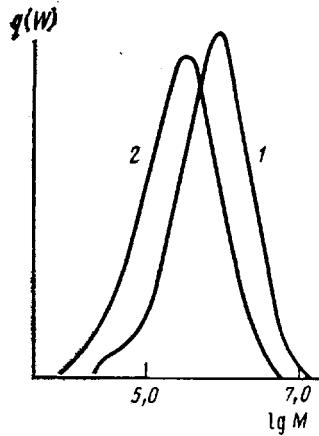


Рис. 5

Рис. 5. Дифференциальные кривые ММР ПБ, полученного на катализитической системе $(C_3H_5)_4Mo - (C_6H_5)_3CCl$ в отсутствие (1) и в присутствии воды (2)

Влияние температуры полимеризации на молекулярные характеристики продукта было изучено на примере катализитической системы $(C_3H_5)_4Mo - HBr$ (рис. 4). С повышением температуры уменьшаются M_w и M_n , ширина распределения остается без изменений.

Молекулярно-массовые характеристики ПБ, полученного на катализитической системе $(C_3H_5)_4Mo - (C_6H_5)_3CCl$ при различных условиях, приведены в табл. 4, из которой следует, что продолжительность взаимодействия между компонентами катализатора мало влияет на молекулярные параметры получающегося полимера, как и на скорость полимеризации [5]. На рис. 5 представлены типичные дифференциальные кривые ММР полимера, полученного под влиянием указанной системы в отсутствие воды и в присутствии добавок воды. В первом случае на кривой ММР в низкомолекулярной области наблюдается максимум, который исчезает при добавлении воды. Из данных табл. 4 также следует, что введение небольших количеств воды ($[H_2O]/[Mo] \leq 0,5$) приводит к заметному уменьшению M_w и M_n .

На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что все катализитические системы приводят к образованию высокомолекулярного полимера (M_w от $\sim 4 \cdot 10^5$ до $1 \cdot 10^6$) за исключением того случая, когда в качестве активатора используется иодистый аллил ($M_w = 8,7 \cdot 10^3$), что объясняется протеканием в системе реакции передачи цепи на иодистый аллил, как это было показано ранее [2]. Образующийся полимер характеризуется унимодальным распределением, ширина которого колеблется в пределах от 1,6 до 3,6. ММ полимера значительно зависит от концентрации активатора, температуры, а также от присутствия небольших добавок воды; ширина распределения при этом существенно не меняется.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тер-Минасян Р. И., Паренаго О. П., Фролов В. М., Долгоплоск Б. А. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 214. № 4. С. 824.
2. Тер-Минасян Р. И., Паренаго О. П., Чиркова В. Ф., Фролов В. М. // Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. № 4. С. 935.
3. Новикова Е. С., Строганов В. С., Фролов В. М. // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. № 6. С. 1480.
4. Строганов В. С., Новикова Е. С., Фролов В. М. // Кинетика и катализ. 1982. Т. 23. № 4. С. 995.
5. Строганов В. С., Новикова Е. С., Фролов В. М. // Кинетика и катализ. 1984. Т. 25. № 2. С. 487.
6. Oberkirch W. Über π -Allylverbindungen von Chrom, Molybdän und Wolfram und der Eigenschaften als Katalyzatoren für die Polymerisation von Äthylen und Butadien. Diss. Aachen, 1963.

7. *Candlin J. P., Thomas H.* Supported Organometallic Catalysts in Homogeneous Catalysis. Washington, 1974. P. 212.
8. *Рафиков С. Р., Будгов В. П., Монаков Ю. Б.* Введение в физикохимию растворов полимеров. М., 1978.
9. *Цвегков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я.* Структура макромолекул в растворах. М., 1964.
10. *Anderson J. N., Barsan M. L., Adams H. E.* // Rubber Chem. and Technol. 1972. V. 45. P. 1270.
11. *Svedberg T., Pedersen K.* The Ultracentrifuge. N. Y., 1940.

Институт химии Башкирского филиала
АН СССР

Поступила в редакцию
20.X 1986

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

**MOLECULAR MASS DISTRIBUTION OF 1,2-POLYBUTADIENE
SYNTHESIZED ON CATALYTIC SYSTEMS ON THE BASIS
OF TETRA- π -ALLYL MOLYBDENUM**

Berg A. A., Grigor'eva V. P., Kozlov V. G., Stroganov V. S.,
Novikova Ye. S., Monakov Yu. B., Frolov V. M.

S u m m a r y

Molecular mass characteristics of 1,2-polybutadiene samples synthesized on catalytic systems on the basis of tetra- π -allyl molybdenum have been studied by GPC method. The average MM and MMD of samples were calculated and the effect of various conditions of polymerization on MM of the polymer was studied.