

УДК 546.4:678.762

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

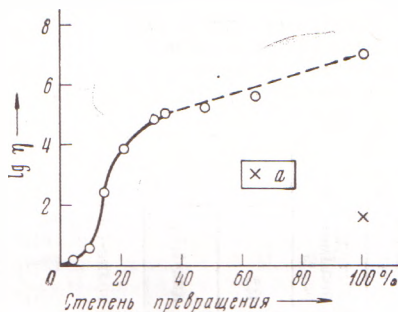
Б. И. НАХМАНОВИЧ, Л. Н. МОСКАЛЕНКО, А. А. АРЕСТ-ЯКУБОВИЧ

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БУТАДИЕНА В УГЛЕВОДОРОДНОЙ СРЕДЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ БАРИЙОРГАНИЧЕСКОГО ИНИЦИАТОРА

(Представлено академиком Б. А. Долгопловым 8 X 1973)

Недавно было показано, что инициаторы анионной полимеризации на основе бария отличаются повышенной стереоспецифичностью в полимеризации бутадиена. Наибольший интерес представляет полимеризация в углеводородной среде, где под действием металлического бария образуется полибутадиен с высоким содержанием цис-1,4-структуры ⁽¹⁾. В то же время методы прямого синтеза барийорганических соединений в углеводородных средах отсутствуют ⁽²⁾. Для инициирования полимеризации в углеводородных средах, помимо металлического бария, ранее применяли лишь

Рис. 1. Изменение относительной вязкости при полимеризации бутадиена в бензоле под действием Ва-ДФЭ при 25°. а — дезактивированный полимер



смешанные барий-цинк- и барий-алюминийорганические соединения, однако в этом случае второй металл, входящий в состав каталитического комплекса, существенно изменяет его стереоспецифичность ^(3, 4). В данной работе нами показана возможность проведения полимеризации в углеводо-

Таблица 1

Микроструктура полибутадиена, полученного под действием Ва-ДФЭ в бензоле и в смесях полярный растворитель — бензол при комнатной температуре

Растворитель при синтезе инициатора	Доля полярного растворителя при полимеризации, % по объему	Содержание звеньев в полимере			Растворитель при синтезе инициатора	Доля полярного растворителя при полимеризации, % по объему	Содержание звеньев в полимере		
		1,2	цис-1,4	транс-1,4			1,2	цис-1,4	транс-1,4
ДМЭ	85	71	7	22	ТГФ	80	22	28	50
ДМЭ	60	43	18	39	ТГФ	9	7	36	57
ДМЭ	10	26	37	37	ТГФ	0*	9	60	31
ДМЭ	0*	8	57	35	Бензол**	0	11	76	13

* Полимеризация на твердом инициаторе.

** Полимеризация под действием металлического бария ⁽¹⁾.

родной среде под действием барийорганических соединений, синтезированных в растворителях эфирного типа.

В качестве инициатора полимеризации применяли бариевую соль димерного дианиона дифенилэтилена (Ва-ДФЭ), полученную, как описано ранее (1), путем взаимодействия металлического бария с 1,1-дифенилэтиленом в среде тетрагидрофурана (ТГФ) или диметоксиэтана (ДМЭ). Для удаления полярного растворителя продукт реакции откачивали в высоком вакууме в течение 1 часа при комнатной температуре и затем еще 20—40 мин. при 60—70° С. После такой обработки Ва-ДФЭ остается в виде красно-коричневого порошка.

При исследовании полимеризации бутадиена под действием Ва-ДФЭ было обнаружено, что разбавление полярного растворителя углеводородами (в том числе мономером) приводит к постепенному изменению структуры полимера в сторону структуры, характерной для углеводородной среды (табл. 1). Далее было найдено, что твердый инициатор, остающийся после удаления полярного растворителя согласно описанной методике, вызывает полимеризацию бутадиена, а также изопрена и стирола в углеводородных растворителях. Полимеризация под действием диспергированного в бензоле Ва-ДФЭ протекает с индукционным периодом, в течение которого инициатор постепенно переходит в раствор. При степени превращения 3—5% система гомогенизируется и далее реакция следует закону первого порядка по мономеру. Скорость полимеризации бутадиена в бензоле при комнатной температуре близка к скорости полимеризации в среде ТГФ (при равной концентрации инициатора).

Таблица 2
Полимеризация бутадиена под действием Ва-ДФЭ в бензоле при разных температурах.
Концентрация инициатора 10^{-3} г-экв/л, мономера 2,9 мол/л

Т-ра, °С	Время реакции, часы	Выход полимера, %	Содержание звеньев, %		
			1,2	цис-1,4	транс-1,4
0	70	22	9	67	24
25	28	57	9	61	30
60	5	83	10	51	39
80	4	~ 100	9	43	48
95	4	~ 100	9	42	49

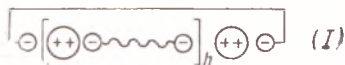
Микроструктура образующегося в среде бензола полибутадиена приближается к структуре полимера, полученного под действием металлического бария (табл. 1). Некоторое снижение доли цис-1,4-звеньев (60% против 75—80% на металлическом барии) может быть объяснено либо остающимся в инициаторе прочно связанным полярным растворителем, либо тем, что в данном случае концентрация активных центров в растворе (10^{-3} г-экв/л) значительно выше, чем при полимеризации под

действием металлического бария. (Явление зависимости микроструктуры полиизопрена и полибутадиена от концентрации активных центров, связанное с ассоциацией растущих полимерных цепей, хорошо известно для полимеризации под действием щелочных металлов (5).) Тем не менее полибутадием, полученный на твердом Ва-ДФЭ в среде бензола, по содержанию цис-1,4-звеньев превосходит полимеры, полученные на других металлах I и II групп.

С повышением температуры полимеризации содержание цис-1,4-звеньев в полибутадиене несколько снижается с соответствующим повышением содержания транс-1,4-звеньев; доля 1,2-звеньев в интервале 0—95° остается на уровне 8—10% (табл. 2). Во избежание возможного разброса данных из-за различий в количестве остаточного растворителя в инициаторе опыты, описанные в табл. 2, проводились на инициаторе одной партии приготовления. Приблизительная оценка на основании данных табл. 2 показывает, что суммарная энергия активации процесса составляет около 14 ккал/моль.

Ранее нами было показано (6), что в растворителях эфирного типа как сам Ва-ДФЭ, так и полученные в его присутствии живущие полимеры об-

разуют циклические агрегаты своеобразного строения (I) вследствие сочетания двухвалентного катиона с



анионами, имеющими по два активных конца (с щелочными металлами агрегация подобного типа, естественно, невозможна). В углеводородных растворителях эта агрегация представлена в еще большей мере. Так, при полимеризации бутадиена в среде бензола при комнатной температуре вязкость системы, оцененная по времени падения грузика, быстро возрастает, и уже при конверсии 15–20% (содержание полимера 10–15 г/л) система застывает в сплошную студенистую массу. Однако при разрушении активных центров вязкость вновь резко падает, и молекулярный вес выделенного полимера близок к расчетному (рис. 1). При рассмотрении ассоциации барийорганических живущих полимеров в углеводородной среде необходимо иметь в виду, что в этих условиях, помимо образования специфических агрегатов типа I вследствие сочетания двухвалентного противоиона с двухконцевыми углеводородными остатками, возможна ассоциация за счет образования многоцентровых металл-углеродных связей (подобно ассоциации литийорганических соединений).

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступило
18 IX 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. А. Арест-Якубович, Л. Н. Москаленко, Высокомолек. соед., т. А13, 1242 (1971).
- ² С. Т. Иоффе, А. Н. Несмеянов, Методы элементоорганической химии, магний, бериллий, кальций, стронций, барий, М., 1963. ³ R. Fujio, M. Kojima et al., Nippon Kagaku Kaishi, 1972, p. 440. ⁴ Л. Н. Москаленко, З. М. Байдакова и др., Высокомолек. соед., т. Б14, 728 (1972). ⁵ Т. В. Талалева, К. А. Кочешков, Методы элементоорганич. химии, литий, натрий, калий, рубидий, цезий, т. 2, М., 1971, гл. 42. ⁶ Б. И. Нахманович, А. М. Сахаров, А. А. Арест-Якубович, ДАН, т. 212, № 6 (1973).