

Е. Н. БАРАНЦЕВИЧ, В. П. КАРТАВЫХ, В. И. ВАЛУЕВ,
Р. А. ШЛЯХТЕР

**ПЕРЕДАЧА ЦЕПИ НА ПОЛИМЕР РАДИКАЛАМИ ИНИЦИАТОРА
ПРИ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА-1,3 ПОД ВЛИЯНИЕМ
ПЕРЕКИСИ СУКЦИНИЛА**

(Представлено академиком Б. А. Долгопловым 9 VI 1975)

При изучении реакций передачи на полимер практически всегда рассматривается случай передачи цепи полимерным макрорадикалом, и очень мало внимания уделяется роли инициатора в реакциях передачи цепи. Это основывается на том факте, что в стационарном состоянии концентрация первичных радикалов очень мала. Однако при изучении свойств низкомолекулярных полимеров с концевыми функциональными группами было замечено, что их разветвленность, которая для полимеров этого класса обычно отождествляется с функциональностью, существенно зависит от природы применяемого инициатора. Так, известно, что олигобутадиены, полученные под влиянием H_2O_2 , имеют существенно более высокую функциональность по ОН-группам, чем соответствующий полимер, полученный на азонитрильном инициаторе (¹, ²), хотя процесс в том и другом случае развивается через аллильные макрорадикалы.

Хорошо известно, что радикалы с реакционным центром на атоме кислорода ($\text{RO}\cdot$, $\text{HO}\cdot$) весьма активны в реакциях отрыва H-атома. Реакция этих радикалов с полимерной цепью приводит к полимерным радикалам аллильного типа и к образованию разветвленных макромолекул.

В случае иницирования полимеризации соединениями типа динитрила азодисомаляновой кислоты первичные радикалы в актах передачи участия не принимают, так как по структуре они близки к радикалу $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}-\text{CN}$, который малоактивен в реакциях отрыва H-атома (³⁻⁵). Другой аналогичный пример — полибутадиен с концевыми карбоксильными группами, полученный с использованием 4,4'-азо-бис-4-циановалериановой кислоты и перекиси сукцинила (ПС). При фракционировании этих полимеров по м. в. (мол. весу) и по типам функциональности в последнем случае было найдено значительное количество полифункциональных молекул (²). Оба приведенных примера указывают на то, что в случае получения низкомолекулярных полимеров природа первичных радикалов может играть заметную роль в реакциях передачи цепи.

При передаче цепи макрорадикалами с отрывом водорода происходит уменьшение м.в. Это обстоятельство используется для определения константы передачи и находит свое выражение в известном уравнении для средней длины полимерных цепей (⁶). При передаче цепи первичными радикалами не происходит уменьшения м.в. и поэтому указанное уравнение неприменимо. В этом случае нельзя также пользоваться формулой Флори для определения плотности разветвления ρ , так как эта формула выведена для случая передачи цепи на полимер макрорадикалами (⁷).

При передаче цепи на полимер радикалами инициатора следует рассматривать 2 конкурирующие реакции:



где R_i — первичный радикал; m — молекула мономера; P — молекула полимера; $P^\cdot$ — макрорадикал, возникший в результате отрыва H-атома от молекулы полимера; $k_{ин}$, $k_{пер}$ — константы скорости иницирования и передачи цепи на полимер первичными радикалами соответственно.

«Мгновенная» плотность разветвлений ρ — среднее число разветвлений в каждой молекуле полимера, образовавшейся в ходе полимеризационного процесса в момент изменения концентрации мономера от $[M]$ до $[M] - d[M]$, может быть определена из соотношения скорости этих реакций и с учетом механизма обрыва

$$\rho = \frac{k_{пер}([M]_0 - [M])[R_i]}{\frac{1+\lambda}{2} \{k_{ин}[M][R_i] + k_{пер}([M]_0 - [M])[R_i]\}}, \quad (1)$$

откуда

$$\rho = \frac{2}{1+\lambda} \frac{k_{пер}([M]_0 - [M])}{k_{ин}[M] + k_{пер}([M]_0 - [M])}, \quad (1a)$$

где $[M]_0$ — исходная концентрация мономера в системе; λ — доля макромолекул, обрываемых путем диспропорционирования. Выразив ρ через конверсию мономера α , получим:

$$\rho = \frac{2}{1+\lambda} \frac{k_{пер}\alpha}{k_{ин}(1-\alpha) + k_{пер}\alpha}. \quad (2)$$

Из данного уравнения для «мгновенного» значения ρ можно найти среднее значение ($\bar{\rho}$): после интегрирования ⁽²⁾ получим выражение для средней плотности разветвлений в виде функции от конверсии мономера:

$$\bar{\rho} = -\frac{2}{1+\lambda} \frac{k_{пер}}{k_{ин} - k_{пер}} \left[\frac{k_{ин}}{k_{ин} - k_{пер}} \frac{\ln \left(1 - \frac{k_{ин} - k_{пер}}{k_{ин}} \alpha \right)}{\alpha} + 1 \right]. \quad (3)$$

Легко показать, что $\lim$ этого выражения при $[M] \rightarrow [M]_0$ (т. е. при $\alpha \rightarrow 0$) обращается в нуль.

Формулу (3) можно представить в другом выражении, из которого видна зависимость $\bar{\rho}$ от $k_{пер}/k_{ин}$.

$$\bar{\rho} = -\frac{2}{1+\lambda} \frac{k_{пер}/k_{ин}}{1 - k_{пер}/k_{ин}} \left[\frac{1}{1 - k_{пер}/k_{ин}} \frac{\ln [1 - (1 - k_{пер}/k_{ин})\alpha]}{\alpha} + 1 \right]. \quad (3a)$$

Очевидно, если $k_{ин} \gg k_{пер}$ или, что то же самое, пренебречь вторым слагаемым в знаменателе уравнения (2), то уравнение (3) обратится в выражение, имеющее вид формулы Флори, где $C_p = k_{пер}/k_{ин}$

$$\bar{\rho} = -\frac{2}{1+\lambda} C_p \left[\frac{\ln(1-\alpha)}{\alpha} + 1 \right]. \quad (4)$$

Последнее выражение может быть использовано для определения $\bar{\rho}$ при небольших конверсиях α или когда величина $k_{пер}/k_{ин}$ мала. В общем случае для расчета разветвленности (функциональности) требуется знать величину $k_{пер}/k_{ин}$.

Подобную задачу, применительно к реакции передачи радикалами азобутиронитрила (АИБН) на полистирол, рассматривали Г. Хенричи-Оливе и С. Оливе ⁽⁸⁾. Они определяли количество фрагментов инициатора в полимере, используя для этого «меченый» АИБН. Расчет строился на определении избытка (сверхконцевых) фрагментов инициатора в полимере, который обуславливался реакцией передачи первичными радикалами.

При синтезе низкомолекулярных полимеров не представлялось возможным воспользоваться указанным приемом для определения $k_{пер}/k_{ин}$. Это обусловлено тем, что синтез низкомолекулярных полимеров проводится в рас-

творителе, который, по-видимому, принимает участие в реакции передачи цепи. В связи с этим в полимерах наблюдается заметное количество монофункциональных молекул (табл. 2), что заметно снижает среднюю функциональность полимера (z по Оливе) и она становится даже ниже двух.

Однако применение инициаторов с функциональными группами открывает иные возможности для изучения реакции передачи цепи первичными радикалами.

Таблица 1

Определение $k_{\text{пер}}/k_{\text{ин}}$ с использованием радиометрической методики ($t=70^\circ$, растворитель — ТГФ)

Концентрация исходных веществ, мол/л				Содержание в 1 г полимера		$\frac{k_{\text{пер}}}{k_{\text{ин}}}$
[ТГФ]	[И _{н.}] ^{10²}	[М] ₀	[ЦДТ] ₀	[COOH] · 10 ³ , г-экв	[ЦДТ] · 10 ⁵ , мол	
5,32	—	5,57	0,198	0,314	1,75	0,53
5,31	3,12	5,57	0,220	0,180	1,16	0,58
4,92	2,88	5,98	0,204	0,220	0,933	0,44

Нами исследовался процесс полимеризации бутадиена под влиянием

$$\text{ПС}-\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{C} \\ \parallel \\ \text{O}- \end{array}\right]_2.$$

В качестве модели полибутадиена использовался «меченый» по углероду 1,5,9-транс, транс, цис-циклододекатриен (ЦДТ) с удельной активностью $(2,14-6,57) \cdot 10^7$ имп/мин·г, являющийся циклическим тримером бутадиена (C_4H_6)₃. «Меченый» ЦДТ был получен из C^{14} -бутадиена тримеризацией последнего в присутствии $\text{Al}(\text{Et})_2\text{Cl}$ и TiCl_4 по методу (9).

В полимеризационную систему, содержащую бутадиен-1,3, растворитель — (ТГФ) и инициатор, вводится модель полибутадиена — «меченый» по углероду ЦДТ. При протекании реакции передачи ЦДТ будет входить в полимерную цепь, придавая полимеру радиоактивность, которая будет пропорциональна числу узлов разветвления. Таким образом, количество первичных радикалов, вошедших на реакцию передачи цепи, соответствует количеству ЦДТ в полимере. Общее число первичных радикалов, которые пошли на иницирование, может быть найдено по содержанию карбоксильных групп в полимере. Отношение количества ЦДТ, вошедшего в полимер, к числу карбоксильных групп есть соотношение скоростей реакций передачи цепи и иницирования. Поскольку реакция проводилась до небольшой конверсии мономера, можно считать, что соотношение между количеством радикалов, идущих на передачу и иницирование, остается постоянным и тогда

$$\frac{v_{\text{пер}}}{v_{\text{ин}}} = \frac{[\text{ЦДТ}]_{\text{пол}}}{[\text{COOH}]_{\text{пол}}} = \frac{k_{\text{пер}}}{k_{\text{ин}}} \frac{3[\text{ЦДТ}]_0}{[\text{M}]_0}, \quad \frac{k_{\text{пер}}}{k_{\text{ин}}} = \frac{[\text{ЦДТ}]_{\text{пол}}}{[\text{COOH}]_{\text{пол}}} \frac{[\text{M}]_0}{3[\text{ЦДТ}]_0}, \quad (5)$$

где $v_{\text{пер}}$ и $v_{\text{ин}}$ — скорости реакции передачи цепи и иницирования соответственно; $[\text{ЦДТ}]_{\text{пол}}$ и $[\text{COOH}]_{\text{пол}}$ — концентрации ЦДТ и фрагментов инициатора в полимере; $[\text{ЦДТ}]_0$ и $[\text{M}]_0$ — начальные концентрации ЦДТ и бутадиена в полимеризационной системе.

Результаты расчета по формуле (5) приведены в табл. 1, из которых определена средняя величина $k_{\text{пер}}/k_{\text{ин}}$, равная 0,52. На основании этой величины можно судить о разветвленности полимера, обусловленной передачей цепи на полимер первичными радикалами.

Аналогичные результаты получаются также из данных распределения по типу функциональности (р.т.ф.), которое определялось нами по описанному ранее методу ⁽²⁾ фракционированием по функциональности полимеров, полученных в тех же условиях, что и полимеры табл. 1.

Для сравнения результатов, полученных этими двумя различными методами, следует привести их к общему показателю. Такой величиной может быть $k_{\text{пер}}/k_{\text{ин}}$. При фракционировании по типам функциональности нахождения $k_{\text{пер}}/k_{\text{ин}}$ является обратной задачей, так как этот метод позволяет по найденной доле трифункциональных макромолекул определить $\bar{p}$, а из нее уже по формуле (3а) $k_{\text{пер}}/k_{\text{ин}}$ (табл. 2).

Таблица 2

Распределение по типу функциональности (р.т.ф.), полибутадиенов с концевыми COOH-группами ($t=70^\circ$, инициатор — перекись сукцинила, растворитель — ТГФ)

α	Количество COOH, %	$\bar{M}_n$	Р.т.ф., мол. %				$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$	Вычислено по р.т.ф.		$\bar{p}$	$\frac{k_{\text{пер}}}{k_{\text{ин}}}$
			нефункциональный	моно	би	три		$\bar{f}_n^*$	$\bar{f}_w^{**}$		
0,134	4,50	1770	2,0	24,1	68,7	5,2	1,50	1,77	1,95	0,052	0,40
0,174	4,25	1970	2,7	17,0	73,7	6,6	—	1,84	2,01	0,066	0,39
0,253	3,87	2090	2,6	21,5	67,0	8,9	2,19	1,82	2,04	0,089	0,34
0,346	3,03	2870	5,5	8,2	71,3	15,0	2,52	1,96	2,18	0,150	0,39

* Среднечисленная функциональность.

** Средневесовая функциональность.

$k_{\text{пер}}/k_{\text{ин}}$, определенные по данным р.т.ф. и по радиометрической методике, хорошо согласуются между собой, что является аргументом в пользу их достоверности. Предложенный метод «двойной метки» особенно удобен для изучения разветвленности (функциональности) низкомолекулярных полимеров с концевыми функциональными группами, так как в этом классе полимеров фрагмент инициатора «помечен» функциональной группой, легко определяемой обычным химическим путем.

Авторы приносят благодарность Л. С. Бреслер за помощь и ценные советы при обсуждении результатов и В. Н. Соколову за предоставление исходных реактивов для синтеза C^{14} -ЦДТ и радиометрической аппаратуры для измерений.

Всесоюзный научно-исследовательский институт синтетического каучука им. С. В. Лебедева
Ленинград

Поступило
29 V 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер и др., Высокомолек. соед., т. А14, 2291 (1972).
- ² В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер и др., Высокомолек. соед., т. А15, 2728 (1973).
- ³ Б. А. Долгопоск, Б. Л. Ерусалимский, Е. И. Тинакова, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 469.
- ⁴ Б. А. Долгопоск, Б. Л. Ерусалимский и др., Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 311.
- ⁵ Е. Б. Миловская, Б. А. Долгопоск, Б. Л. Ерусалимский, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 494.
- ⁶ Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, М., Изд. АН СССР, 1959, стр. 150.
- ⁷ P. Flory, J. Am. Chem. Soc., v. 69, 2893 (1947).
- ⁸ G. Henrici-Olive, S. Olive, J. Polym. Sci., v. 48, 329 (1960).
- ⁹ Пат. ФРГ 1050333 (1959); Chem. Abstr., v. 55, 4393 (1961).