

УДК 541.64:547.315.3

Ю. Б. Подольный, Ю. Я. Свиркин, В. А. Кроль, В. Н. Рыжова,  
Ю. Г. Каменев, Р. Н. Карелина, И. Г. Либерман

## ДВУСТАДИЙНЫЙ МЕХАНИЗМ ПЕРЕНОСА ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ В АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА

Изучен процесс переноса полимерной цепи при полимеризации бутадиена в толуоле под влиянием инициаторов на основе натрийорганических соединений. Процесс переноса состоит из двух последовательных реакций: образования нового соединения щелочного металла и реакции этого соединения с мономером. Показаны пути наиболее полного подавления реакций ограничению роста полимерных цепей при анионной полимеризации бутадиена под влиянием натрийорганических соединений.

Процесс анионной полимеризации бутадиена (ДВ) под влиянием натрийорганических соединений (НОС) сопровождается, как правило, энергичным протеканием реакций ограничения роста полимерных цепей. Так, углеводороды, обладающие протонодонорной способностью (толуол,  $\alpha$ -олефины и др.), участвуют в реакциях переноса, приводя к получению полимеров с ММ заметно ниже расчетной [1, 2]. Электронодонорные соединения, в присутствии которых обычно синтезируют гомогенные НОС, например ТГФ [3], 4,4-диметилдиоксан-1,3 (ДМД), в зависимости от своей природы не только ускоряют реакцию переноса полимерной цепи, но и принимают участие в реакциях обрыва, особенно активно протекающих в присутствии ДМД [4].

Ранее было показано, что продукты взаимодействия НОС с алкоголями лития, алюминия [5], а также с алюминийорганическими соединениями [6, 7], используемые в качестве инициаторов полимеризации ДВ, позволяют существенно подавить реакции ограничения роста полимерных цепей, но не устранить их полностью. Было установлено, что при анионной полимеризации ДВ под влиянием инициаторов на основе НОС протекание реакций ограничения роста полимерных цепей зависит не только от концентрации растворителя толуола, но и от концентрации мономера [8]. Интересно было выяснить, каким образом ДВ может участвовать в реакциях переноса полимерных цепей и каковы пути более глубокого подавления этих реакций при применении инициаторов на основе НОС.

Описание синтеза динатрий- $\alpha$ -метилстирольного олигомера (ДНМС) в среде ДМД, модифицирующих добавок – изопропилата лития (ИПЛ), изопропитата алюминия (ИПА), а также описание проведения полимеризации ДВ под влиянием инициаторов ДНМС – алюминийорганическое соединение (АОС)<sup>1</sup>, ДНМС – ИПА, ДНМС – ИПЛ и определение ММ полимеров приведены в работе [5]. Хромато-масс-спектрометрический анализ<sup>2</sup> дезактивированного раствора полимера в толуоле был проведен на приборе LKB-2094. Энергия ионизации 70 эВ. Разделение продуктов проводили на хроматографической колонке (1,8 м×2 мм), заполненной твердой фазой, хромосорбом W, с нанесенной на нее жидкой фазой, SE-30 (2%). Температуру колонки изменяли по программе от 50 до 200° со скоростью 5 град/мин.

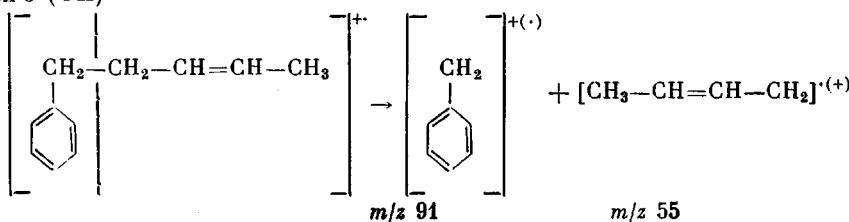
В результате полимеризации ДВ в растворе толуола под влиянием ДНМС помимо полимера образуется низкомолекулярное соединение, которое было обнаружено при хромато-масс-спектрометрическом анализе раствора дезактивированного полимера. Идентичность масс-спектров при четырехкратном их снятии в течение време-

<sup>1</sup> В качестве АОС использовали эквимольную смесь триизобутилалюминия с динизобутилалюминийгидридом.

<sup>2</sup> Авторы благодарят И. Г. Зенкевича за съемку масс-спектров и за их обсуждение.

ни выхода обнаруженного соединения позволяют сделать вывод о том, что это индивидуальное соединение, а не смесь нескольких веществ. Обнаруженное соединение имеет следующий масс-спектр:  $m/z$  (относительная интенсивность, %) 147 (2), 146 (16) M, 131 (3), 117 (3), 115 (2), 104 (4), 92 (12), 91 (100), 89 (2), 77 (2), 65 (10), 55 (10), 51 (3), 41 (3), 39 (6), 29 (4), 27 (3).

Масса молекулярного иона, равная 146, и большая интенсивность осколков с массами 91 и 55 позволяет идентифицировать обнаруженное соединение как 1-фенилпентен-3 (ФП)



ФП образуется в результате присоединения ДВ к бензилнатрию, а последний – при переносе полимерной цепи на толуол. Образование одного индивидуального соединения (ФП) в растворе полимера свидетельствует в пользу того, что основной реакцией передачи цепи является передача на толуол.

Наличие ФП было также установлено при применении инициаторов ДНМС – АОС и ДНМС – ИПА. В присутствии инициатора ДНМС – ИПЛ ФП не был обнаружен.

Кинетические кривые образования ФП в процессе полимеризации под влиянием различных инициаторов на основе ДНМС представлены на рис. 1. Видно непрерывное увеличение концентрации ФП с ростом конверсии в присутствии всех исследуемых инициаторов. Количество образовавшегося ФП в зависимости от природы инициатора уменьшается в ряду ДНМС > ДНМС – АОС > ДНМС – ИПА > ДНМС – ИПЛ, который соответствует способности этих инициаторов подавлять реакции ограничения роста полимерных цепей [5].

Ранее методом радиометрии [9] на примере полимеризации ДВ под влиянием инициатора ДНМС – ИПЛ было показано, что количество бензилнатрия сначала возрастает и при конверсии 15–30% достигает максимальной величины 3–6% от концентрации инициатора, а к концу процесса уменьшается до 1–2%.

Характер кинетических кривых расхода бензилнатрия и образования ФП позволяет рассматривать процесс переноса как двустадийный. Первая стадия – реакция металлирования толуола с образованием бензилнатрия и «мертвого» полимера



Вторая стадия – реакция реиницирования, т. е. взаимодействия бензилнатрия с бутадиеном



Образующееся натриевое производное ФП (ФПНа) является инициатором роста цепи



В результате хромато-масс-спектрометрического анализа находили сумму активного ФПНа, скорость образования которого определяется уравнением

$$\frac{d[\Phi\text{PNa}]}{dt} = k_2[\text{BNa}][\text{C}_4\text{H}_6] - k_1[\Phi\text{PNa}][\text{T}] - k_3[\Phi\text{PNa}][\text{C}_4\text{H}_6] \quad (4)$$

и ФП, полученного взаимодействием ФПНа с толуолом по реакции (1) со скоростью

$$\frac{d[\Phi\text{P}]}{dt} = k_1[\Phi\text{PNa}][\text{T}] \quad (5)$$

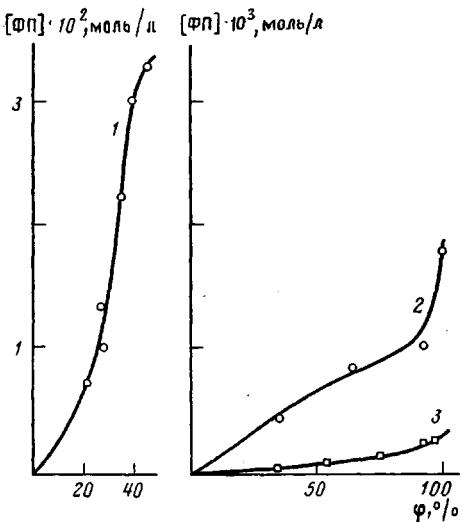


Рис. 1

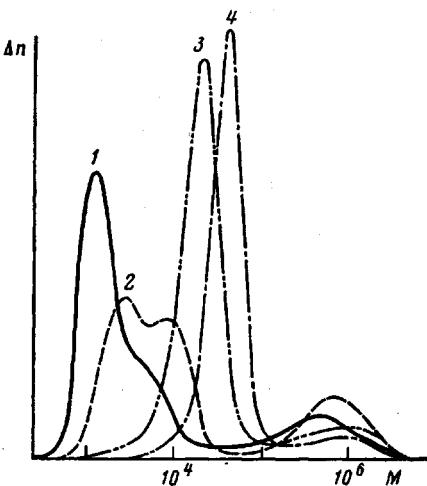


Рис. 3

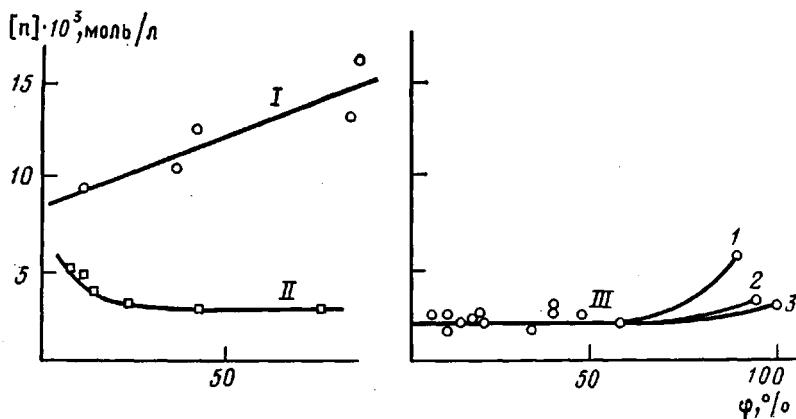


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость концентрации ФП от степени конверсии  $\phi$  при полимеризации бутадиена в толуоле при  $30^\circ$  под влиянием различных НОС: 1 – [ДНМС] =  $8,5 \cdot 10^{-3}$ , [ДВ] = 1,5 моль/л; 2 – [ДНМС – АОС] =  $3,38 \cdot 10^{-3}$  моль/л, [АОС]:[ДНМС] = 1,4 моль/моль, [ДВ] = 2,00 моль/л; 3 – [ДНМС – ИПА] =  $3,38 \cdot 10^{-3}$  моль/л, [ИПА]:[ДНМС] = 2 моль/моль, [ДВ] = 1,5 моль/л

Рис. 2. Изменение количества полимерных цепей  $[n]$  при полимеризации ДВ в толуоле при  $10^\circ$ ; [НОС] =  $1,7 \cdot 10^{-3}$  моль/л. I: ДНМС – АОС, [ДВ] = 2,2 моль/л; II: ДНМС – ИПА, [ДВ] = 1,6 моль/л; III: ДНМС – ИПЛ, [ДВ] = 4,2 (1); 2,8 (2) и 1,6 моль/л (3)

Рис. 3. Гель-хроматограммы ПБ, полученного при  $10^\circ$  под влиянием инициатора ДНМС – ИПА ([ДНМС – ИПА] =  $3,4 \cdot 10^{-3}$ , [ДВ] = 1,6 моль/л) с ростом конверсии  $\phi = 12$  (1), 21 (2), 50 (3) и 97% (4)

Таким образом, скорость изменения суммарного количества ФП, которое определяли в результате хромато-масс-спектрометрического анализа, составит

$$\frac{d[\Phi P Na]}{dt} + \frac{d[\Phi P]}{dt} = k_2[B Na][C_4H_6] - k_3[\Phi P Na][C_4H_6] \quad (6)$$

Двустадийный механизм переноса цепи предполагался в работах [10, 11], при этом нет единого мнения относительно скорости реакции реинициализации.

Накопление суммарного количества ФП (рис. 1) в ходе полимеризации под влиянием НОС свидетельствует о том, что скорость реакции реинициализации, с одной стороны, больше скорости реакции металлизации

толуола, а с другой – выше скорости присоединения ДВ к ФПНа (скорость роста цепи).

Таким образом, процесс переноса полимерной цепи зависит не только от концентрации агента переноса (толуола), но и от концентрации мономера (ДВ). В зависимости от типа инициатора, концентрации ДВ и толуола определяющую роль в процессе переноса может иметь либо первая, либо вторая реакция.

Ранее было установлено [5], что тип инициатора на основе ДНМС оказывает решающее влияние на протекание реакций ограничения роста полимерных цепей, связанное с соотношением находящихся в равновесии свободных и комплексносвязанных НОС. При этом реакции ограничения проходят при участии свободных НОС, и чем более равновесие сдвинуто в сторону комплексносвязанных НОС, тем меньше влияние реакций ограничения. Это подтверждается зависимостью, связывающей изменение количества полимерных цепей с ростом конверсии мономера (рис. 2). Количество полимерных цепей рассчитывали по формуле:  $n = \Delta m / \bar{P}_n$ , где  $n$  – количество цепей (моль/л);  $\Delta m$  – конверсия ДВ (моль/л);  $\bar{P}_n$  – среднечисленная степень полимеризации, определенная из данных ГПХ.

Из рис. 2 следует, что при полимеризации ДВ под влиянием инициатора ДНМС – АОС, для которого, как было показано в работе [5], доля незакомплексованных НОС наибольшая, число полимерных цепей увеличивается в течение всего процесса, т. е. перенос для этой системы достаточно выражен. По-видимому, в этом случае наиболее медленной (определяющей) является реакция metallирования, так как количество образовавшегося ФП резко увеличивается к концу процесса полимеризации (рис. 1).

При полимеризации под влиянием ДНМС – ИПА в начале процесса наблюдается уменьшение количества цепей, которое в дальнейшем сохраняется постоянным (рис. 2). Снижение количества полимерных цепей может быть связано с реакцией между активными полимерными цепями, приводящей к их сшиванию. Возможность такой реакции возникает вследствие значительной доли незакомплексованных НОС, особенно в начале процесса (равновесие между центрами еще не установилось), и соответственно значительных количеств свободного ИПА, который является активным инициатором реакций алкилирования [12]. Это подтверждается образованием высокомолекулярного полимера с максимумом ММ при  $(5-7) \cdot 10^3$ . Доля высокомолекулярного полимера изменяется от 20 до 2% относительно веса всего полимера (рис. 3). Проведенные расчеты свидетельствуют о том, что высокомолекулярный полимер не является «мертвым», а продолжает расти в течение всего процесса.

При применении в качестве инициатора ДНМС – ИПЛ реакции ограничения роста полимерных цепей также значительно подавлены. Количество цепей практически не меняется в течение всего процесса. Некоторое увеличение количества цепей наблюдается в конце процесса с ростом исходной концентрации мономера (рис. 2, кривые III), что может служить косвенным подтверждением участия мономера в реакции переноса на стадии реиницирования.

Наличие двух последовательных реакций в процессе переноса, по-видимому, характерно для анионной полимеризации независимо от природы мономера, инициатора и агента переноса. Все зависит от соотношения скоростей образования производного щелочного металла и взаимодействия его с мономером. Скорость переноса, как скорость любого многостадийного процесса, будет определяться наиболее медленной стадией.

Так, относительно недавно получены данные по влиянию концентрации мономера (ДВ и стирола) на молекулярные параметры полимеров при синтезе последних под влиянием литийорганических соединений в углеводородной среде (гексане, бензоле) [13], а также в присутствии электронодонора [14]. ММ полимеров были заметно ниже расчетных при количественной конверсии, что объяснялось авторами реакциями переноса полимерной цепи на мономер. Нам представляется более вероятным объяснение полученных данных на основе двустадийной схемы процесса переноса. На первой стадии возможно образование бензиллития в результате

реакции металлизации толуола [15] или гидрида лития в результате реакции  $\beta$ -гидридного элиминирования. Последний является инициатором полимеризации винилсодержащих мономеров [16]. По-видимому, наиболее медленной стадией процесса в этом случае является реакция реинициирования, т. е. присоединение мономера к бензиллитию или гидриду лития.

В противоположность этому при полимеризации ДВ под влиянием НОС наиболее медленной стадией является реакция металлизации, что подтверждается характером расходования бензилнатрия и накоплением ФП.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Robertson R. E., Harion L. // Canad. J. Res. B. 1948. V. 26. P. 657.
2. Лившиц И. А., Подольский Ю. Б. // Высокомолек. соед. Б. 1971. Т. 13. № 2. С. 140.
3. Chirino D., Proni A., Roggero A., Brussone M. // Angew. Makromolek. Chemie. 1979. В. 79. С. 185.
4. Басова Р. В., Нахманович Б. И., Кристальныи Э. В., Арест-Якубович А. А. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 2. С. 357.
5. Свиркин Ю. Я., Подольский Ю. Б., Рабовская Р. В., Кроль В. А., Рыжова В. Н., Каменев Ю. Г. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 8. С. 1623.
6. Арест-Якубович А. А., Аносов В. И., Басова Р. В., Золотарев В. Л., Кристальный Э. В., Махортов А. Н., Нахманович Б. И. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 7. С. 1530.
7. Скорняков А. С., Кроль В. А. // Теоретические вопросы анионной полимеризации. М., 1984. С. 88.
8. 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.
9. Казарян Л. А., Гребенщиков Г. К., Кроль В. А., Либерман И. Г., Подольский Ю. Б., Свиркин Ю. Я. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 9. С. 1947.
10. Gehrke K., Roth Ch., Hanerbein C. // Plaste und Kautschuk. 1972. V. 19. № 3. С. 184.
11. Proni A., Corno C., Roggero A., Santi G., Gandini A. // Polymer. 1979. V. 20. № 1. P. 116.
12. Dewhurst K. C., Rust F. F. // J. Organ. Chem. 1963. V. 28. P. 798.
13. Эренбург Е. Г., Еремина М. А., Згонник В. Н., Меленевская Б. Ю. // Теоретические вопросы анионной полимеризации. М., 1984. С. 120.
14. Зак А. В., Перлин Б. А., Шпаков П. П., Ряжовский В. С. // Теоретические вопросы анионной полимеризации. М., 1984. С. 93.
15. Gatske A. // J. Polymer Sci. A-1. 1969. № 7. P. 2281.
16. Needles H. L. // J. Polymer Sci. 1969. № 7. P. 1473.

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

Поступила в редакцию  
8.02.88

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

#### TWO-STAGE MECHANISM OF POLYMER CHAIN TRANSFER IN ANIONIC POLYMERIZATION OF BUTADIENE

##### Summary

Polymer chain transfer in polymerization of butadiene in toluene solvent in the presence of organosodium initiators has been studied. The transfer process consists of two subsequent reactions – formation of the new alkaline metal compound and its reaction with a monomer. The methods of the most complete suppression of reactions of chain limitation in anionic polymerization of butadiene in the presence of organosodium compounds are shown.