

УДК 541.64:539.2

## ИССЛЕДОВАНИЕ АССОЦИАЦИИ ПОЛИБУТАДИЕНИЛНАТРИЯ В УГЛЕВОДОРОДНОЙ СРЕДЕ<sup>1</sup>

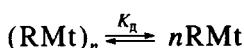
© 1996 г. Б. И. Нахманович, А. А. Арест-Якубович

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова  
103064 Москва, ул. Воронцовское поле, 10

Поступила в редакцию 24.05.95 г.

Методом вакуумной вискозиметрии изучены концентрационные зависимости вязкости растворов "живущего" и дезактивированного полибутадиенилнатрия в циклогексане при 30°C. При дезактивации "живущего" полимера его характеристическая вязкость падает в 2.5 раза, что однозначно указывает на ассоциированное состояние полибутадиенилнатриевых активных центров в неполярной среде. Линейность концентрационной зависимости вязкости "живущего" полимера в координатах уравнения Хаггинса при уменьшении концентрации активных центров от  $1.4 \times 10^{-3}$  до  $1.3 \times 10^{-4}$  моль/л свидетельствует о достаточной прочности ассоциатов. Полученные данные в сочетании с ранее установленным первым порядком роста цепи по инициатору при концентрации последнего выше  $10^{-3}$  моль/л подтверждают представления о преобладающей роли ассоциированных форм полибутадиенилнатриевых активных центров при полимеризации в неполярной среде в указанном интервале концентраций.

Явление ассоциации активных центров анионной полимеризации в углеводородных средах по общей схеме



хорошо исследовано на примере растущих макромолекул с литиевым противоионом [1 - 3]. Большое различие в реакционной способности мономерных (неассоциированных) литиевых центров и их ассоциатов приводит к тому, что при не очень высокой концентрации инициатора  $I_0$  ( $<0.1$  моль/л) рост цепи происходит преимущественно на мономерных формах, что в свою очередь обуславливает дробный ( $1/n$ ) порядок реакции роста цепи по инициатору. Согласно кинетическим данным, считающимся в настоящее время наиболее достоверными [2, 3], степень ассоциации  $n$  в углеводородных средах при комнатной температуре составляет 2 для полистириллития и 4 для полибутадиенил- и полизопрениллития (при  $I_0$  в интервале  $10^{-1}$  -  $10^{-4}$  моль/л).

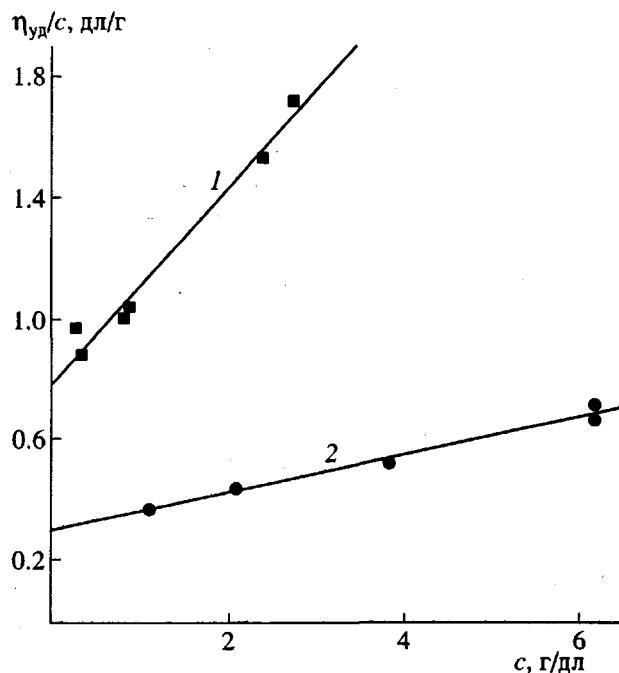
Недавно было установлено, что в полимеризации бутадиена и изопрена под действием натрий-органического инициатора в углеводородной среде при 30°C порядок по инициатору близок к единице при  $I_0 > 10^{-3}$  моль/л [4, 5]. Тем не менее, некоторые косвенные наблюдения, такие как изменение микроструктуры полимеров, а также относительной константы передачи цепи на раство-

ритель при более низкой концентрации инициатора, позволили предположить, что в указанном интервале  $I_0$  полидиенилнатриевые растущие цепи ассоциированы и рост цепи в данном случае протекает преимущественно на ассоциатах [4, 5]. Нетривиальность такого вывода делает независимое подтверждение наличия ассоциации настоятельно необходимым.

В литературе не содержится никаких данных о состоянии агрегации "живущих" полимеров с натриевым противоионом, как и низкомолекулярных натрийалкилов, в углеводородных растворах.

Из числа независимых методов для подтверждения ассоциации "живущих" полимеров чаще всего использовали вакуумную вискозиметрию (сравнение вязкости растворов "живущего" и дезактивированного полимеров) [6 - 8]. Степень достоверности полученных результатов остается дискуссионной [3, 9]. Например, одинаковая величина  $n = 2$  была получена как для полистириллития, так и для полибутадиениллития и других полидиенов [6, 7], что в первом случае хорошо согласуется с кинетическими данными, а во втором - резко противоречит им. Причины нечувствительности применяемого метода к высоким степеням ассоциации неоднократно обсуждались в литературе [3, 10] и, по крайней мере частично, связаны со звездообразным строением высших ассоциатов. Однако качественная ценность вискозиметрических измерений для обнаружения самого факта ассоциации сомнению не подвергалась. При этом следует отметить, что во всех указанных работах сравнивали только время истечения концентрированных растворов "живу-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 94-03-08609) и Международного научного фонда (грант N8H000).



Концентрационная зависимость вязкости "живущего" (1) и дезактивированного (2) полибутидиенилнатрия в циклогексане при 30°C.

"щего"  $t_x$  и дезактивированного  $t_d$  полимеров; степень ассоциации вычисляли по известной формуле  $t_x/t_d = n^{3.4}$ . Обычных для вискозиметрических измерений разбавления и экстраполяции к бесконечному разведению, которые могли бы снять по крайней мере часть из выдвигаемых возражений, в этих работах не проводили. В то же время ранее нами была описана вакуумная вискозиметрия с разбавлением, которая позволила с удовлетворительной точностью зафиксировать двукратное падение ММ при дезактивации бис-полистирилбария [11].

Принимая во внимание сказанное, в настоящей работе исследовали состояние ассоциации полибутидиенилнатрия с помощью вакуумной вискозиметрии с разбавлением.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения измерений применяли цельнопаянный стеклянный вискозиметр с подвешенным уровнем типа Уббелоде. Общая конструкция соответствовала описанной в работе [8] для измерения вязкости концентрированных растворов, однако в нашем случае в верхней части прибора имелся дополнительный мерник, с помощью которого можно было производить разбавление раствора переконденсацией растворителя. Время истечения чистого растворителя 120 с.

Синтез инициатора (2-этилгексилната) и очистка мономера и растворителя (циклогексана)

описаны ранее [5]. Раствор инициатора в циклогексане заливали из ампулы с разбивающимся клапаном в нижний большой шарик вискозиметра; для предотвращения попадания осколков заполнение производили через фильтр из пористого стекла. Затем из вакуумной установки конденсировали мономер и растворитель. Исходная концентрация мономера составляла 1.1 моль/л, инициатора  $3.2 \times 10^{-3}$  моль/л; общий объем раствора 11 мл. Раствор тщательно перемешивали и оставляли в течение 1 сут при комнатной температуре. Согласно кинетическим данным [4, 5] этого времени достаточно для полного превращения мономера. Затем полученный раствор переливали в мерную ампулу в верхней части вискозиметра, который помещали в водный термостат и выдерживали при 30°C в течение 30 мин; затем раствор переливали в верхний шарик вискозиметра и измеряли время истечения обычным образом. Повторные измерения показали постоянство вязкости раствора "живущего" полимера в течение 1 сут, что свидетельствует об отсутствии за этот период как дополнительной полимеризации остаточного мономера, так и заметного разложения активных центров.

Дезактивацию раствора производили введением небольшого количества этанола из заранее припаянной ампулы с разбивающимся стеклянным клапаном.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерения вязкости растворов "живущего" полибутидиенилнатрия в циклогексане при 30°C представлены на рисунке в обычных координатах уравнения Хаггинаса

$$\frac{\eta_{уд}}{c} = [\eta] + k'[\eta]^2 c, \quad (1)$$

где  $c$  – концентрация раствора полимера, г/дл. Каждая из прямых построена по результатам двух серий измерений. Отсекаемые отрезки (величины характеристической вязкости) равны 0.795 дл/г для "живущего" и 0.30 дл/г для дезактивированного полимеров.

О степени надежности используемой методики можно судить по сравнению следующих величин: теоретической ММ полибутидиена, рассчитанной из соотношения исходных количеств мономера и инициатора,  $M_{\text{теор}} = 18700$ , средневязкостной ММ дезактивированного полимера, рассчитанной по уравнению [12]

$$[\eta] = 9 \times 10^{-5} \bar{M}_{\eta}^{0.81} \quad (2)$$

$\bar{M}_{\eta} = 22000$ ; по ГПХ найдено  $\bar{M}_n = 16600$  и  $\bar{M}_w = 22200$ ;  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.34$ , что обычно для натрий-инициированной полимеризации бутадиена [5].

Таким образом, полученный результат (заметное превышение вязкости и кажущейся ММ “живущего” полимера по сравнению с дезактивированным) четко указывает на ассоциацию активных центров в описанных условиях. При этом существенно, что линейность кривой  $I$  при разбавлении раствора, которое соответствует уменьшению концентрации активных центров  $I_0$  от  $1.4 \times 10^{-3}$  до  $1.3 \times 10^{-4}$  моль/л, свидетельствует об отсутствии заметного распада ассоциатов в этом интервале концентраций и хорошо соответствует наблюдаемому первому порядку скорости роста цепи по концентрации инициатора [5].

Что касается количественной оценки степени ассоциации, то расчет согласно уравнению (2) дает

$$n = \bar{M}_\infty / \bar{M}_d = ([\eta]_\infty / [\eta]_d)^{1.235} = 3.3,$$

что формально позволяет предположить преобладание тройных ассоциатов в указанном интервале  $I_0$ . Такое предположение нельзя считать заранее неприемлемым, поскольку наиболее вероятная степень ассоциации полибутадиеновых цепей с литиевым противоионом равна четырем [2, 3]. В то же время, как уже указывалось, количественная трактовка вискозиметрических результатов требует определенной осторожности. Тем большая осторожность необходима, когда кинетические данные не дают никакой основы для независимого суждения о состоянии агрегации активных центров. В частности, помимо уже упомянутых факторов, в данном случае некоторые дополнительные осложнения могут быть связаны с присутствием определенной доли макромолекул с двумя растущими концами. Как было показано ранее [13], даже димерная ассоциации бифункциональных макромолекул может вызывать очень большой рост вязкости растворов. В рассматриваемой системе появление некоторого количества бифункциональных цепей возможно как вследствие передачи цепи на полимер [14], так и вследствие медленных процессов перemetаллирования, протекающих при хранении исходного инициатора.

Таким образом, без проведения дополнительных исследований трудно утверждать, равна ли истинная степень ассоциации двум или трем. Однако независимо от этого сам факт ассоциации полибутадиенилнатриевых активных центров следует считать установленным, поскольку при ее полном отсутствии вязкость “живущего” полимера не могла бы быть выше вязкости дезактивированного.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Шварц М. // Анионная полимеризация. М.: Мир, 1971.
- Müller A.H.E. // Comprehensive Polymer Science / Ed. by Allen G., Bevington J.C. Oxford: Pergamon Press, 1989. V. 3. P. 387.
- Bywater S. // Progr. Polym. Sci. 1994. V. 19. P. 287.
- 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.
- Arest-Yakubovich A.A., Pakuro N.I., Zolotareva I.V., Kristal'nyi E.V., Basova R.V. // Polym. Int. 1995. V. 37. № 3. P. 165.
- Morton M., Fetters L.J., Pett R.A., Meier J.M. // Macromolecules. 1970. V. 3. № 2. P. 327.
- Fetters L.J., Morton M. // Macromolecules. 1974. V. 7. № 5. P. 552.
- Al-Harrah M.M.F., Yong R.N. // Polymer. 1980. V. 21. № 1. P. 119.
- Worsfold D.J., Bywater S. // Macromolecules. 1972. V. 5. № 4. P. 393.
- Van Beylen M., Bywater S., Smets G., Szwarc M., Worsfold D.J. // Adv. Polym. Sci. 1988. V. 86. P. 87.
- Байдакова З.М., Нахманович Б.И., Арест-Якубович А.А. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 230. № 1. С. 114.
- Anderson I.N., Barzan M.L., Adams H.E. // Rubber Chem. Technol. 1972. V. 45. № 5. P. 1270.
- Nakhmanovich B.I., Basova R.V., Arest-Yakubovich A.A. // J. Macromol. Sci., Chem. 1975. V. 9. № 4. P. 575.
- Басова Р.В., Литвиненко Г.И., Арест-Якубович А.А. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 6. С. 586.

## Association of (Polybutadienyl)sodium in Hydrocarbon Medium

B. I. Nakhmanovich and A. A. Arest-Yakubovich

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

**Abstract**—Concentration dependences of the viscosity of living and deactivated (polybutadienyl)sodium in cyclohexane solutions at 30°C were studied using vacuum viscometry. When the living polymer is deactivated, its intrinsic viscosity decreases by 2.5 times. This unambiguously indicates that in a polar medium active (polybutadienyl)sodium centers are in the associated state. Linearity of the concentration dependence of the viscosity of living polymer in coordinates of the Huggins equation, which is observed as the concentration of active centers decreases from  $1.4 \times 10^{-3}$  to  $1.3 \times 10^{-4}$  mol/l, indicates that the associates are rather stable. The obtained data, in combination with previously found first reaction order of chain propagation with respect to initiator when the concentration of the latter is higher than  $10^{-3}$  mol/l, support the view that, for the specified concentration range, it in the associated forms of active (polybutadienyl)sodium centers that play the dominating role when polymerization is conducted in a nonpolar medium.