

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 1994, том 36, № 9, с. 1553 - 1555

УДК 541.64:547(313.4+315.2)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ ЧЕРЕЗ ИЗОБУТИЛЕН ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА С НАТРИЕВЫМ ИНИЦИАТОРОМ

© 1994 г. А. А. Арест-Якубович, Э. В. Кристальный, И. Л. Журавлева

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

103064 Москва, ул. Обуха, 10

Поступила в редакцию 07.12.93 г.

Исследована полимеризация бутадиена под действием растворимого натрийорганического инициатора в углеводородных растворах в присутствии изобутилена и проведен анализ структуры образующихся продуктов. Определены константы передачи цепи через изобутилен и показано участие метильных групп изобутилена в процессах передачи.

В течение ряда лет проявляется интерес к полимеризации бутадиена с использованием непосредственно углеводородной фракции C_4 , без разделения на компоненты [1]. В то же время известно, что ряд входящих в эту фракцию углеводородов, например изобутилен, являются передатчиками цепи при анионной полимеризации [2]. Однако в литературе помимо общих качественных указаний не содержится количественных данных, характеризующих способность изобутилена к передаче цепи. В связи с этим в настоящей работе исследовано влияние изобутилена на полимеризацию бутадиена с натриевыми инициаторами, с которыми, как показано ранее, процессы передачи цепи в полимеризации диенов протекают наиболее интенсивно.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Очистку исходных реагентов проводили по обычным методикам с последующей осушкой бутиллитием. Полимеризацию проводили в цельнапаянной аппаратуре в высоком вакууме. Применяемый инициатор (этилгексилнатрий) синтезировали по реакции этилгексилхлорида с металлическим натрием [3]. ММ и ММР полимеров определяли методом ГПХ на гель-хроматографе "Waters-200". Константы передачи цепи на растворитель рассчитывали по известным формулам [4].

ИК-спектры снимали на спектрофотометре "PYE Unicam PU 9512". Микроструктуру полимеров определяли с помощью ИК-спектров по стандартным методикам. Спектры ПМР записывали на спектрометре "Tesla BS497" с частотой 80 МГц. В качестве растворителя использовали CCl_4 .

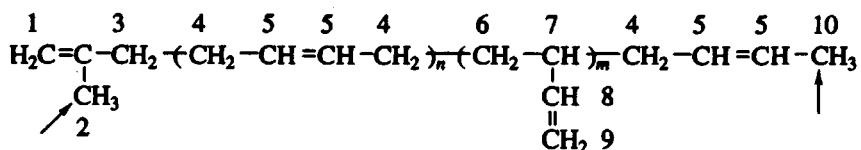
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Молекулярно-массовые характеристики полученных полимеров представлены в табл. 1. Найденные значения отношения констант передачи и роста цепи k_a/k_p практически совпадают с полу-

Таблица 1. Молекулярно-массовые характеристики полибутадиена, полученного с этилгексилнатрием в присутствии изобутилена при 30°C в гептане

Мономер	изобутилен	инициатор $[I] \times 10^3$	Исходная концентрация, моль/л		$M_p^{10^{-3}} \times 10^4$	\bar{M}_n	\bar{M}_w/\bar{M}_n	$(k_a/k_p) \times 10^3$
			$M_p^{10^{-3}}$	\bar{M}_n				
3.4	6.9	8.7	21.6	341	4.34	36		
2.7	5.3	8.4	17.4	348	4.65	35		
2.8	3.7	6.8	22.4	455	3.56	33		

* Расчетная ММ в отсутствие передачи цепи.



Схема

ченными ранее для толуола ($k_{\alpha}/k_p = 0.037$ [4]), что хорошо согласуется с известными данными о близкой кислотности метильных протонов в толуоле и изобутилене [5, 6]. В то же время полимеры, образующиеся в присутствии изобутилена, имеют несколько более широкое ММР, чем полученные с толуолом ($M_w/M_n = 1.6$ [7]). Это может быть обусловлено повторной передачей цепи с участием второй метильной группы изобутилена.

Для выяснения вопроса о протекании повторной передачи цепи были сняты ИК-спектры и спектры ПМР полибутадиена, полученного в присутствии изобутилена. Согласно данным ИК-спектров, полимер, полученный в присутствии изобутилена, имеет обычную микроструктуру полибутадиена, полученного на растворимом натриевом катализаторе (48% 1,2-звеньев, 18% цис-1,4-звеньев и 34% транс-1,4-звеньев). В ИК-спектре этого полимера по сравнению со спектром полимера, полученного в отсутствие передатчика цепи, появляется дополнительная полоса 890 cm^{-1} (деформационные колебания C—H в винилиденовой группе $\text{CH}_2=\text{C}$), которая показывает, что остаток изобутилена входит в молекулу полимера.

В спектре ПМР имеются пики, характерные для 1,4- и 1,2-звеньев полибутадиена, а также для изобутиленового звена и концевых бутадиеновых звеньев, которые, согласно работе [8] (в случае передачи на толуол), всегда имеют структуру 1,4-

На схеме изображена структура молекулы полибутадиена (без учета распределения различных звеньев и повторной передачи цепи), а в табл. 2 приведено положение пиков в спектре ПМР и их отнесение [9, 10].

В этой схеме n и m – число 1,4- и 1,2-звеньев соответственно; стрелки показывают наиболее вероятные места повторной передачи (аллильные протоны).

Известно, что аллильные протоны являются весьма подвижными, а атомы углерода в аллильном положении относительно легко металлируются [6]. Согласно данным работ по изотопному обмену под действием дейтерированного амида калия KND₂ в жидким аммиаке [5] и по металлированию соединениями натрия [11], скорости обмена аллильных протонов в метильной группе пропилена и в обеих метильных группах изобутилена близки друг к другу и значительно выше скорости обмена винильных и винилиденовых протонов. Поэтому весьма вероятны металлирование и передача на полимер как через вторую метильную группу изобутиленового звена, так и через концевую метильную группу (см. приведенную схему, положения 2 и 10 соответственно). При передаче через концевую группу (атом 10) количество концевых метильных групп остается прежним, а при повторной передаче через метильную группу изобутиленового звена (атом 2) количество этих метильных групп уменьшается (и соответственно увеличивается число аллильных групп CH₂). Поэтому при повторной передаче через метильные

Таблица 2. Отнесение пиков и интегральные интенсивности в спектре ПМР полимера

Хим. сдвиг, м. д.	Отнесение (тип протона)	Номер протона на схеме	Интегральная интенсивность*	Расчетное число протонов**
6.0 - 5.3	-CH=	5, 8	10.5	10.7
5.0 - 4.75	CH ₂ = (винил)	9	8.7	7.0
4.61	CH ₂ = (ванилиден)	1	2.3	2.0
2.01	-CH-C=	3, 4, 7	16.0	19.0
	-CH ₂ -C=			
1.67	CH ₃ -C= (изобутилен)	2	2.4	3.0
1.61	CH ₃ -C= (концевое звено)	10	2.9	3.0
1.27	-CH ₂ -	6	6.9	7.0

* Нормирована к числу протонов.

** Рассчитано, исходя из данных по ММ и микроструктуре.

группы изобутилена интенсивность сигнала указанных групп будет уменьшаться по сравнению с сигналом концевых метильных групп. Это качественно подтверждается спектром ПМР (интегральная интенсивность сигнала при 1.61 м. д. меньше, чем при 1.67 м. д.). Однако количественно оценить интегральную интенсивность данных пиков и относительное число актов повторной передачи затруднительно вследствие перекрывания этих двух пиков. Следует отметить, как уже упомянуто выше, что полимеры имеют широкое ММР, и в них имеется значительная доля высокомолекулярной фракции. Это свидетельствует о наличии актов разветвления цепи, которые могут происходить путем передачи через аллильные группы CH_2 в полимере.

Таким образом, полученные данные, указывая на высокую способность изобутилена к анионной передаче цепи, подтверждают возможность его использования в качестве регулятора молекулярной массы полибутадиена.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hiraoka M.* Pat. 3488340 USA. 1970.
2. *Willis D.H.* Pat. 4088813 USA. 1978.
3. *Eidi S.H. Malpass D.B.* Eur. Pat. 0041306. 1984.
4. *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.
5. *Шатеништейн А.И.* // Adv. Phys. Org. Chem. 1963. V. 1. P. 178.
6. *Крам Д.* Основы химии карбанионов. М.: Мир, 1967. С. 28, 32.
7. *Басова Р.В., Науманович Б.И., Рогожкина Е.Д., Сиднева В.В., Изюмников А.Л., Арест-Якубович А.А.* // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 7. С. 554.
8. *Proni A., Corno C., Roggero A., Santi G., Gandini A.* // Polymer. 1979. V. 20. № 1. P. 116.
9. *Яблонский О.П.* Применение ЯМР-спектроскопии для исследования процессов получения мономеров и синтетических каучуков. М.: ЦНИИГЭНефтехим, 1983.
10. *Kume S., Saka H., Takahashi A., Nishikawa G., Hatano M., Kambara S.* // Makromol. Chem. 1966. B. 98. S. 109.
11. *Morton A.A., Brown M.L., Magat E.* // J. Am. Chem. Soc. 1947. V. 69. P. 160.

Study of Chain Transfer to Isobutylene in the Course of Butadiene Polymerization initiated by the Sodium Initiator

A. A. Arrest-Yakubovich, E. V. Kristal'nyi, and I. L. Zhuravleva

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

Abstract – Polymerization of butadiene initiated by soluble organosodium initiator is studied in hydrocarbon solutions in the presence of isobutylene; the structure of the polymers formed is analyzed. Rate constants of chain transfer to isobutylene are evaluated, and the participation of the both methyl groups of isobutylene in chain transfer is shown.