

УДК 541.64.547(315.3+253.3)

РЕАКЦИИ ОГРАНИЧЕНИЯ ЦЕПИ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОПРЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ НАТРИЙОРГАНИЧЕСКИХ ИНИЦИATOROV

© 1994 г. Н. И. Пакуро, А. А. Арест-Якубович, Е. Д. Рогожкина, А. Л. Изюмников

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова

103064 Москва, ул. Обуха, 10

Поступила в редакцию 01.06.93 г.

Исследованы молекулярно-массовые характеристики полимеров, полученных при анионной полимеризации изопрена под действием растворимого в углеводородах натрийорганического инициатора, не содержащего полярных веществ, в различных растворителях. Обнаружена передача цепи на растворитель при проведении полимеризации в толуоле и *n*-ксилоле. Показано, что в гептане и бензole среднечисленные молекулярные массы линейно растут с конверсией и соответствуют расчетным для "живых" цепей. Получены также данные, указывающие на протекание передачи цепи на полимер. Обсуждается влияние полярных добавок на исследуемый процесс.

Известно, что полимеризация диенов под действием натрийорганических инициаторов сопровождается передачей цепи на растворители, содержащие подвижные атомы водорода, например толуол [1, 2] или олефиновые углеводороды [3, 4]. В ряде работ [3 - 5] утверждается также, что имеет место передача цепи на изопрен. В этих работах использовали такие инициаторы, как Na-нафталин или Na-дифенил с добавкой небольшого количества ТГФ. Представляло интерес исследовать эти реакции при полимеризации изопрена под действием растворимого в углеводородах натрийорганического инициатора, не содержащего добавок полярных веществ.

Полимеризацию проводили в цельнопаянной стеклянной аппаратуре в высоком вакууме. Изопрен и растворители очищали по обычным методикам с последующей осушкой бутиллитием.

Этилгексилнатрий (ЭГН) синтезировали по реакции этилгексилхлорида с металлическим натрием по методике [6]. Концентрацию ЭГН корректировали по ММ полистирола с узким ММР, синтезированного с тем же инициатором. ММ и ММР полученного полизопрена измеряли на гель-хроматографе марки "Waters-200". Средние ММ образцов полизопрена рассчитывали по методу контурной длины [2] с использованием значения *Q*-фактора, равного 28.5.

Как видно из табл. 1, при полимеризации изопрена под действием указанного инициатора в толуоле и *n*-ксилоле ММ полученных полимеров существенно ниже расчетных для "живых" цепей, что, очевидно, связано с передачей цепи на растворитель. Относительная константа передачи цепи на толуол оказалась на порядок ниже, чем при полимеризации бутадиена [1], но на два по-

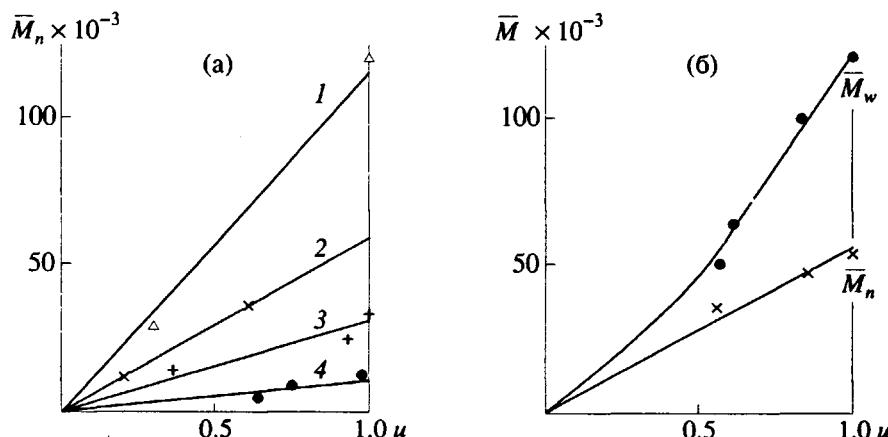


Рис. 1. Зависимость \bar{M}_n и \bar{M}_w полизопрена от конверсии при полимеризации в гептане (а) и бензole (б) при 30°C и различных концентрациях ЭГН. Концентрация изопрена 0.964 (1); 1.32 (2); 0.950 (3); 0.990 (4) (а) и 1.34 моль/л (б); [ЭГН] × 10³ = 0.80 (1); 1.70 (2); 2.97 (3); 8.50 (4) (а) и 2.0 моль/л (б).

Таблица 1. Молекулярно-массовые характеристики полизопрена, синтезированного под действием ЭГН в различных растворителях при 30°C

Опыт, №	Растворитель	Концентрация, моль/л		Конверсия, %	$\frac{k_m}{k_p} \times 10^3$ ***	$\bar{M}_n \times 10^{-3}$		\bar{M}_w/\bar{M}_n
		изопрен	[ЭГН] × 10³			расчет	эксперимент	
1	Толуол	2.30	1.61	100	2.58	97.3	1.87	3.997
2	Толуол + 10 об. % ТГФ	3.88	2.08	100	0.885	127	10.6	4.348
3	<i>n</i> -Ксиол	2.30	2.34	100	1.33	67.0	4.63	3.910
4	Бензол	1.34	1.99	100	—	45.7	53.8	2.234
5	»	1.28	1.95	100	—	44.7	37.2	2.223
6*	Гептан	0.977	0.224	100	—	296	366	1.563
7	»	0.964	0.80	100	—	82.5	121	1.674
8	»	1.32	1.70	60.4	—	32.0	36.7	1.960
9	»	0.95	2.97	93.5	—	21.4	23.9	1.599
10	»	0.99	8.50	75.2	—	6.0	7.8	1.954
11	Гептан + 6.9 об. % ТГФ	1.26	1.92	62.4**	—	27.6	9.0	5.578
12	Гептан + 3.7 об. % ТГФ	1.10	1.80	66.5**	—	27.6	4.1	4.137

* Опыт проводили с промывкой стенок ампулы раствором инициатора.

** Конверсия, при которой процесс самопроизвольно останавливается.

*** Отношение константы передачи цепи на растворитель к константе роста, рассчитано по методу [1].

рядка выше, чем при полимеризации стирола с тем же инициатором [7]. Передача цепи на *n*-ксиол протекает медленнее, чем на толуол, что соответствует меньшей подвижности протонов метильной группы *n*-ксилола по сравнению с толуолом [8]. Добавление ТГФ приводит к снижению относительной константы передачи цепи на растворитель. Подобный эффект наблюдался ранее при полимеризации бутадиена [2, 4], хотя и не получил строгого объяснения.

При полимеризации изопрена в бензоле и гептане ММ полученных полимеров соответствуют расчетным для случая "живых" цепей. На рис. 1 показано изменение ММ полимеров в ходе полимеризации изопрена при различных концентрациях инициатора. Как видно, ММ линейно растут с конверсией. Полученные результаты находятся в противоречии с выводами работ [3, 4], в которых утверждается, что в отличие от бутадиена при полимеризации изопрена под действием натрийорганических инициаторов протекает передача цепи на мономер. По данным работы [3] \bar{M}_n полизопрена и полибутадиена, полученных в одинаковых условиях, различаются на порядок. Значение относительной константы передачи цепи не приведено, но оценка этой величины по материалам статьи [4] дает $k_m/k_p = 2.5 \times 10^{-3}$. На рис. 2 показана полученная нами зависимость ММ от конверсии и рассчитанная для этих же условий теоретическая зависимость для случая передачи цепи на мономер с использованием полученной оценочной величины k_m/k_p по приведенной в работе [4] формуле

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{1}{u P_0} + \frac{k_m}{k_p}, \quad (1)$$

где \bar{P}_n – среднечисленная степень полимеризации, P_0 – теоретическая степень полимеризации для

"живых" цепей, u – конверсия. Однако в соответствии с механизмом, рассматриваемым в работе [4], передача цепи на мономер протекает через метильные группы изопрена. В результате передачи цепи должны образовываться макромономеры, способные к сополимеризации с изопреноем [9], что не учитывается формулой (1). Для такого случая, как показано в работе [9], изменение ММ с конверсией описывается формулой

$$\bar{P}_n = \frac{\bar{P}_0 u}{1 - \alpha(1-u) \ln(1-u)}, \quad (2)$$

где $\alpha = P_0 k_m / k_p$. Соответствующая кривая также показана на рис. 2. Из рисунка видно, что экспериментальные данные не подтверждают наличие передачи цепи на мономер ни по одному из предполагаемых механизмов.

Такое различие в результатах, полученных нами и авторами работ [3-5], может быть связано с тем, что применяемый нами инициатор не содержит полярных добавок. Присутствие следов ТГФ в системе, по-видимому, существенно изменяет характер процесса. Так, сравнение констант роста при полимеризации бутадиена под действием Na-нафтилина и Na-дифенила при различном содержании ТГФ [4] с константой роста при полиме-

Таблица 2. Изменение ММР полимера в ходе полимеризации изопрена в бензоле при 30°C (концентрация изопрена 1.34 моль/л; ЭГН 1.99 ммоль/л)

Время полимеризации, мин	Конверсия, %	\bar{M}_w/\bar{M}_n
40	56.3	1.498
120	85.0	2.091
1700	100	2.234

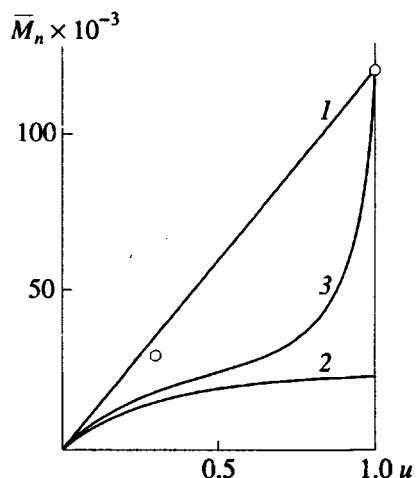


Рис. 2. Характер зависимости \bar{M}_n от конверсии. 1 – экспериментальная зависимость (табл. 1, опыт 7); 2, 3 – рассчитано по формулам (1) и (2) для различных механизмов передачи цепи на мономер при тех же условиях.

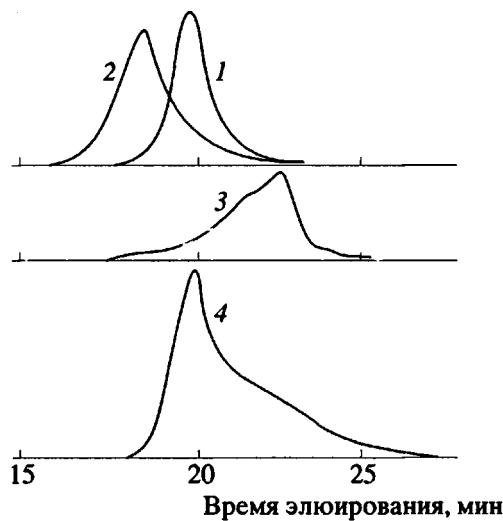


Рис. 3. Кривые ГПХ образцов полиизопрена. 1, 2 – опыт 7, конверсия 30 (1) и 100% (2); 3 – опыт 10, конверсия 64%; 4 – полимеризация в присутствии ТГФ, опыт 12. Условия синтеза приведены в табл. 1.

ризации того же мономера с использованием инициатора, не содержащего полярных добавок [1], показывает, что скорость полимеризации в системах с ТГФ на 1 - 2 порядка выше. При добавлении ТГФ в систему с ЭГН при полимеризации изопрена также резко увеличивается скорость полимеризации, расширяется ММР и снижается ММ (табл. 1).

По кинетическим данным полимеризация изопрена под действием ЭГН в гептане в отсутствие ТГФ протекает строго по первому порядку по мономеру в ходе процесса, т.е. обрыв цепи полностью отсутствует. Добавление в систему ТГФ приводит к неполной конверсии мономера (табл. 1). Результаты работ [3, 4] также получены при неполной конверсии.

Кроме того, полученные нами данные указывают на возможность протекания передачи цепи на полимер. Об этом свидетельствует изменение ММР в ходе полимеризации, в частности, расширение ММР с конверсией вместо обычного сужения (табл. 2), более быстрый рост \bar{M}_w по сравнению с \bar{M}_n , а также расширение ММР в высокомолекулярной области при больших концентрациях инициатора (рис. 3, кривая 3). Передача цепи на полимер, по-видимому, также является причиной появления нерастворимой фракции при выдерживании растворов "живых" полимеров в течение 1 сут.

Таким образом, основными реакциями ограничения цепи при полимеризации изопрена с натриевым инициатором в отсутствие полярных добавок, как и при полимеризации бутадиена в тех же условиях [1, 2], являются передача цепи на растворитель (если последний содержит подвижные атомы водорода) и, вероятно, передача цепи на полимер.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Басова Р.В., Глазунова Е.В., Золотарева И.В., Золотарев В.Л., Глуховской В.С., Кулакова Г.А., Арест-Якубович А.А. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 4. С. 45.
- Арест-Якубович А.А., Аносов В.И., Басова Р.В., Золотарев В.Л., Изюмников А.Л., Кристалльный Э.В., Нахманович Б.И., Рогожкина Е.Д., Сиднева В.В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 3. С. 636.
- Лившиц И.А., Подольский Ю.Б. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 12. С. 2655.
- Лившиц И.А., Подольский Ю.Б. // Высокомолек. соед. Б. 1971. Т. 13. № 2. С. 140.
- Litt M., Szwarc M. // J. Polym. Sci. 1960. V. 42. № 139. P. 159.
- Eidi S.H., Malpass D.B. // Eur. Pat. 0041306. 1984.
- Литвиненко Г.И., Глазунова Е.В., Арест-Якубович А.А., Басова Р.В., Изюмников А.Л., Рогожкина Е.Д. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 3. С. 248.
- Gau G., Marques S. / J. Am. Chem. Soc. 1976. № 6. V. 98. P. 1538.
- Арест-Якубович А.А., Литвиненко Г.И. // Докл. АН СССР. 1991. Т. 320. № 5. С. 1141.

Chain-Breaking Reactions in the Course of Isoprene Polymerization with Organosodium Initiators

N. I. Pakuro, A. A. Arrest-Yakubovich, E. D. Rogozhkina, and A. L. Izumnikov

Karpov Institute of Physical Chemistry, ul. Obukha 10, Moscow, 103064 Russia

Abstract – Molar mass characteristics of polymers obtained in various solvents by anionic polymerization of isoprene initiated with an hydrocarbon-soluble organosodium initiator that does not contain polar substances are studied. Chain transfer to solvent is found for polymerization in toluene and xylene. Number-average molar masses of the polymers obtained in heptane and benzene are shown to increase linearly with increasing conversion and to correspond to those characteristic of the living chains. Evidence of chain transfer to polymer is also obtained. The effect of polar additives on the process under study is discussed.