

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXX

1988

№ 8

УДК 541.64:547.315.2

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БУТАДИЕНА В ПРИСУТСТВИИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАТРИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Свиркин Ю. Я., Подольный Ю. Б., Рабовская Р. В.,
Кроль В. А., Рыжова В. Н., Каменев Ю. Г.

Изучено влияние модифицирующих добавок к натрийорганическому инициатору на процесс полимеризации бутадиена и на молекулярные параметры полимеров. Предложена схема взаимодействия натрийорганических соединений с модифицирующими добавками.

В последние годы все больший интерес в анионной полимеризации сопряженных диенов вызывает применение модифицированных инициаторов на основе натрийорганических соединений (НОС). В качестве модифицирующей добавки к НОС используют алюминийорганические соединения (АОС) [1] и алкоголяты щелочных металлов [2, 3]. Модифицированные НОС в значительной мере подавляют реакции ограничения роста полимерных цепей, что позволяет их рассматривать в качестве возможных аналогов литийорганических инициаторов в процессе получения высокомолекулярного 1,2-полибутадиена [1, 2].

В настоящей работе исследовали полимеризацию бутадиена в среде толуола под влиянием инициаторов на основе динатрий- α -метилстирольного олигомера (ДНМС) в сочетании с алкоголятами лития, калия, алюминия и алюминийорганическими соединениями.

Методы синтеза ДНМС в среде 4,4-диметилдиоксана-1,3 (ДМД) и изопропилата лития (ИПЛ), а также описание проведения полимеризации бутадиена и определение молекулярных параметров полимеров приведены в работе [4]. Трет-бутилат калия (ТБК) получали по известной методике взаимодействием калия с трет-бутиловым спиртом [5]. Изопропилат алюминия (ИПА) получали взаимодействием алюминия с изопропиловым спиртом по методике [6].

Влияние природы модификатора, добавляемого к ДНМС, на полимеризацию бутадиена в толуоле ([ДМД]:[Na]=18–25 (мол. %), 10°)

| Опыт, № | Модификатор | [Модификатор], [ДНМС] мол. % | [ДНМС] · 10 ³ моль/л | [M] | Продолжительность, мин | Выход полимера, % | Микроструктура, мол. % | | $M_{\text{расч}} \cdot 10^{-8}$ | $M_n \cdot 10^{-8}$ | $M_w \cdot 10^{-8}$ | $\frac{M_w}{M_n}$ |
|---------|-------------|------------------------------------|------------------------------------|------|---------------------------|-------------------|------------------------|-----------|---------------------------------|---------------------|---------------------|-------------------|
| | | | | | | | 1,2 | 1,4-транс | | | | |
| 1 | — | — | 9,60 | 1,53 | 120 | 27,8 | 78 | 10 | 2,40 | 0,58 | 0,86 | 1,5 |
| 2 | ТБК | 1 | 1,21 | 1,57 | 180 | 97,0 | 48 | 27 | 68,7 | 9,30 | 26,2 | 2,8 |
| 3 | АОС * | 1,4 | 1,73 | 2,22 | 360 | 43,0 | 72 | 11 | 29,8 | 4,30 | 10,6 | 2,5 |
| 4** | АОС | 1,4 | 1,74 | 2,22 | 180 | 93,9 | 73 | 11 | 64,6 | 8,80 | 30,8 | 3,5 |
| 5 | ИПА | 2 | 1,74 | 1,54 | 350 | 75,5 | 72 | 9 | 36,0 | 26,1 | 34,4 | 1,3 |
| 6 | ИПЛ | 2,4 | 1,70 | 1,57 | 180 | 100 | 73 | 8 | 50,0 | 27,7 | 44,8 | 1,6 |
| 7 | ИПЛ | 25,6 | 1,67 | 1,52 | 300 | 94,1 | 75 | 8 | 46,2 | 62,7 | 81,3 | 1,3 |
| 8 | ИПЛ | 52,8 | 1,60 | 1,46 | 240 | 19,3 | 72 | 8 | 9,50 | 11,7 | 17,2 | 1,5 |

* Смесь триизобутилалюминия и дизизобутилалюминийгидрида в эквимольном отношении.
** Температура полимеризации 30°.

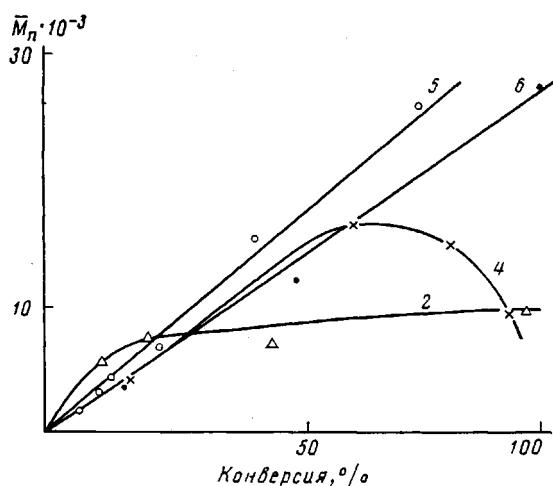


Рис. 1. Зависимость \bar{M}_n полибутадиенов, полученных под влиянием различных инициирующих систем, от конверсии. Номера кривых соответствуют номерам опытов таблицы

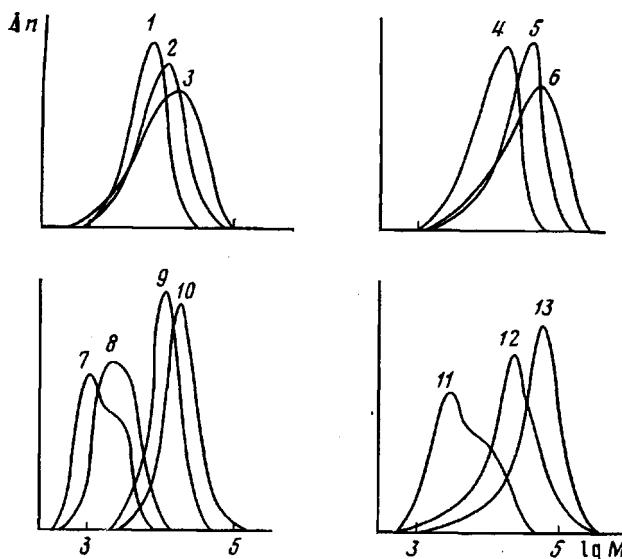


Рис. 2. Гель-хроматограммы полибутадиенов, полученных в условиях опытов 2 (1-3), 4 (4-6), 5 (7-10) и 6 (11-13) при конверсиях 11,9 (1); 21,2 (2); 97,0 (3); 14,5 (4); 40,5 (5); 93,9 (6); 6,4 (7); 13,3 (8); 41,7 (9); 75,5 (10); 15,7 (11); 50,7 (12) и 100% (13)

В таблице приведены характеристики полимеров, полученных при использовании инициирующих систем, включающих указанные модификаторы. Полимеризация бутадиена под воздействием ДНМС приводит к получению низкомолекулярного полимера с выходом не более 30%, что, как было установлено, является следствием обрыва цепи на ДМД [7]. Применение ДНМС с модифицирующими добавками позволяет во всех случаях существенно повысить выход полимера, его \bar{M}_n и \bar{M}_w (таблица). Микроструктура полимеров, получаемых под воздействием одного ДНМС и ДНМС в сочетании с модифицирующими добавками, приблизительно одинакова: содержание 1,2-звеньев составляет 72–78, а 1,4-транс-звеньев 8–11 мол.%. Исключение составляет микроструктура полимера, полученного в присутствии инициатора ДНМС – ТБК: содержание 1,2-звеньев 48, а 1,4-транс-звеньев – 27 мол. %.

Полимеры, полученные в присутствии инициаторов ДНМС – ИПА, ДНМС – ИПЛ, имеют \bar{M}_n , наиболее близкие к расчетным (значения рас-

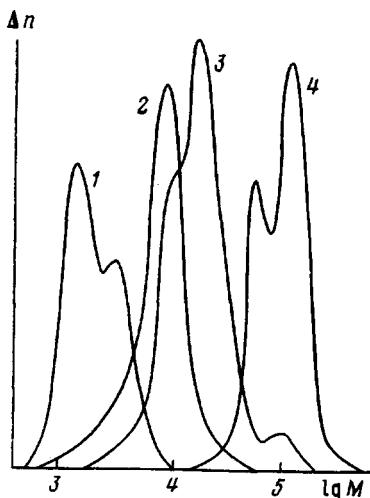


Рис. 3

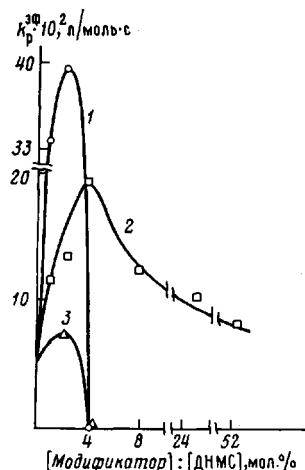


Рис. 4

Рис. 3. Гель-хроматограммы полибутадиена, полученного в присутствии инициатора ДНМС – ИПЛ при мольном отношении [ИПЛ] : [ДНМС] = 25,6 (таблица, опыт 7), соответствующие конверсиям 4,6 (1); 14,6 (2); 24,2 (3); 94,1% (4)

Рис. 4. Зависимость k_p^{eff} при 10° от соотношения компонентов инициирующей системы, содержащей в качестве модификаторов ТБК (1), ИПЛ (2) и ИПА (3)

четных ММ найдены по формуле $M_{\text{расч}} = [\text{мономер}] : [\text{инициатор}], \text{ мол. \%}$, и наименьшие значения индексов полидисперсности, при этом \bar{M}_n линейно возрастает с ростом конверсии (рис. 1). В случае добавления ТБК или АОС к ДНМС образуются полимеры, имеющие \bar{M}_n и \bar{M}_w значительно ниже расчетных с более широким ММР (таблица). При этом в присутствии АОС зависимость \bar{M}_n от конверсии имеет экстремальный характер, а при использовании ТБК, начиная с конверсии 20%, \bar{M}_n не изменяется. Таким образом, по способности подавлять реакции ограничения роста полимерных цепей инициаторы располагаются в ряд ДНМС – ИПЛ \geq ДНМС – ИПА $>$ ДНМС – АОС $>$ ДНМС – ТБК $>$ ДНМС.

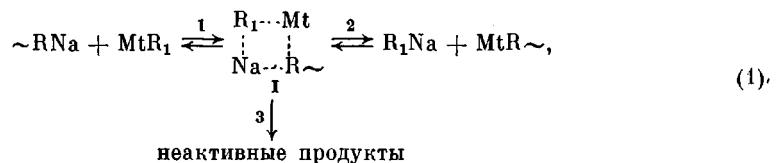
Ранее [2] был обнаружен бимодальный характер ММР полимеров, полученных под влиянием инициирующей системы ДНМС – ИПЛ, и на основании этого сделан вывод о бицентровом механизме процесса. При дальнейшем изучении процесса было установлено, что характер ММР существенно зависит от природы модификатора. Если при использовании инициаторов ДНМС – ИПЛ и ДНМС – ИПА бимодальный характер ММР полимеров на начальных стадиях процесса с ростом конверсии становится унимодальным, то в присутствии ДНМС – АОС и ДНМС – ТБК ММР полимеров на всех стадиях процесса близко к унимодальному (рис. 2). Характер ММР также зависит от отношения [модификатор] : [ДНМС]. При применении инициатора ДНМС – ИПЛ с мольным отношением [ИПЛ] : [ДНМС] = 25,6 бимодальное распределение полимера на начальных стадиях переходит в унимодальное, а затем в тримодальное (рис. 3), что свидетельствует о полицентровом характере процесса полимеризации.

На рис. 4 представлена зависимость эффективной константы скорости роста k_p^{eff} , определенной на ранних стадиях процесса, от количества и типа добавляемого к ДНМС модификатора. Во всех случаях наблюдается экстремальный характер изменения k_p^{eff} . При применении АОС, как было показано в работе [1], максимум скорости достигается при мольных отношениях [АОС] : [ДНМС] от 1 до 3 в зависимости от типа АОС. При увеличении указанного отношения до 4 инициирующая система дезактивируется. Аналогичным образом k_p^{eff} изменяется при добавлении ТБК или ИПА. Максимальная активность наблюдается при мольных отношениях

[ТБК]:[ДНМС]=2 и [ИПА]:[ДНМС]=2, а при увеличении указанных отношений до 4 инициирующие системыdezактивируются.

Ранее было показано, что в интервале мольных отношений [ИПЛ]:[ДНМС]=0–8 максимум скорости достигается при отношении [ИПЛ]:[ДНМС]=4 [8]. При дальнейшем изучении процесса нами было обнаружено, что последующее увеличение количества добавляемого ИПЛ приводит к некоторому уменьшению $k_p^{\text{акт}}$ и при мольном отношении [ИПЛ]:[ДНМС]=52,8 полимеризация обрывается (конверсия ~20%). Экстремальная зависимость $k_p^{\text{акт}}$ от отношения [модификатор]:[ДНМС] позволяет сделать вывод о существовании активных центров, которые при избытке модификатора превращаются в неактивные продукты. При этом $k_p^{\text{акт}}$ для оптимального отношения [модификатор]:[ДНМС] меняется в ряду ДНМС < ДНМС – ИПА < ДНМС – ИПЛ < ДНМС – ТБК.

При изучении многочисленных металлалкилалкоцидных систем обсуждается вопрос о том, происходит ли в них обмен металлами [9] или образуется биметаллический комплекс [10]. Учитывая данные о поликентровом механизме процесса и об экстремальной зависимости $k_p^{\text{акт}}$ от отношения [модификатор]:[НОС], взаимодействие НОС с модификаторами можно представить следующим образом:



где RNa=НОС; Mt=K, Li, Al; R₁=O-изо-C₃H₇, O-трет-C₄H₉, изо-C₄H₉; I – комплексно-связанное НОС.

В зависимости от природы и количества модификатора приведенное выше равновесие может быть смешено либо в сторону образования комплекса I, либо продуктов обмена (R₁Na, MtR~), либо неактивных продуктов. Комплексная природа активных центров при полимеризации бутадиена под воздействием инициирующих систем ДНМС – АОС и ДНМС – ИПЛ доказана в работах [1, 4].

По всей видимости, такую же комплексную природу имеют активные центры системы ДНМС – ИПА. Бицентровый механизм процесса полимеризации бутадиена в случае инициаторов ДНМС – ИПА и ДНМС – ИПЛ связан, по-видимому, с одновременным присутствием в системе свободного и комплексно-связанного НОС. Изменения ММР полимеров по ходу процесса обусловлены, вероятно, постепенным установлением равновесия по реакции (1), которое смешено в направлении образования комплекса I. Можно предположить, что в процессе полимеризации под влиянием ДНМС – АОС или ДНМС – ТБК это равновесие устанавливается быстрее, чем под влиянием ДНМС – ИПЛ или ДНМС – ИПА. Этим объясняется отсутствие выраженного бимодального характера ММР полимеров, получаемых в присутствии первых двух инициаторов. Более слабое подавление реакций ограничения роста полимерной цепи под влиянием инициатора ДНМС – АОС по сравнению с инициаторами ДНМС – ИПЛ, ДНМС – ИПА связано, по-видимому, с меньшей устойчивостью комплекса I и вследствие этого с большей долей свободного НОС в первом случае. Поликентровая природа процесса при избытке ИПЛ определяется, вероятно, существованием свободного НОС и его комплексов с различным числом молекул ИПЛ.

Равновесие (1) в случае ДНМС – ТБК смешено в сторону образования продуктов обмена с решающей ролью калиевого активного центра, что подтверждается микроструктурой полученного полимера (таблица). В пользу такого предположения свидетельствует и наибольшее значение $k_p^{\text{акт}}$ (рис. 4), которое, как известно, увеличивается в ряду Li < Na < K [11], а также наибольшая активность ДНМС – ТБК в реакциях переноса полимерной цепи, характерная для калиевых активных центров [12].

Таким образом, меняя тип модификатора, добавляемого к НОС, можно регулировать молекулярные параметры полибутадиена, а применение в качестве модификаторов НОС соединений типа ИПЛ и ИПА приближает процесс полимеризации к безобразивному.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Нахманович Б. И., Арест-Якубович А. А., Золотарев В. Л., Махортов А. Н.* // Теоретические вопросы анионной полимеризации. М., 1984. С. 45.
2. *Казарян Л. А., Кроль В. А., Подольский Ю. Б., Каменев Ю. Г.* // Теоретические вопросы анионной полимеризации. М., 1984. С. 78.
3. *Скорняков А. С., Кроль В. А.* // Теоретические вопросы анионной полимеризации. М., 1984. С. 88.
4. *Казарян Л. А., Кроль В. А., Либерман И. Г., Подольский Ю. Б., Каменев Ю. Г., Рыжова В. Н.* // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 4. С. 702.
5. *Физер Л., Физер М.* Реагенты для органического синтеза. Т. 2. М., 1970. С. 282.
6. Уайлдс А. Л. Органические реакции. Сб. 2. М., 1950. С. 194.
7. *Басова Р. В., Нахманович Б. И., Кристальный Э. В., Арест-Якубович А. А.* // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 2. С. 357.
8. *Казарян Л. А., Кроль В. А., Либерман И. Г., Подольский Ю. Б., Гребенщиков Г. В., Свиркин Ю. Я.* // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 9. С. 1947.
9. *Lochmann L., Lim D.* // J. Organomet. Chem. 1971. V. 28. № 2. P. 153.
10. *Hsieh H. L., Wofford C. J.* // J. Polymer Sci. A-1. 1969. V. 7. № 2. P. 449.
11. *Арест-Якубович А. А., Медведев С. С.* // Докл. АН СССР. 1964. Т. 159. № 5. С. 1066.
12. *Басова Р. В., Рогожкина Е. Д., Нахманович Б. И., Кристальный Э. В., Изюминников А. Л., Сиднева В. В., Арест-Якубович А. А.* // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 8. С. 614.

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

Поступила в редакцию
10.III.1987

POLYMERIZATION OF BUTADIENE IN THE PRESENCE OF MODIFIED ORGANOSODIUM COMPOUNDS

Svirkin Yu. Ya., Podol'nyi Yu. B., Rabovskaya R. V., Krol'V. A.,
Ryzhova V. N., Kamenev Yu. G.

S u m m a r y

The effect of modifying additives to organosodium initiator on polymerization of butadiene and molecular parameters of polymers has been studied. The scheme of interaction of organosodium compounds with modifying additives is proposed.