

УДК 541(24+64).547.253.4

**ИЗМЕНЕНИЕ ПОЛИДИСПЕРСНОСТИ ПОЛИБУТАДИЕНА
В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УСЛОВИЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ,
ИНИЦИРОВАННОЙ *n*-C₄H₉Li + *трет*-C₅H₁₁OK**

Самоцветов А. Р., Кирчевская И. Ю., Кузаев А. И.,
Соколов М. И.

Известно, что при полимеризации диеновых мономеров в присутствии литийорганических инициаторов ММ полимеров и количество инициаторов находятся в обратно пропорциональной зависимости, вследствие чего получение низкомолекулярных полимеров по такому механизму требует значительного расхода инициатора [1]. Однако, если при полимеризации использовать в качестве растворителей алкилзамещенные ароматические соединения и литийорганический инициатор модифицировать небольшими добавками аллоксидов щелочного металла (K, Na), можно получить низкомолекулярные полимеры при небольшом расходе инициатора благодаря реакции передачи цепи на растворитель, при этом скорость процесса значительно возрастает [2–6]. Несомненный интерес для выяснения механизма реакции передачи цепи и выбора условий проведения процесса представляет изучение параметров ММР полимеров.

Нами изучено влияние соотношения компонентов инициатора *n*-C₄H₉Li + *трет*-C₅H₁₁OK, температуры и скорости введения мономера в реакционную зону при полимеризации бутадиена в толуоле или ксиоле на молекулярно-массовые характеристики полибутадиена.

Полимеризацию бутадиена проводили в цельнopalянной стеклянной аппаратуре в вакууме $1,33 \cdot 10^{-2}$ – $1,33 \cdot 10^{-3}$ Па. Бутадиен с концентрацией основного вещества 99,5%, растворители – толуол, *o*-ксиол (ч.д.а.) сушили активной окисью алюминия, дважды обрабатывали раствором литийорганического соединения, тщательно дегазировали, многократно замораживая жидким азотом и вакуумируя до $1,33 \cdot 10^{-2}$ Па. *n*-C₄H₉Li дистиллировали в вакууме при нагревании [7].

Трет-C₅H₁₁OK получали известным способом [8] в циклогексане и разбавляли до рабочей концентрации.

n-C₄H₉Li и *трет*-C₅H₁₁OK разливали в стеклянные шарики. Мономер и растворитель перед полимеризацией переконденсировали. Смешение компонентов инициатора с раствором мономера проводили после терmostатирования при температуре полимеризации 293–343 K.

Мономер полимеризовали в цельнopalянных стеклянных реакторах с эффективным перемешиванием. Скорость подачи бутадиена в газовую фазу реактора при непрерывной подаче мономера регулировали изменением температуры ампулы с бутадиеном, припаянной к реактору.

Конверсия мономера в опытах составляла 100%.

Полимер дегазировали до постоянного веса в вакууме $4 \cdot 10^2$ – $6,7 \cdot 10^2$ Па при одновременном пропускании через полимеризат инертного газа при 343 K; образцы полимеров хранили в атмосфере азота.

ММР полимеров определяли методом ГПХ на хроматографе «Уотерс-200» со стирогелевыми колонками пористостью 20, 50 и 100 нм. Элюент тетрагидрофуран, скорость подачи 1 см³/мин, температура 298 K, время ввода 1 мин для 0,2–0,3 вес. % раствора полимера.

Таблица 1

Молекулярные массы и полидисперсность полибутадиена, полученного при одновременной загрузке бутадиена
(Растворитель толуол, концентрация бутадиена=1,5–1,65 моль/л, инициатор $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li} + t\text{ret-C}_5\text{H}_{11}\text{OK}$)

Опыт, №	$[\text{BuLi}] \cdot 10^4$, моль/л	$\frac{[\text{K}]}{[\text{Li}]}$	T, К	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_w / \bar{M}_n	M_n^{**}
				определенены методом ГПХ			
1	3,41	—	313	169 100	214 500	1,25	—
2	3,26	0,100	313	4600	17 200	3,73	4480
3	3,15	0,312	313	2720	9300	3,42	2060
4	3,41	0,304	313	3230	11 000	3,39	893
5	3,20	0,610	313	2540	8360	3,29	2140
6	3,01	1,080	313	3000	10 200	3,40	2200
7	3,05	0,324	293	3460	12 200	3,67	2800
8	3,17	0,311	333	2350	7180	3,05	1630
9	6,10	0,314	313	3220	11 400	3,55	1400
10	1,72	0,295	313	2380	2600	4,04	1430
11*	3,80	0,306	313	4190	16 650	4,22	1670

* Концентрация мономера 2,94 моль/л.

** Определена по фенильным группам.

Таблица 2

Молекулярные массы и полидисперсность полибутадиена, полученного при различных скоростях подачи мономера
(Инициатор $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li} + t\text{ret-C}_5\text{H}_{11}\text{OK}$; в опытах 1–3 растворитель толуол (7, 15 моль/л); в опытах 4–6 – ксиол (6,5 моль/л))

Опыт, №	$[\text{BuLi}] \cdot 10^4$, моль/л	$\frac{[\text{K}]}{[\text{Li}]}$	T, К	Скорость подачи бутадиена, $\frac{[\text{C}_4\text{H}_6]}{[\text{BuLi}] \cdot \text{мин}}$	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_w / \bar{M}_n	\bar{M}_n^{**}	\bar{M}_n^{**}
					определенены методом ГПХ				
1	15,2	0,099	335,0	47,8	9900	21 700	2,20	—	—
2	14,6	0,91	335,0	12,5	4400	8600	1,95	—	—
3	15,2	0,303	335,0	68,5	1830	2630	1,43	—	—
4	12,5	0,099	333,5	18,7	1840	3450	1,87	2030	1950
5	15,7	0,106	343,5	39,4	870	1320	1,52	684	662
6	15,0	0,314	333,0	56,7	990	1600	1,61	820	820

* Определена по фенольным группам.

** Определена методом ИТЭК.

Обсчет хроматограмм с учетом приборного уширения проводили по методике, описанной ранее [9]. ММ некоторых образцов полимеров определяли методом изменения теплот конденсации растворителя и раствора полимера (ИТЭК) [10], а также рассчитывали по содержанию фенильных групп, определенных методом ЯМР.

В табл. 1 представлены результаты полимеризации бутадиена в растворе в толуоле, инициированной системой $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li} + t\text{ret-C}_5\text{H}_{11}\text{OK}$ при одновременной загрузке компонентов. Введение небольшого количества $t\text{ret-C}_5\text{H}_{11}\text{OK}$ (мольное соотношение $[\text{K}] : [\text{Li}] = 0,1$) значительно изменяет молекулярно-массовые характеристики полибутадиена: среднечисленная ММ уменьшается с 169 100 до 4600, а средневязкостная с 214 500 до 17 200, при этом полидисперсность увеличивается с 1,25 до 3,73 (опыты 1, 2). Дальнейшее увеличение содержания $t\text{ret-C}_5\text{H}_{11}\text{OK}$ в инициаторе приводит к некоторому снижению молекулярных масс и полидисперсности полибутадиена: с 3,4 до 3,29 (опыты 3, 5), а затем при соотношении $[\text{K}] : [\text{Li}] = 1,08$ полидисперсность вновь возрастает (опыт 6).

Повышение температуры полимеризации от 293 до 333 К вызывает понижение молекулярных масс и полидисперсности (опыты 3, 7, 8). Анало-

гичное влияние соотношения компонентов инициатора и температуры на ММ полибутадиена при полимеризации в толуоле в присутствии $\text{n-C}_4\text{H}_9\text{Li} + \text{трет-С}_5\text{H}_{11}\text{OK}$ отмечалось и ранее [5, 6], однако в этих работах не изучалась полидисперсность полимеров.

Увеличение концентрации бутадиена с 1,52 до 2,9 моль/л в полимеризации при незначительном уменьшении концентрации передатчика цепи — толуола (от 8,2 до 7,0 моль/л) и постоянстве остальных параметров полимеризации приводит к значительным изменениям молекулярно-массовых характеристик полимера: так, \bar{M}_v и \bar{M}_n полибутадиена увеличиваются почти вдвое, полидисперсность возрастает с 3,42 до 4,22 (опыты 3, 10).

Полидисперсность полибутадиена значительно понижается при непрерывном введении бутадиена в реакционную зону с постоянной скоростью. Скорость подачи мономера (количество молей его на 1 моль инициатора $\text{n-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ в 1 мин) более существенно влияет на молекулярно-массовые характеристики полибутадиена, чем соотношение компонентов инициатора I и температура (табл. 2).

Полибутадиен, полученный в толуоле при 335 К ($[\text{n-C}_4\text{H}_9\text{Li}] = 15,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[\text{K}] : [\text{Li}] = 0,09$) со скоростью подачи мономера 47,8 моль/моль · 1·мин имеет характеристики $\bar{M}_n = 9900$, $\bar{M}_v = 21\,700$, полидисперсность 2,20; а при скорости подачи бутадиена 12,5 моль/моль · 1·мин и тех же условиях полимеризации молекулярно-массовые характеристики полибутадиена следующие: $\bar{M}_n = 4400$, $\bar{M}_v = 8600$, полидисперсность 1,95. (На рисунке приведены гель-хроматограммы полибутадиенов, полученных в различных условиях.)

Аналогичные закономерности наблюдаются при получении полибутадиена в растворе ксиола.

При полимеризации бутадиена в растворе алкилзамещенных углеводородов (толуол, ксиол) в присутствии $\text{n-C}_4\text{H}_9\text{Li}$, модифицированного $\text{трет-С}_5\text{H}_{11}\text{OK}$, одновременно идут реакции инициирования, роста, передачи цепи на растворитель с образованием новых активных центров полимеризации, инициирования бутадиена образовавшимися активными центрами [11]. Скорости реакций инициирования для различных активных центров близки и значительно выше скорости реакций роста v_p и передачи цепи v_n .

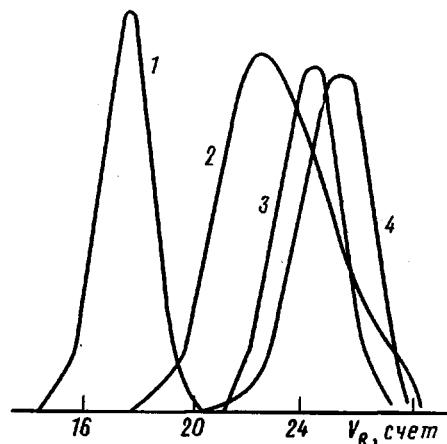
Последние можно записать следующим образом:

$$v_p = k_p[M][I]^{1/m}$$

$$v_n = k_n[P][I]^{1/n},$$

где k_p , k_n — соответствующие константы скоростей реакций; $[M]$, $[P]$, $[I]$ — мольные концентрации мономера, передатчика цепи, инициатора ($\text{n-C}_4\text{H}_9\text{Li} + \text{трет-С}_5\text{H}_{11}\text{OK}$).

Наиболее существенным фактором, влияющим на скорость реакции роста, является концентрация мономера в реакционной зоне. Уменьшение концентрации мономера вызывает снижение скорости роста, в то время как скорость передачи цепи остается неизменной, что обуславливает понижение молекулярных масс полимеров. Изменение соотношения компонентов инициатора в различной степени влияет на величину $1/m$ и $1/n$; с повышением содержания



Гель-хроматограммы полибутадиенов, полученных на инициаторе $\text{n-C}_4\text{H}_9\text{Li} + \text{трет-С}_5\text{H}_{11}\text{OK}$. Кривые 1, 2 соответствуют опытам 1, 8 табл. 1; кривые 3, 4 — опытам 3, 6 табл. 2

алкооксида калия порядок реакции по инициатору в реакции передачи цепи растет быстрее, чем в реакции роста, что соответственно увеличивает скорость реакции передачи цепи и, как следствие, приводит к уменьшению молекулярных масс образовавшихся полимеров. Повышение температуры полимеризации способствует более значительному увеличению скорости реакции передачи цепи по сравнению со скоростью реакции роста.

Способ введения мономера в зону реакции существенно влияет на полидисперсность образующегося полибутиадиена: при однократной загрузке всего количества мономера его концентрация падает в процессе полимеризации, что, естественно, вызывает уменьшение скорости роста цепи при постоянной скорости передачи цепи на растворитель и тем самым способствует увеличению содержания низкомолекулярных фракций в толуоле и соответственно расширению ММР; при непрерывной подаче мономера с постоянной скоростью, т. е. при постоянной концентрации мономера, в процессе полимеризации сохраняется неизменным соотношение скоростей роста и передачи цепи, что приводит к образованию близких по молекулярным массам полимерных молекул и к снижению полидисперсности.

Таким образом, подбирая соответствующие условия проведения процесса, которые влияют на скорости роста и передачи цепи, можно изменять молекулярно-массовые параметры полибутиадиена.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шварц М. // Анионная полимеризация. М., 1971.
2. Hsich H. L., Wofford C. F. // J. Polymer Sci. A-1. 1969. V. 7. № 2. P. 449.
3. Басова Р. В., Диденко З. Ф., Гантмахер А. Р., Медведев С. С. // Высокомолек. соед. Б. 1972. Т. 14. № 4. С. 272.
4. Кирчевская И. Ю., Полуэктова Н. П. // Новые способы получения и применения БМС и латексов. М., 1978. Вып. 2. С. 78.
5. Aukett P., Luxton A. R. // J. Oil and Chem. Assoc. 1977. V. 60. № 5. P. 173.
6. Коноваленко Н. А., Самоцветов А. Р., Полуэктова Н. П., Проскурина Н. П., Хитрова Р. А. // Промышленность СК, шин и РТИ. М. 1986. № 3. С. 7.
7. Шаталов В. П., Глуховский В. С., Литвин Ю. А., Костин Э. С., Самоцветов А. Р., Ковтуненко Л. В. // Журн. общ. химии. 1971. Т. 41. № 7. С. 1921.
8. Арбузов А. Е. Избранные труды. М., 1952. С. 227, 302.
9. Гузгаев А. И., Колесникова С. Д., Брикенштейн А. А. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 6. С. 1327.
10. Бехли Е. Ю., Новиков Д. Д., Энтелис С. Г. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 11. С. 2754.
11. Largo-Cabrero J., Guzman // Macromolecules. 1979. V. 12. № 3. P. 526.

Воронежский филиал Всесоюзного научно-исследовательского института синтетического каучука им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
15.III.1988

УДК 541.64:542.943

ПРОДУКТЫ ПРЕВРАЩЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ИНГИБИТОРОВ В ПОЛИПРОПИЛЕНЕ И ВОЗМОЖНОСТЬ ИХ АНАЛИЗА

Шанина Е. Л., Беляков В. А., Заиков Г. Е.

При изучении ингибиционного окисления полимеров, а также при прогнозировании срока службы полимеров часто приходится решать задачу точного определения содержания ингибитора в полимере. В последнее время для ее решения используют манометрический метод измерения периода индукции окисления модельной системы, состоящей из кумола, хлорбензольного экстракта анализируемого ингибитора и инициатора ДАК