

В. П. ШАТАЛОВ, И. Ю. КИРЧЕВСКАЯ, А. Р. САМОЦВЕТОВ,
Н. П. ПРОСКУРИНА, Н. И. ТРАВНИКОВА

О МИКРОСТРУКТУРЕ ПОЛИБУТАДИЕНА ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В УГЛЕВОДОРОДНОЙ СРЕДЕ, ИНИЦИИРОВАННОЙ ЛИТИЙАЛКИЛАМИ

(Представлено академиком Б. А. Долгоплюсом 28 X 1974)

При полимеризации сопряженных диенов в углеводородных растворителях микроструктура цепи закономерно изменяется с изменением концентрации литийорганического инициатора RLi: по мере уменьшения концентрации литийалкила увеличивается доля 1,4-цис-звеньев и соответственно снижается доля транс- и 1,2-(3,4-) звеньев (¹⁻⁴). По данным Зинна с сопр. (⁵) при концентрации RLi 0,05 ммол/л содержание цис-звеньев в полибутадиене достигает 70%, в то время как при обычно применяемых концентрациях литийорганических соединений (1-5 ммол/л) содержание 1,4-цис-структур в образцах полибутадиена не превышает 40-50%.

Нами установлено, что характер зависимости микроструктуры от концентрации RLi существенным образом зависит от природы углеводородного растворителя и что в определенных условиях количество 1,4-цис-звеньев в полибутадиене может быть повышено до 84-86%. Образцы полимеров получали, применяя методики очистки и дозирования всех компонентов полимеризационной системы в высоком вакууме с промывкой стенок аппаратуры раствором литийорганического соединения (⁶).

Микроструктуру полибутадиенов определяли методом и.к.с. на двухлучевом спектрофотометре ИКС-22 в растворе CCl₄. Использовали полосы поглощения 967 см⁻¹ — для звеньев 1,4-транс; 910 см⁻¹ — для 1,2-звеньев; 2985 см⁻¹ и 1310 см⁻¹ — для звеньев 1,4-цис (^{7, 8}). Молекулярные веса находили из значений характеристической вязкости в толуоле при 30° по формуле: $[\eta] = 2,7 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,72}$ (⁹). Все исследованные образцы характеризовались ненасыщенностью (¹⁰), близкой к теоретической.

На рис. 1 приведены данные по микроструктуре полибутадиенов, полученных в трех различных углеводородных растворителях (толуоле, гептане и циклогексане) при изменении концентрации втор.-бутиллития от $1 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ мол/л и температуре 20° С. При полимеризации в растворе толуола (кривая 2) уменьшение концентрации инициатора на два порядка приводит к повышению содержания 1,4-цис-звеньев в полимере от 40 до 60%; в растворе циклогексана и гептана в том же диапазоне концентраций втор.-бутиллития количество 1,4-цис-звеньев (кривая 1)

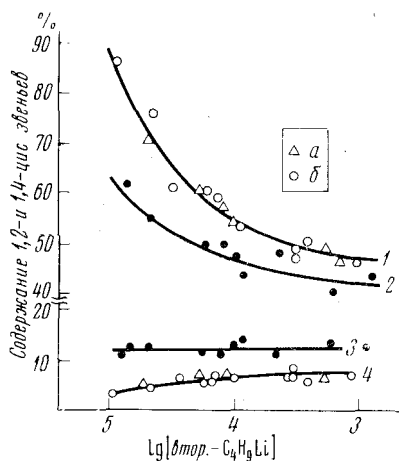


Рис. 1. Зависимость содержания 1,4-цис-звеньев (1, 2) и 1,2-звеньев (3, 4) в полибутадиене от концентрации втор.-литийбутила при полимеризации: 2, 3 — в растворе толуола, 1, 4 — в растворе гептана (а) и циклогексана (б)

Характеристика некоторых высокомолекулярных образцов полибутадиена

Растворитель	Т-ра полимеризации, °С	[BuLi] мол/л·10 ⁴	Мол. вес·10 ⁻³		Микроструктура, %		
			расчетный	найденный по $[\eta]$	1,4-дис	1,4-транс	—1,2
Толуол	20	1,00	820	575	48,0	40,0	12,0
	60	0,3	2640	2576	53,7	35,0	11,3
	60	0,127	2120	3503	61,0	27,4	11,6
Циклогексан	20	0,6	1360	1550	60,7	33,3	6,0
	20	0,212	2840	4000	76,6	18,8	4,6
	60	0,21	3700	4188	74,9	19,8	5,3
	20	0,106	3370	5700	86,4	9,8	3,7
	60	0,66	1180	1140	61,6	31,4	7,0
Гептан	60	0,34	2400	3348	77,9	15,8	6,3
	60	0,21	2280	2375	70,7	21,4	7,9
	60	0,20	1250	4860	80,6	14,2	5,2
	60	0,15*	678	2970	83,6	12,2	4,2
	60	0,14**	1360	4218	81,4	13,8	4,8
	60	0,11	2640	4190	84,2	11,2	4,6

* Дополнительно введено 0,12·10⁻⁴ мол/л втор.-бутиллития.** Дополнительно введено 0,05·10⁻⁴ мол/л втор.-бутиллития.

возрастает с 45% до 86%, а 1,2-звеньев (кривая 4) — уменьшается с 9% до 4,5%. Аналогичные зависимости наблюдаются и для полимеров, полученных при 60°. Изменение температуры в интервале 20–60° практически не влияет на микроструктуру. Более высокое содержание 1,2- и 1,4-транс-звеньев в толуоле обусловлено, по-видимому, слабыми сольватирующими свойствами этого растворителя, способного образовывать ареновые комплексы с металлоорганическими соединениями.

В области низких концентраций RLi, как показано в табл. 1, экспериментально найденные значения молекулярных весов полимера значительно выше, чем рассчитанные из исходных соотношений мономера и инициатора. Это несоответствие, по-видимому, связано с тем, что по мере уменьшения концентрации инициатора доля разлагаемого случайными примесями литийалкила возрастает. Роль этого фактора подтверждается тем, что в указанных экспериментальных условиях не удается осуществить полимеризацию при концентрациях ниже 1·10⁻⁵ мол/л. Следует отметить, что дополнительное введение в полимеризационную систему предварительно дезактивированного на воздухе втор.-бутиллития (в таблице эти опыты отмечены звездочками) не выявило существенного влияния примесей дезактивированного инициатора на микроструктуру цепи.

Наблюдаемая зависимость микроструктуры от концентрации литийалкила связана, по-видимому, с увеличением при разбавлении степени диссоциации литиевых активных центров, т. е. микроструктура полибутадиена в углеводородных средах определяется динамическим равновесием между ассоциированными и мономерными формами активных центров растущей цепи.

Воронежский филиал

Научно-исследовательского института
синтетического каучука им. С. В. ЛебедеваПоступило
10 X 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. S. Stearns, L. E. Forman, J. Polymer Sci., v. 41, № 138, 381 (1959). ² H. L. Hsieh, J. Polymer Sci., v. A3, № 1, 181 (1965). ³ H. Synn, F. Banderman, J. Polymer Sci., C, № 16, 4515 (1969). ⁴ S. Bywater, D. J. Worstford, G. Hollingsworth, Macromolecules, v. 5, № 4, 389 (1972). ⁵ W. Gebert, J. Hinz, H. Sinn, Macromolec. Chem., v. 144, 97 (1971). ⁶ В. П. Шаталов, И. Ю. Курчевская и др., Высокомолек. соед., А15, № 9, 2042 (1973). ⁷ J. Binder, Appl. Spectroscopy, v. 23, № 1, 17 (1969). ⁸ J. K. Clark, R. A. Scott, J. Appl. Polymer Sci., v. 14, № 1, (1970). ⁹ И. И. Жуков, И. Я. Поддубный, А. В. Лебедев, В сб.: Исследования в области высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, 1949, стр. 238. ¹⁰ В. Н. Рейх, Б. А. Файнберг, Методы технического контроля качества синтетических каучуков и латексов, 1951, стр. 154.