

УДК 541.64 : 547.253.3

© 1991 г. М. А. Еремина, Е. Г. Эренбург, А. С. Скорняков,
В. К. Васильев

**РОЛЬ РЕАКЦИЙ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ В ФОРМИРОВАНИИ
МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
ПОЛИБУТАДИЕНА, СИНТЕЗИРОВАННОГО ПОД ДЕЙСТВИЕМ
НАТРИЙОРГАНИЧЕСКОГО ИНИЦИАТОРА,
СОДЕРЖАЩЕГО ТЕТРАГИДРОФУРАН**

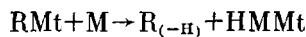
Исследовано ММР полибутадиена, синтезированного под действием натрийорганического инициатора, содержащего ТГФ, в толуоле и гептане. Показано, что в присутствии алюминийорганического модификатора в обоих растворителях ММР полимеров определяется реакцией передачи цепи на мономер с относительной константой передачи $\sim 10^{-3}$. В отсутствие модификатора существенную роль играет также процесс передачи цепи на толуол. Исследована зависимость константы передачи цепи при полимеризации в гептане от температуры. Проведено сопоставление наблюдаемого характера ММР с предполагаемым строением активных центров, существующих в полимеризационной системе.

Реакция передачи цепи является одной из наиболее важных реакций в анионной полимеризации диеновых углеводородов. Информация об интенсивности протекания и направлении этой реакции (передача цепи на растворитель, мономер или полимер) необходима для прогнозирования молекулярных параметров и в конечном счете получения каучуков с заданными свойствами.

В исследованиях, проведенных в последние годы, было обнаружено, что при полимеризации бутадиена и стирола под влиянием литийорганических инициаторов в различных растворителях (толуол, бензол, гептан) [1, 2], а также при полимеризации бутадиена под действием динатрий- α -метилстирола (ДНМС) в присутствии 4,4-диметилдиоксана-1,3 (ДМД) [3] характер изменения ММР полимеров с конверсией соответствует теоретическим расчетам для случая переноса активных центров (АЦ) на мономер.

Вывод о преимущественной роли переноса АЦ на мономер в этих системах был подтвержден в случае полимеризации стирола и бутадиена сопоставлением значений ММ с величинами относительной константы переноса на толуол, определенной радиометрическими методами.

Поскольку этот вывод находится в противоречии с данными об относительной активности толуола, стирола и бутадиена в реакции металлизации [4], в качестве альтернативной реакции, обеспечивающей перенос на мономер, в работе [5] была предложена реакция типа



Следует при этом подчеркнуть, что для обеспечения наблюдающегося в работах [1–3] характера ММР необходимо участие мономера в реакции обрыва материальной цепи (переноса АЦ). Поэтому предложение [6] объяснить эти результаты двустадийным механизмом переноса АЦ с участием на первой стадии переноса на толуол или отщепления гидрида щелочного металла несостоятельно, так как обе эти реакции подчиняются законам спонтанного переноса, что противоречит полученным данным.

Существенная роль реакций передачи цепи на мономер в процессах анионной полимеризации создает принципиальные трудности при получении высокомолекулярных полимеров.

В связи с этим особый интерес приобретает изучение влияния на процессы переноса исходных условий проведения процесса, в частности природы электронодонорного соединения (ЭС) и модификатора, температуры и т. п.

В настоящей работе исследовано влияние переноса АЦ на ММР образцов полибутадиена (ПБ), полученных под действием ДНМС, синтезированного в ТГФ, как в отсутствие, так и в присутствии модификатора — триизобутилалюминия (ТИБА) в толуоле и гептане. В последнем случае было изучено также влияние температуры синтеза (от -20 до $+50^\circ$). Полученные результаты сопоставлены с данными по ММР образцов полибутадиена (ПБ), синтезированного в присутствии другого ЭС [3] и данными радиометрических измерений.

Методики очистки исходных реагентов, синтеза и анализа натрийорганического инициатора, проведения полимеризации, а также измерения радиационной активности образцов описаны ранее [2, 3, 7]. Молекулярные параметры ПБ определяли на хроматографе «Waters-150» с использованием четырех колонок, заполненных ультрастирогелем с диаметром пор 10^6 , 10^5 , 10^4 , 10^3 Å в толуоле при скорости элюирования 1 мл/мин и концентрации растворов 0,003 г/мл. Расчет ММ проводили методом универсальной калибровки с использованием уравнений $[\eta] = 1,47 \cdot 10^{-4} M^{0.703}$ [1] для ПС-стандартов и $[\eta] = 2,7 \cdot 10^{-4} M^{0.725}$ [3] для ПБ.

Типичные значения средневесовых и среднечисленных ММ образцов, полученных при различных конверсиях в присутствии и в отсутствие ТИБА в толуоле и гептане, при 20° , расчетном значении $M_r = 75\,000$, концентрации мономера 2–3 моль/л, соотношении ТГФ : Нa = 10–12 и Al : Нa = 0,5 приведены в табл. 1.

Из приведенных в табл. 1 данных следует, что процесс полимеризации в исследованной системе протекает до высоких степеней конверсии как в алифатическом, так и в ароматическом растворителях. При этом если в присутствии ТИБА значения молекулярных параметров ПБ, синтезированных в толуоле и гептане, близки друг к другу, а также к соответствующим значениям ММ для образцов, полученных в гептане в отсутствие ТИБА, то ММ образца 1, полученного в толуоле в отсутствие модификатора, в 25–50 раз меньше. Эти результаты прямо указывают на подавление при введении ТИБА в первую очередь реакций переноса АЦ на толуол. При этом, как следует из данных табл. 2, модификация инициатора предварительным введением ТИБА в его состав, а не в раствор мономера (как это делалось во всех остальных случаях) не оказывает влияния на M_n полимера, остающуюся при полимеризации в толуоле чрезвычайно низкой.

Важно подчеркнуть, что во всех рассматриваемых случаях значения M_n существенно ниже расчетных. Однако характер зависимости M_n от конверсии оказался сложным и не соответствующим предсказаниям теории ни для случая переноса АЦ на мономер, ни для случая переноса на растворитель. Как видно из рис. 1, хроматографические кривые исследованных полимеров в отличие от ранее полученных в системе ДНМС — ДМД — ТИБА [3] унимодальны, хотя на кривых образцов, синтезированных при низких температурах (рис. 1, б), наблюдается плечо в низкомолекулярной области. Анализ данных показывает, что независимо от формы хроматограммы образцы ПБ, полученные при малых конверсиях, обогащены низкомолекулярной фракцией.

Этот вывод с очевидностью вытекает из рассмотрения представленной на рис. 2 зависимости, полученной в работе [8]

$$\frac{1}{P_n} - \frac{1}{P_n^0} = \sigma_m + \sigma_p \frac{[S] \ln(1-X)^{-1}}{[M]_0 X}, \quad (1)$$

где P_n и P_n^0 — соответственно экспериментальная и расчетная степени полимеризации; σ_m и σ_p — относительные константы переноса АЦ на мономер и растворитель; $[M]_0$ — исходная концентрация мономера; X — степень конверсии мономера; $[S]$ — концентрация растворителя (или любого

Таблица 1

Молекулярные параметры образцов полибутадиена

Образец, №	X^* , %	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	Образец, №	X^* , %	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$
		толуол	гептан			толуол	гептан
В отсутствие модификатора (ТИБА)							
1-1	13	0,42	0,63	2-1	24	7,5	11,5
1-2	20	0,55	0,78	2-2	67	13	23,5
1-3	42	0,51	0,73	2-3	85	16,5	34
1-4	70	0,40	0,64	2-4	99	14	33
1-5	86	0,37	0,65				
В присутствии модификатора (ТИБА), подаваемого в раствор мономера							
3-1	11	4,3	6,6	4-1	30	7	8,5
3-2	23	8,5	15,5	4-2	65	14	21
3-3	79	13,5	28,5	4-3	82	16	25
3-4	91	13	29,5	4-4	89	18,5	29
3-5	97	9	26,5				

* Конверсия мономера.

Таблица 2

Влияние предварительного введения модификатора (ТИБА)
в состав инициатора на молекулярные параметры полимера,
синтезированного в толуоле

Образец, №	Инициатор	$M_T \cdot 10^{-3}$	Конверсия, %	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$
1	ДНМС – ТГФ	150	100	0,71	1,3
2-1	ДНМС – ТГФ – ТИБА	150	12	1,8	3,4
2-2	ДНМС – ТГФ – ТИБА	150	50	1,2	2,2
2-3	ДНМС – ТГФ – ТИБА	150	80	1,0	1,9
2-4	ДНМС – ТГФ – ТИБА	150	90	0,7	1,7
3	ДНМС – ТГФ	50	90	0,37	0,65
4-1	ДНМС – ТГФ – ТИБА	50	13	0,34	0,53
4-2	ДНМС – ТГФ – ТИБА	50	42	0,32	0,44
4-3	ДНМС – ТГФ – ТИБА	50	90	0,30	0,42

* Соотношение $A_1 : Na = 0,5$.

другого переносчика цепи, концентрация которого достаточно велика, чтобы изменением ее в процессе полимеризации можно было пренебречь).

Очевидно, что зависимость $\left(\frac{1}{P_n} - \frac{1}{P_n^0} \right) = f \left(\frac{\ln(1-X)^{-1}}{[M]_0 X} \right)$ имеет линейный характер и позволяет определить относительную константу переноса АЦ на растворитель из наклона прямой и переноса на мономер из отрезка, отсекаемого на оси ординат.

Из рис. 2 видно, что характер приведенной зависимости для образцов, полученных в толуоле и гептане, одинаков: кривые имеют линейный характер, соответствующий теории, в области конверсий больше 20% и резкий перегиб вверх, свидетельствующий о заниженных значениях ММ, в начале процесса. При этом важно отметить, что аналогичная зависимость (рис. 2, штриховая линия) может быть получена и для ранее изученных образцов ПБ, синтезированных под действием ДНМС – ДМД – ТИБА [3], хроматограммы которых имели четко выраженный дополнительный низкомолекулярный максимум, если рассчитывать M_n , суммарное для обоих максимумов.

В связи со сложным характером процесса представляется целесообразным обсудить отдельно результаты, полученные для высоких и низких степеней конверсии.

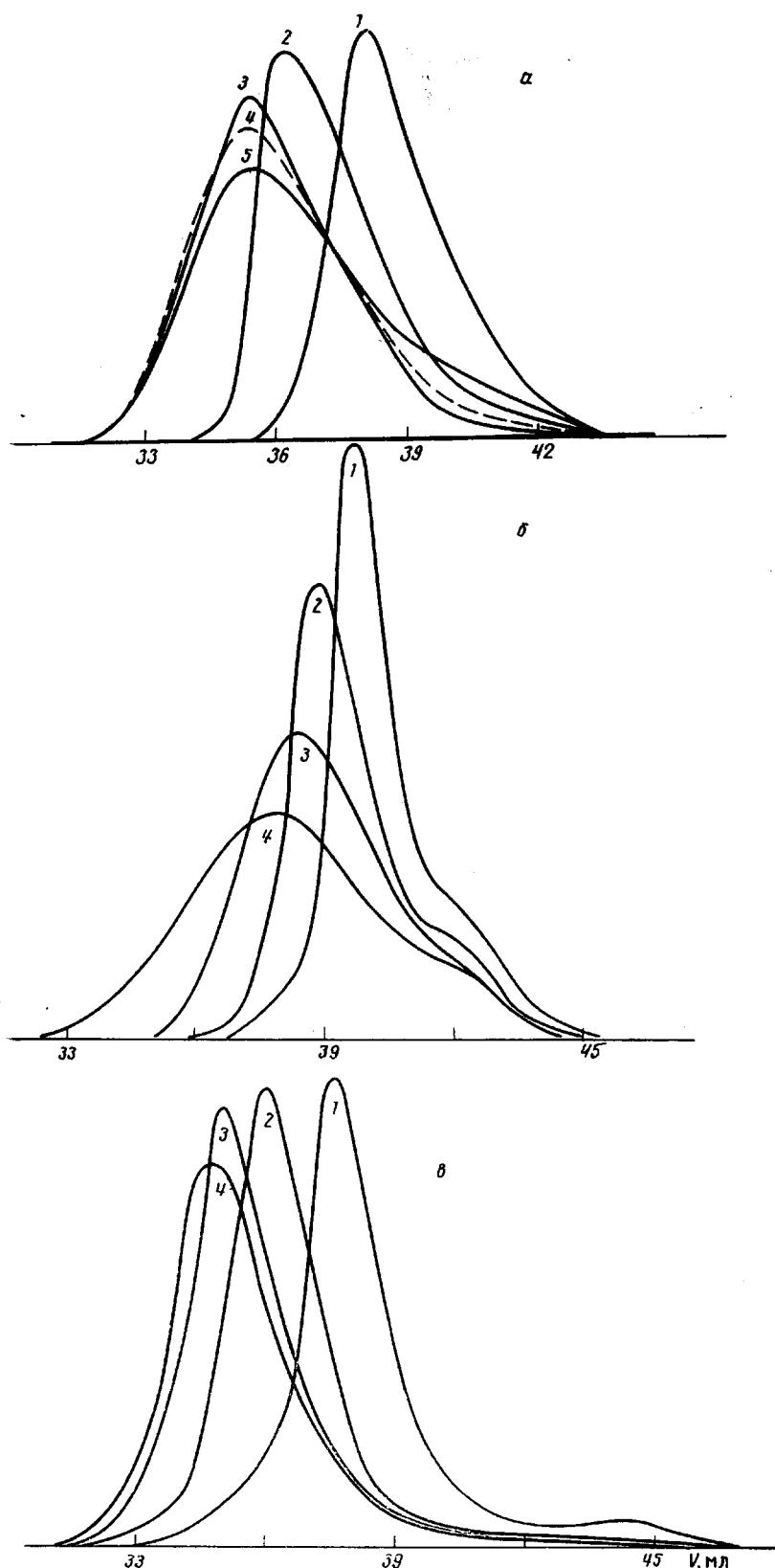


Рис. 1. Нормированные хроматограммы образцов ПБ, полученных в толуоле (а) при 20° и конверсиях мономера 11 (1), 23 (2), 79 (3), 91 (4) и 97% (5); в гептане при -20° (б) и конверсиях 11 (1), 15 (2), 30 (3) и 100% (4); в гептане при 50° (в) и конверсиях 25 (1), 50 (2), 78 (3) и 95% (4)

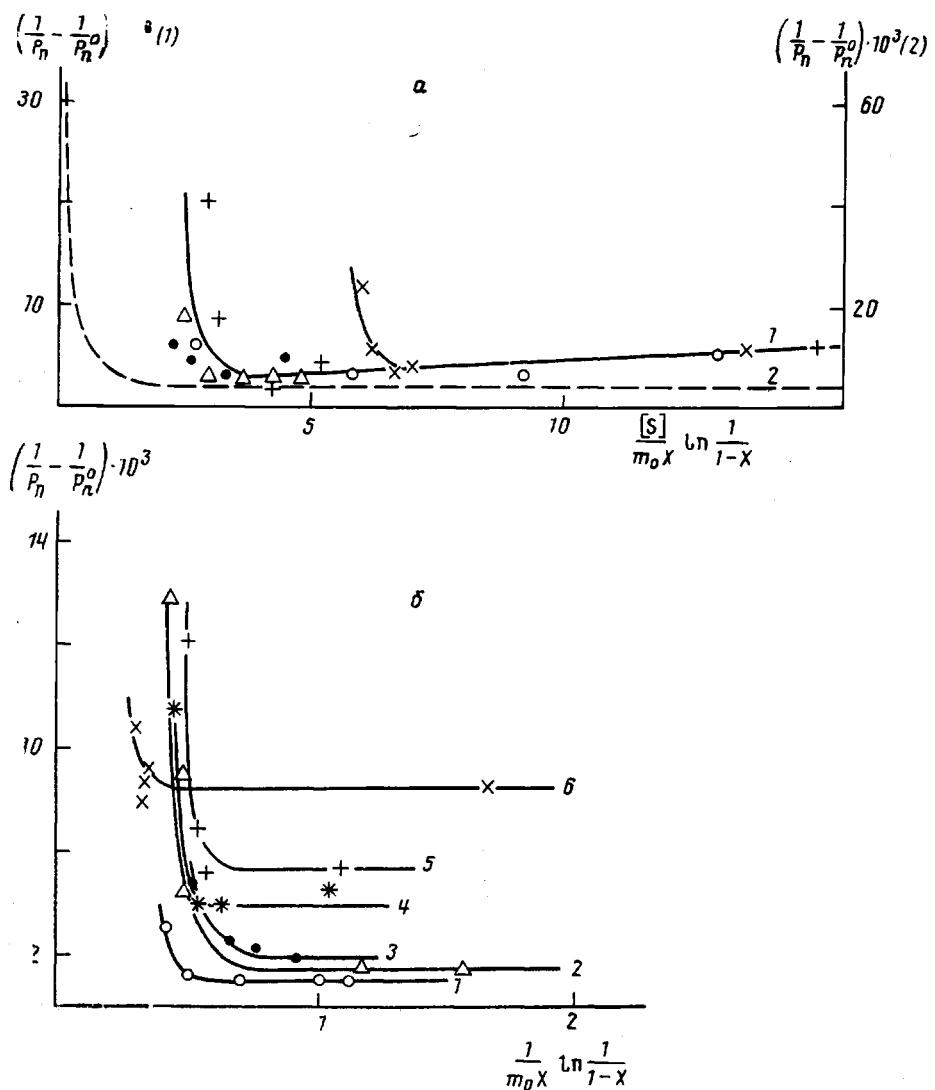
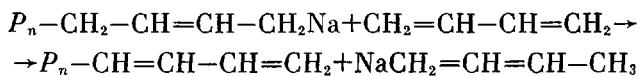


Рис. 2. Зависимость $\left(\frac{1}{P_n} - \frac{1}{P_n^0}\right) = f(\sigma_m, \sigma_p, X)$ для образцов, полученных в толуоле в системе ДНМС – ТГФ (1) и ДНМС – ДМД (2) (а) и в гептане при 50 (1), 40 (2), 20 (3), 10 (4), -10 (5) и -20° (6) (б)

Область высоких конверсий. Для образцов, синтезированных в гептане, прямая в области высоких конверсий параллельна оси абсцисс, что соответствует случаю передачи АЦ на мономер; для образцов, синтезированных в толуоле, прямая имеет небольшой положительный наклон, указывающий на заметное влияние на ММ также и реакций переноса АЦ на растворитель. Рассчитанные из данных, приведенных на рис. 2, значения относительных констант переноса АЦ в толуоле и в гептане при различных температурах представлены в табл. 3. Как следует из полученных данных, в случае алифатического и ароматического растворителей наблюдается перенос на мономер с константой $\sim 10^{-3}$. Очевидно, как и в случае полистироллития [5], в качестве реакции, обеспечивающей такой перенос, может быть предложена реакция



Необходимо еще раз подчеркнуть, что реакция отщепления гидрида натрия по механизму спонтанного переноса с последующим инициирова-

Таблица 5

Относительные константы переноса АЦ

Образец, №	Инициатор	Al : Na	T°	$\sigma_M \cdot 10^3$	$\sigma_p \cdot 10^3$	$\sigma_M \cdot 10^3$
				толуол	гептан	
1	ДНМС – ТГФ	0	20	2	30	2
2	ДНМС – ТГФ – ТИБА	0,5	-20	–	–	8
3	ДНМС – ТГФ – ТИБА	0,5	-10	–	–	5,6
4	ДНМС – ТГФ – ТИБА	0,5	10	–	–	4
5	ДНМС – ТГФ – ТИБА	0,5	20	2	0,2	2
6	ДНМС – ТГФ – ТИБА	0,5	40	–	–	1,5
7	ДНМС – ТГФ – ТИБА	0,5	50	–	–	1
8 *	ДНМС – ДМД – ТИБА	0,5–1,2	20	2,5	0,1 **	2,5

* По данным работы [3].

** Рассчитано из радиометрических данных.

Таблица 4

Изменение относительной константы переноса АЦ на толуол, определенной радиометрическим методом, с конверсией мономера

Конверсия, %	$\sigma_p \cdot 10^2$	Конверсия, %	$\sigma_p \cdot 10^2$
В отсутствие модификатора (ТИБА)		В присутствии модификатора (ТИБА)	
13,5	5,4	31	0,2
42	3,3	71	0,1
71	3,0	93	0,07
86	2,1	99	0,07

нием [6] не может объяснить наблюдаемой зависимости ММР от конверсии. Если процесс образования нового АЦ и проходит через стадию отщепления гидрида, то этот процесс инициируется мономером.

Область малых степеней конверсии. Резкое отклонение точек на рис. 2, соответствующих образцам, полученным в присутствии ТИБА при малых степенях конверсии, в сторону меньших значений M_n указывает на большую роль реакций переноса в начале процесса. Этот вывод подтверждается заметным уменьшением по ходу процесса константы передачи цепи на толуол, определенной при разных конверсиях радиометрическим методом. Расчет константы проводили по уравнению

$$\sigma_p = \frac{\rho_p X G}{\rho_t V_t \ln(1-X)},$$

в котором ρ_p – радиационная активность 1 г полимера; ρ_t – мольная активность растворителя; G – количество мономера в полимеризационной системе; V_t – объем растворителя в системе; X – степень конверсии. Соответствующие данные представлены в табл. 4. Следует при этом отметить, что значения σ_p , полученные при высоких конверсиях, остаются завышенными, так как начальный значительный перенос, естественно, влияет на конечный результат.

В совокупности с формой хроматограмм низкотемпературных образцов эти данные показывают, что в исследованном процессе работают по крайней мере два типа активных центров. При этом роль АЦ, наиболее склонных к реакциям переноса, особенно велика в начале процесса, затем постепенно уменьшается и, начиная с ~20% конверсии, доля образующегося на них полимера становится постоянной. Этому состоянию, очевидно, соответствует выход на прямую зависимости (1), приведенной на рис. 2. Напомним, что в исследованной ранее системе ДНМС – ДМД – ТИБА

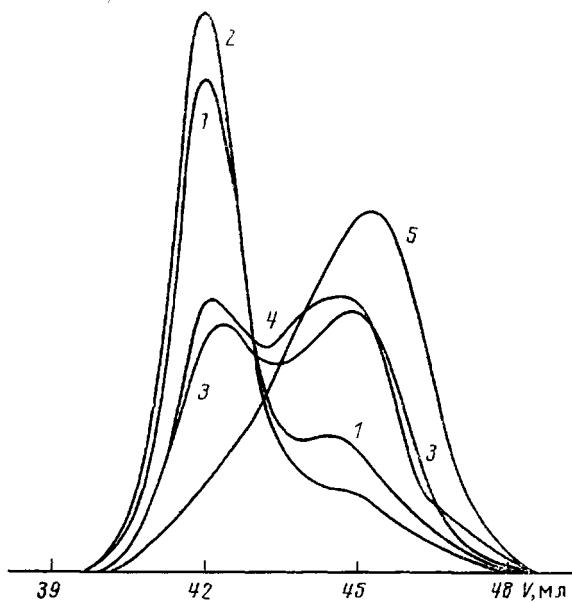
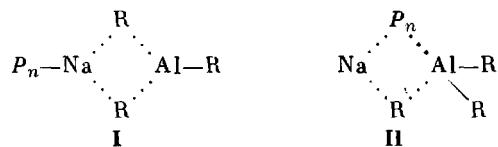


Рис. 3. Нормированные хроматограммы образцов ПБ, полученных в толуоле в отсутствие модификатора при -10° и конверсиях 6 (1), 15 (2), 41 (3), 67 (4) и 89% (5)

[3] эти центры, как наиболее активные во вторичных реакциях, погибают в самом начале процесса.

Таким образом, в настоящем случае представленные в табл. 4 значения констант переноса АЦ на мономер представляют собой некую среднюю величину. Точное разделение максимумов на хроматограммах невозможно. Однако из сравнения рис. 1, б и 1, в очевидно, что доля низкомолекулярного максимума существенно уменьшается с повышением температуры. Таким образом, увеличение ММ с ростом температуры связано со сдвигом основного максимума в область более высоких ММ и с уменьшением величины низкомолекулярного пика. Для более глубокого понимания механизма процесса представляет интерес сопоставить полученные детальные характеристики MMP со строением АЦ, которые могут сосуществовать в рассматриваемой системе. Так, можно предположить, что во всех случаях в системе имеется некоторое количество разделенных растворителем ионных пар с высокой активностью в отношении как реакций роста, так и реакций передачи цепи. Изменение их равновесного количества при введении растворенного в ТГФ инициатора в раствор мономера в неполярном растворителе может объяснить постепенное уменьшение роли передачи цепи в начальный период процесса. Это объяснение хорошо согласуется с неожиданным уменьшением роли реакций передачи цепи с повышением температуры: доля этих центров уменьшается вследствие ослабления сольватации ионов молекулами ТГФ.

Кроме того, предполагается, что биметаллические центры могут существовать в двух формах в отношении места внедрения мономера [4]:



В связи с этим приведенные выше данные (табл. 1 и 2) о зависимости влияния на молекулярные параметры ПБ порядка введения модификатора при полимеризации в толуоле позволяют предположить, что образование той или иной формы комплекса определяется как природой ЭС, так и условиями его формирования, в частности присутствием способного к ко-

ординации с ТИБА мономера. Один и тот же порядок ММ и характер ММР для полимеров, полученных в толуоле и гептане при использовании различных ЭС (ТГФ, ДМД) и подаче ТИБА в раствор мономера, позволяет предположить для этого случая форму II с максимальной координацией растущего карбаниона, а для биметаллического комплекса, образующегося в ТГФ в отсутствие мономера и наиболее активного в реакциях передачи цепи, форму I.

В отсутствие модификатора при полимеризации в толуоле, по-видимому, также принимают участие ионные пары разной степени и природы сольватации (в результате конкуренции между толуолом и ТГФ). Поэтому обнаруженная для некоторых образцов, полученных в этих условиях, бимодальность хроматограмм (рис. 3) сама по себе не вызывает удивления. Однако совершенно удивительным является тот факт, что, как следует из табл. 1 и 2, при огромном переносе, приводящем к снижению M_n по сравнению с расчетным более чем на 2 порядка, ширина ММР (отношение M_w/M_n) остается, как правило, меньше двух. По нашему мнению, такое ММР может быть объяснено только наличием в рассматриваемом случае обмена между различными типами АЦ, идущего со скоростью, сравнимой со скоростью переноса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Еремина М. А., Эренбург Е. Г., Згонник В. Н., Меленевская Е. Ю., Левенгаген Е. Н., Пальчик Р. И. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 6. С. 1308.
2. Эренбург Е. Г., Еремина М. А., Згонник В. Н., Меленевская Е. Ю., Васильев В. К., Торопов С. А. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 9. С. 682.
3. Еремина М. А., Эренбург Е. Г., Скорняков А. С., Ермакова И. И., Васильев В. К., Торопов С. А. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 9. С. 1872.
4. Арест-Якубович А. А. // Теоретические вопросы анионной полимеризации. М., 1985. С. 14.
5. Ерусалимский Б. Л. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 8. С. 1571.
6. Подольный Ю. Б., Смиркин Ю. Я., Кроль В. А., Рыжова В. Н., Каменев Ю. Г., Карелина Р. Н., Либерман И. Г. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 8. С. 1721.
7. Скорняков А. С., Кроль В. А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 9. С. 1875.
8. Лившиц И. А., Подольный Ю. Б. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 12. С. 2655.

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

Поступила в редакцию
21.09.90

М. А. Еремина, Ye. G. Erenburg, A. S. Skornyakov,
V. K. Vasil'ev

ROLE OF THE CHAIN TRANSFER REACTIONS IN FORMATION OF MOLECULAR MASS DISTRIBUTION OF POLYBUTADIENE SYNTHESIZED UNDER THE ACTION OF THE ORGANOSODIUM INITIATOR CONTAINING TETRAHYDROFURAN

S u m m a r y

MMD of polybutadiene synthesized under the action of the organosodium initiator containing THF in toluene and heptane has been studied. In the presence of the organoaluminium modifier in both solvents MMD is affected by the reaction of the chain transfer to a monomer with the relative transfer constant being equal to $\sim 10^{-3}$. In the absence of a modifier the chain transfer to toluene is also important. The dependence of the chain transfer constant on temperature has been studied for polymerization in heptane. The observed character of MMD is compared with the supposed structure of active centres coexisting in the polymerization system.