

СОВМЕСТНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ИЗОПРЕНА И СТИРОЛА
БУТИЛЛИТИЕМ*A. A. Коротков, Г. В. Ракова*

Настоящее сообщение является третьим из серии, посвященной сополимеризации изопрена с некоторыми мономерами под действием бутиллития [1, 2].

Так же, как и в системах изопрен—дивинил [1] и дивинил—стирол [3], наблюдается «обращение активности» мономеров, т. е. при сополимеризации изопрена и стирола первый компонент является более активным по сравнению со вторым, в то время как при раздельной полимеризации более активным является стирол¹.

Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси и глубины полимеризации вполне удовлетворительно описывается уравнением Уолла:

$$\frac{dA}{dB} = \alpha \frac{A}{B} \quad \text{или} \quad \lg \frac{A}{A_0} = \alpha \lg \frac{B}{B_0},$$

где A_0 и B_0 — начальные концентрации первого и второго мономера, соответственно, и A и B — то же к моменту времени τ . Поэтому произведение констант сополимеризации равно или близко к единице, т. е. $\alpha\beta = 1$ (см. таблицу)².

Кинетика процесса сополимеризации, так же как в системах изопрен—дивинил и дивинил—стирол, характеризуется относительно небольшой скоростью реакции до тех пор, пока не начинает полимеризоваться стирол со скоростью, близкой к скорости при раздельной полимеризации (см. рис. 1).

Воспользовавшись найденной величиной константы сополимеризации, уравнением Уолла в несколько видоизмененном виде:

$$\frac{1}{\alpha} \lg \{1 - xy(1 + (B_0/A_0))\} = \lg \{1 - (x - xy)(1 + (A_0/B_0))\} \quad (1)$$

и данными о кинетике сополимеризации (рис. 1) не представляя труда построить кинетические кривые полимеризации изопрена и стирола в процессе сополимеризации. Дополнительные обозначения в уравнении: x — глубина сополимеризации (мол. доли), y — содержание в полимере звеньев изопрена (мол. доли). Очевидно, $x' = xy(1 + (B_0/A_0))$ — относительное количество прореагированного изопрена и $x'' = x'(1 - y)(1 + (A_0/B_0))$ — то же стирола. На рис. 2 графически изображены результаты расчета.

¹ Для системы изопрен — стирол результаты, аналогичные нашим, получены группой авторов в работе [4]. Однако наша трактовка механизма реакции и приемы обработки экспериментальных данных совершенно отличны от предложенных данными авторами.

² В статье [4] произведение констант сополимеризации заметно большие единицы: $r_1 \cdot r_2 = 9,5 \cdot 0,25 = 2,375$. Так как авторы не приводят данных о глубине полимеризации и методе вычисления констант, то возможные причины расхождения, естественно, нами не рассматриваются.

Относительная скорость полимеризации изопрена в процессе сополимеризации изопрена и стирола не зависит от соотношения исходных концентраций мономеров (кинетические кривые практически совпадают) и несколько выше скорости при раздельной полимеризации изопрена (см. рис. 2).

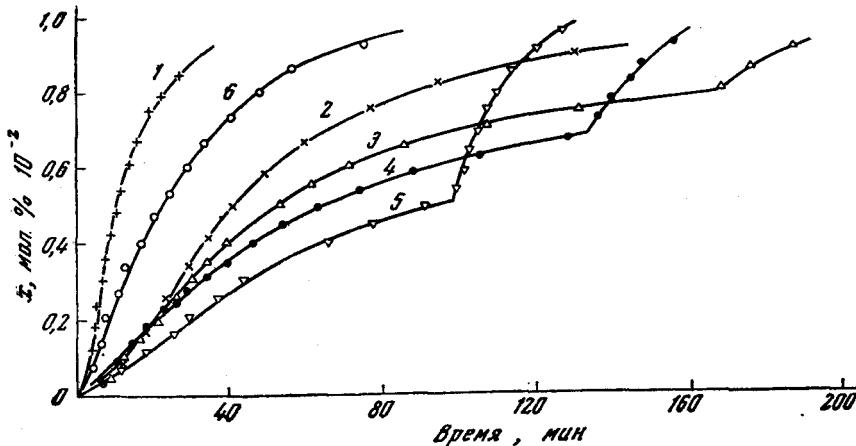


Рис. 1. Кинетические кривые раздельной и совместной полимеризации:
1 — стирол; 2 — изопрен; 3 — изопрен + стирол, молярное отношение 2 : 1; 4 — то же, 1 : 1;
5 — то же, 0,5 : 1; 6 — то же, 1 : 1 (1—5 — в бензole, 6 — с добавкой 4% диэтилового эфира)

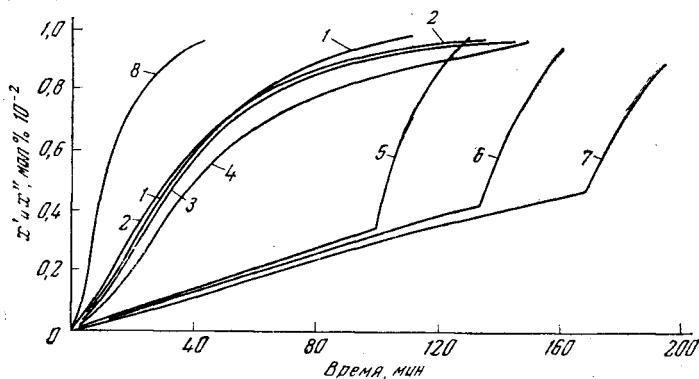


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации изопрена и стирола при раздельной и совместной полимеризации:
1, 2, 3 и 4 — для изопрена (A_0); 5, 6, 7 и 8 — для стирола (B_0). Отношение $A_0 : B_0 = 0,5 : 1$ (1 и 5); 1 : 1 (2 и 6); 2 : 1 (3 и 7), раздельная полимеризация (4 и 8)

Относительная скорость полимеризации стирола в стационарный период сополимеризации также не зависит от соотношения исходных мономеров и значительно ниже, чем при раздельной полимеризации (0,42% моль/мин вместо 6,5% моль/мин). После того как концентрация изопрена в системе снижается до 0,01—0,015 моль/л начинает полимеризоваться практически чистый стирол со скоростью, равной таковой при раздельной полимеризации (см. рис. 2).

Следовательно, при сополимеризации изопрена и стирола скорость реакции полимеризации каждого компонента не зависит от природы звена мономера, входящего в состав активного центра, и прямо пропорциональна концентрации соответствующего компонента. Другими словами: реакционноспособность активных центров практически не зависит от вида конечного звена мономера, входящего в состав этого центра. Именно по этой причине оказывается возможным применение уравнения сополимеризации Уолла.

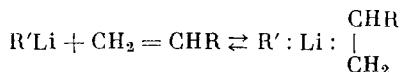
В предыдущих сообщениях [1, 3] явление «обращения активности» мономеров в системах изопрен—дивинил и дивинил—стирол рассматривалось как результат избирательной сольватации активных центров полимеризации мономером, обладающим большей реакционной способностью при сополимеризации. Изложенные в самом общем виде соображения о причинах «обращения активности» мономеров можно уточнить, воспользовавшись представлениями о механизме элементарных реакций полимеризации

**Сополимеризация изопрена и стирола бутиллитием
в растворе в бензole при 30°**

Глубина по- лимеризации, %	Содержание стирола, мол. %		Величины констант сопо- лимеризации по уравне- нию Уолла	
	в исходной смеси	в сополи- мере	изопрен	стирол
10,6	67,2	24,1	7,2	0,14
11,5	67,4	25,4	6,9	0,14
12,9	50,5	12,4	8,0	0,12
16,9	50,6	16,2	6,1	0,16
45,8	50,6	20,6	6,5	0,15
21,8	34,8	7,4	7,9	0,13
11,0	33,7	8,2	6,1	0,16
14,6	33,8	10,0	5,0 ¹	0,20 ¹
9,6	33,3	6,5	7,5	0,13
Среднее		$7,0 \pm 0,6$	$0,14 \pm 0,02$	

¹ Не учитывались при вычислении средних значений.

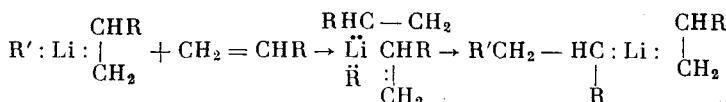
метилметакрилата в растворах в углеводородах литийорганическими соединениями [5]¹. В свете указанных представлений возникновение активного центра полимеризации происходит в результате образования достаточно устойчивого комплексного соединения:



Такое соединение по своим свойствам аналогично эфиратам литийорганических соединений и имеет линейную конфигурацию из-за *sp*-гибридизации в валентной оболочке лития.

Взаимодействие линейного комплексного соединения с новой молекулой мономера приведет к образованию комплексного соединения, имеющего плоскую треугольную конфигурацию (*sp*²-гибридизация). Такое соединение из-за высокой внутренней реакционноспособности должно претерпевать внутрикоординационную изомеризацию с образованием вновь линейного комплексного соединения.

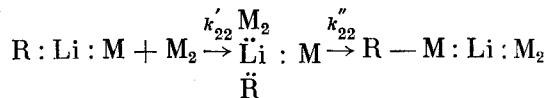
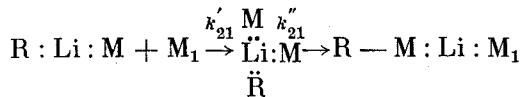
Таким образом, реакцию роста цепей можно изобразить следующей схемой:



Следовательно, для случая сополимеризации двух мономеров, при условии, что активность центров полимеризации не зависит от природы звеньев мономера, реакция роста полимерных цепей описывается сле-

¹ В опубликованных материалах Международного симпозиума по макромолекулярной химии в Москве (1960 г.) приводится в основном экспериментальный материал. Соображения о механизме элементарных реакций были доложены непосредственно на заседании секции.

дующими схемами:



Рассмотрим наиболее простой случай — квазистационарное состояние системы, когда справедливы следующие равенства:

$$\begin{aligned} n_0 &= n^* + r_1 + r_2, \quad \frac{dr_1}{d\tau} = + k'_{21} n^* m_1 - k''_{21} r_1 = 0, \\ \frac{dr_2}{d\tau} &= + k'_{22} n^* m_2 - k''_{22} r_2 = 0 \\ n^* &= \frac{k''_{21} k''_{22} n_0}{k''_{21} k''_{22} + k'_{21} k''_{22} m_1 + k'_{22} k''_{21} m_2}, \end{aligned}$$

где n_0 — начальная концентрация катализатора; m_1 и m_2 — начальная концентрация первого и второго мономеров; n^* , r_1 и r_2 — начальная концентрация комплексных соединений, линейного и треугольных, содержащих первый и второй мономер, соответственно.

Скорость расхода первого и второго мономеров, следовательно, описывается уравнениями:

$$\begin{aligned} -\frac{dm_1}{d\tau} &= k'_{21} n^* m_1 = \frac{k'_{21} k''_{21} k''_{22} n_0 m_1}{k''_{21} k''_{22} + k'_{21} k''_{22} m_1 + k'_{22} k''_{21} m_2}; \\ -\frac{dm_2}{d\tau} &= k'_{22} n^* m_2 = \frac{k'_{22} k''_{22} k''_{21} n_0 m_2}{k''_{21} k''_{22} + k'_{21} k''_{22} m_1 + k'_{22} k''_{21} m_2}. \end{aligned}$$

Тогда отношение скоростей реакций, характеризующее изменение дифференциального состава образующегося сополимера, будет:

$$\frac{dm_1}{dm_2} = \frac{dA}{dB} = \frac{k'_{21}}{k'_{22}} \frac{m_1}{m_2} = \alpha \frac{m_1}{m_2}.$$

Получили уравнение Уолла, в котором константа сополимеризации равна отношению констант скоростей реакций образования промежуточных треугольных комплексных соединений.

При раздельной полимеризации, т. е. при $m_1 = 0$ или $m_2 = 0$, приведенные уравнения принимают вид:

$$w_1 = -\frac{dm_1}{d\tau} = \frac{k'_{21} k''_{21} n_0 m}{k''_{21} + k'_{21} m}$$

и

$$w_2 = -\frac{dm_2}{d\tau} = \frac{k'_{22} k''_{22} n_0 m_2}{k''_{22} + k'_{22} m_2},$$

а отношение скоростей реакций раздельной полимеризации

$$\frac{w_1}{w_2} = \frac{dm_1}{dm_2} = \frac{k'_{21}}{k'_{22}} \cdot \frac{k''_{21} (k''_{22} + k'_{22} m_2)}{k''_{22} (k'_{21} + k'_{21} m_1)} \frac{m_1}{m_2}. \quad (2)$$

Если скорость реакций внутрикомплексной изомеризации очень велика и справедливы неравенства:

$$k''_{21} \gg k'_1 m_1 \text{ и } k''_{21} \gg k'_2 m_2,$$

то в уравнении (2) вторым членом в выражениях сумм можно пренебречь, и оно приобретет вид уравнения сополимеризации:

$$\frac{w_1}{w_2} = \frac{k'_1}{k''_{22}} \cdot \frac{m_1}{m_2}.$$

Следовательно, в этом случае не будет наблюдаться явление «обращение активности» мономеров.

Если при полимеризации вторые реакции являются лимитирующими, то, в пределе $k''_{21} \ll k'_1 m_1$ и $k''_{22} \ll k'_2 m_2$, а $w_1/w_2 = k''_{21}/k''_{22}$, т. е. отношение скоростей раздельной полимеризации двух мономеров не зависит от концентрации мономеров и определяется только отношением констант скоростей реакций внутрикомплексной изомеризации. В этом случае при $k'_1/k''_{22} \neq k''_{21}/k''_{22}$ должно наблюдаться «обращение активности» мономеров.

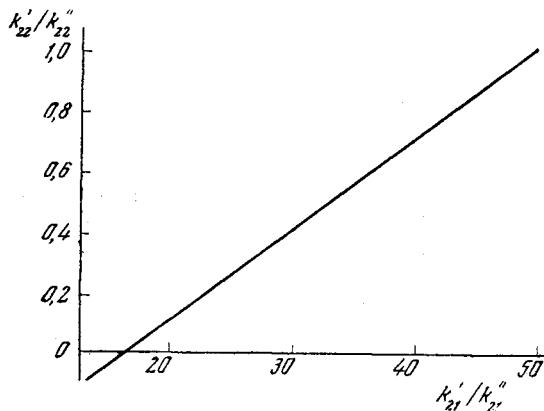


Рис. 3. Зависимость между отношениями констант скоростей элементарных реакций полимеризации для стирола k'_2/k''_2 и изопрена k'_1/k''_{22}

$k''_{21}/k'_{22} = 7$ (константа сополимеризации), не представляет труда найти зависимость k'_{22}/k''_{22} от k'_1/k''_{21} (см. рис. 3). Оказалось, что при значениях $k'_1/k''_{21} < 16,2$ отношение k'_{22}/k''_{22} имеет отрицательное значение, что не имеет физического смысла, так как величины k'_{22} и k''_{22} всегда положительны.

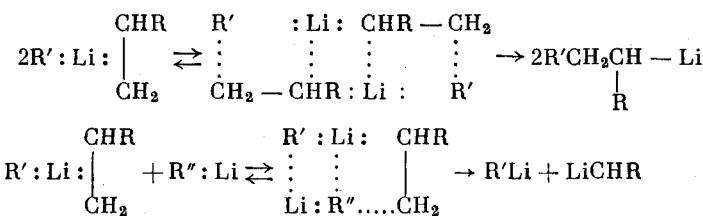
Следовательно, значение k'_1/k''_{21} всегда больше 16,2, т. е. лимитирующей реакцией в случае раздельной полимеризации изопрена является элементарная реакция внутрикомплексной изомеризации. Другими словами, треугольное комплексное соединение изопрена с литийорганическими соединениями является достаточно устойчивым и сравнительно медленно изомеризуется в линейное комплексное соединение.

Наоборот при раздельной полимеризации стирола отношение k'_{22}/k''_{22} , вероятно, всегда меньше единицы, т. е. промежуточное треугольное комплексное соединение является малоустойчивым и сравнительно быстроизомеризуется в линейное — в активный центр. Благодаря последнему обстоятельству при раздельной полимеризации стирол является более активным мономером по сравнению с изопреном или тем более с дивинилом.

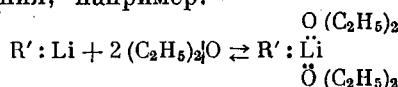
Таким образом, «сольватацию» активного центра полимеризации дивинилом или изопреном, о которой указывалось в наших более ранних работах, следует рассматривать не как образование сольватной оболочки в результате электростатического или ван-дер-ваальсовского взаимодействия реагентов, а как образование промежуточных, достаточно устойчивых комплексных соединений лития постоянного стехиометрического состава.

В рассматриваемой паре мономеров скорость реакции раздельной полимеризации изопрена в стационарный период примерно в 5 раз меньше, чем таковая для стирола (начальная концентрация мономеров 2 моль/л). Воспользовавшись уравнением (2) и приняв отношение

Обрыв реакции роста цепей, как уже указывалось [9], происходит в результате взаимодействия активных центров полимеризации между собой или с металлорганическими соединениями:

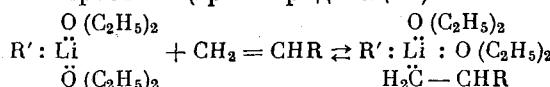


В свете изложенного роль электронодонорных добавок (эфиры, амины, тиоэфиры и т. д.), оказывающих влияние на состав получающихся сополимеров [4, 6, 7, 8], заключается в следующем. Перечисленные вещества с литийорганическими соединениями образуют достаточно устойчивые комплексные соединения, например:



Эфиры или амины являются более сильными основаниями по сравнению с любыми непредельными углеводородами, в том числе способными к полимеризации, поэтому невозможно образование промежуточных линейных и треугольных комплексных соединений, о которых говорилось ранее.

Вероятно, промежуточным соединением при полимеризации является комплексное соединение лития с высшим координационным числом тетраэдрического строения (sp^3 -гибридизация):



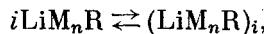
В таких комплексных соединениях связь $R' - Li$ значительно более поляризована, чем в комплексных углеводородных соединениях, и поэтому группа R' более реакционноспособна. Полярность связи $R' - Li$ увеличивается с повышением поляризуемости радикала R' . Соединение в целом должно быть малоустойчивым, так как реакция внутрикомплексной изомеризации должна протекать с большой скоростью из-за высокой реакционной способности радикала R' .

Перечисленные обстоятельства, с одной стороны, становятся решающими для ускорения реакции полимеризации в целом, с другой, приводят к изменению «относительной» активности мономеров, так как определяющие состав сополимера реакции комплексообразования в обоих случаях оказываются наиболее медленной стадией суммарной реакции полимеризации.

При сополимеризации изопрена и стирола наличие 4% диэтилового эфира (0,39 моль/л) приводит к значительному ускорению реакции (0,025 моль/л · мин вместо 0,012 моль/л · мин в бензольном растворе без добавки эфира) (см. рис. 1, кривые 6 и 4). Так как относительные активности изопрена и стирола сближаются, то па кинетической кривой отсутствует перегиб, характерный для сополимеризации в бензольном растворе.

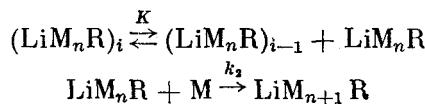
Недавно сделанная попытка [4] объяснения «обращения активностей» мономеров при сополимеризации изопрена и стирола этиллитием на основании представлений о различии в устойчивости ассоциатов литийполистирола и литийполизопрена не является убедительной по двум причинам: во-первых — соображения высказаны в самом общем виде, во-вторых — они основываются на ошибочной гипотезе о существенном влиянии на кинетику полимеризации стирола ассоциации литийорганических соединений [10, 11].

Наличие ассоциации этил- или бутиллития в углеводородных растворах не может служить основанием для предположения о существовании аналогичных ассоциатов высокомолекулярных литийорганических соединений. Наиболее вероятно, что уже при наличии 10—12 атомов углерода в металлоганическом соединении устойчивость ассоциатов очень мала. Еще меньше оснований имеет предположение, выдвинутое Велхом [10] о существовании равновесия:



где $i = 7$, т. е. предположение, допускающее отсутствие достаточно стабильных ассоциатов с числом i от 2 до 6, тем самым допускающее возможность реакции 7-го порядка (!).

Если согласиться с выдвинутой гипотезой, то более правильно реакцию полимеризации следует представлять как сложную реакцию, состоящую из двух элементарных [4]:



Такой процесс характеризуется следующими равенствами:

$$\begin{aligned} K &= \frac{[(\text{LiM}_n\text{R})_{i-1}] [\text{LiM}_n\text{R}]}{[(\text{LiM}_n\text{R})_i]} ; \quad [(\text{LiM}_n\text{R})_{i-1}] = [\text{LiM}_n\text{R}] \\ n_0 &= [\text{LiM}_n\text{R}] + (i-1) [(\text{LiM}_n\text{R})_{i-1}] + i [(\text{LiM}_n\text{R})_i], \end{aligned}$$

где n_0 — исходная концентрация литийорганического соединения, определяемая химическим анализом.

Решение системы уравнений относительно $[\text{LiM}_n\text{R}]$ имеет вид:

$$[\text{LiM}_n\text{R}] = \frac{1}{2} K \left(\sqrt{1 + \frac{4n_0}{iK}} - 1 \right), \quad (3)$$

т. е. показывает зависимость концентрации ассоциированных молекул литийорганических соединений от исходной концентрации литийорганического соединения n_0 и от константы диссоциации K .

Рассмотрим предельные случаи. При малых концентрациях литийорганического соединения ($n_0 \ll 1$) и больших значениях константы диссоциации, когда $4n_0/iK \leq 0,3$, уравнение (3) приобретает вид:

$$[\text{LiM}_n\text{R}] = \frac{K}{2} \left\{ \left(1 + \frac{2n_0}{iK} \right) - 1 \right\} = \frac{n_0}{i},$$

Следовательно, скорость реакции полимеризации будет пропорциональна исходной концентрации литийорганических соединений:

$$w = -\frac{dm}{d\tau} = k_2 [\text{LiM}_n\text{R}] m = \frac{k_2}{i} n_0 m.$$

Если литийорганические соединения слабо диссоциированы, т. е. константа диссоциации очень мала и поэтому обеспечиваются следующие неравенства: $4n_0/iK^{1/2} \geq 1$ и $2(n_0/iK)^{1/2} \geq 1$, то уравнение (3) приобретает вид: $n = (Kn_0/i)^{1/2}$. Следовательно, скорость реакции полимеризации будет пропорциональна корню квадратному из исходной концентрации литийорганических соединений:

$$w = -\frac{dm}{d\tau} = k_2 [L \cdot M_n R] \cdot m = k_2 \left(\frac{K}{i} \right)^{1/2} \cdot n_0^{1/2} m.$$

Во всех промежуточных случаях скорость реакции будет пропорциональна исходной концентрации катализатора в степени, лежащей между

$\frac{1}{2}$ и 1. Между тем экспериментальные данные для случая полимеризации изопрена [4, 9] и стирола [10] показывают отсутствие зависимости скорости полимеризации от концентрации катализатора в большом интервале их значений или даже снижение скорости полимеризации с повышением концентрации катализатора [4].

Следовательно, ожидаемая закономерность не подтверждается экспериментально. Это является достаточно убедительным аргументом для признания ошибочными представления о существенной роли ассоциации литийорганических соединений в реакции роста полимерных цепей.

Экспериментальная часть

Очищенный перед опытом изопрен сушили металлическим натрием, бутиллитием и перегоняли в вакууме в реакционные ампулы (т. кип. 33,9—34,1°, n_D^{20} 1,4219).

Очищенный стирол перед использованием обрабатывали металлическим натрием и перегоняли (т. кип. 40,5—41°/16 мм, n_D^{20} 1,5458).

Бензол сушили металлическим натрием и бутиллитием (т. кип. 79,5°, n_D^{20} 1,5030).

n-Бутиллитий синтезировали из металлического лития и хлористого *n*-бутила в *n*-тексане. Концентрацию бутиллита в растворе определяли по методу двойного титрования.

Полимеризацию проводили в двухкамерных ампулах [1, 2] при 30°; суммарная концентрация мономеров была 2 моль/л и бутиллита — 0,004 моль/л. Сокращение объема при полимеризации, эквивалентное 0,001 моля мономера, соответствует для изопрена — 0,025 мл и для стирола — 0,021 мл.

Состав сополимеров определяли рефрактометрическим методом: коэффициент преломления полизопрена принят n_D^{20} 1,5210 и полистирола в высокоэластическом состоянии n_D^{20} 1,5903.

Выходы

1. Показано, что зависимость состава сополимера изопрена и стирола от состава исходной смеси мономеров при полимеризации бутиллитием удовлетворительно описывается уравнением сополимеризации Уолла.

2. Определены константы сополимеризации изопрена ($\alpha = 7,0 \pm 0,6$) и стирола ($\beta = 0,14 \pm 0,02$).

3. Найдено, что относительная скорость полимеризации изопрена и стирола в процессе их совместной полимеризации не зависит от соотношения исходных концентраций мономеров.

4. Предложен механизм элементарных реакций при совместной полимеризации изопрена и стирола, объясняющий явление «обращения активности» мономеров при сополимеризации.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
12 XI 1960

ЛИТЕРАТУРА

- Г. В. Ракова, А. А. Коротков, Докл. АН СССР, **119**, 982, 1958.
- Г. В. Ракова, А. А. Коротков, Ли Цзун-чан, Докл. АН СССР, **126**, 582, 1959.
- А. А. Коротков, Н. Н. Чеснокова, Высокомолек. соед., **2**, 365, 1960.
- Ю. Л. Спирин, Д. К. Поляков, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, СССР, Москва, 1960 г., секция II, стр. 184; см. также Высокомолек. соед., **2**, 1082, 1960.
- А. А. Коротков, С. П. Миценгендлер, В. Н. Красулина, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, СССР, Москва, 1960 г., секция II, стр. 268.
- А. А. Коротков, Mezinardni symposium makromolekularni chimie, Praha, 1957, Documentation — 66, см. также Angew. Chem., **70**, 85, 1958.
- D. J. Kelley, A. V. Tobolsky, J. Amer. Chem. Soc., **81**, 1597, 1959.
- А. А. Коротков, С. П. Миценгендлер, К. А. Алиев, Высокомолек. соед., **2**, 1811, 1960.
- А. А. Коротков, Н. Н. Чеснокова, Л. Б. Трухманова, Высокомолек. соед., **1**, 46, 1959.
- T. J. Welch, J. Amer. Chem. Soc., **81**, 1345, 1959.
- K. F. O. Driscoll, A. V. Tobolsky, J. Polymer Sci., **35**, 259, 1959.

**BUTYLLITHIUM CATALYZED COPOLYMERIZATION OF ISOPRENE
AND STYRENE*****A. A. Korotkov, G. V. Rakova*****S u m m a r y**

The copolymerization of isoprene and styrene under the influence of butyllithium in benzene at 30° has been investigated (catalyst concentration 0.004 Mole/l, over-all monomer concentration 2 Mole/l). The composition of the copolymer as function of the initial monomer mixture obeys Wall's equation: $\lg A/A_0 = \alpha \lg B/B_0$. The monomer reactivity constants are $\alpha = 7.0 \pm 0.6$ (for isoprene), $\beta = 0.14 \pm 0.02$ (for styrene); $\alpha \cdot \beta \approx 1$. Separately, styrene polymerizes ca. 5 times as fast as isoprene, whereas on copolymerization isoprene proves to be the more active monomer. The «reversal of activity» of the monomers is explained by the stability of their intermediate complexes with lithium. The monomer reactivity ratios of isoprene and styrene are independent of the initial monomer ratios.