

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 7

1964

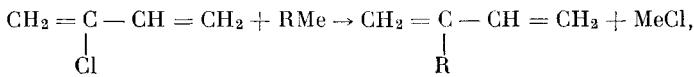
УДК 66.095.264 + 678.763

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ХЛОРОПРЕНА ПОД ВЛИЯНИЕМ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

I. СИСТЕМА ХЛОРОПРЕН — ЛИТИЙБУТИЛ

*Б. Л. Ерусалимский, И. Г. Красносельская,
В. В. Мазурек*

О полимеризации хлоропрена под влиянием металлоорганических соединений имеются только краткие упоминания [1—4]; систематические исследования в этой области полностью отсутствуют. Своевобразие этого процесса состоит в большой роли реакции обрыва, приводящей к необратимой гибели активных центров. Значение указанной реакции, которая, по-видимому, протекает по типу:



определяется природой металлоорганического соединения и среды, что находит свое выражение в предельной конверсии, достижимой при применении того или иного возбудителя. Так, при попытке полимеризации хлоропрена под влиянием нафталиннатрия в среде тетрагидрофурана при -70° нами наблюдалась мгновенная дезактивация возбудителя без образования полимера. Литийбутил в углеводородной среде при комнатной температуре вызывает полимеризацию хлоропрена, которая практически полностью затухает при достижении конверсии ~ 7 — 9% . Магнийорганические соединения, свободные от эфира, позволяют при 40 — 60° довести полимеризацию хлоропрена примерно до 60% .

В настоящем сообщении приводятся данные о полимеризации хлоропрена под влиянием литийбутила, которые, несмотря на малую эффективность процесса, представляют интерес в связи с тем, что они позволили оценить порядок абсолютных констант скоростей элементарных реакций.

Экспериментальная часть

Хлоропрен, содержащий стабилизатор, выдерживали в течение суток над активированной окисью алюминия, затем переконденсировали на новую порцию активированной окиси алюминия, над которой также выдерживали в течение суток в отсутствие кислорода. Непосредственно перед полимеризацией хлоропрен для окончательной осушки переконденсировали на магнийорганический компонент $\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)_2 - \text{C}_4\text{H}_9\text{MgJ}$, который применяли в виде концентрированного раствора в изопропилбензоле. Далее мономер переконденсировали в тренированный сосуд Шленка и дозировали в ампулы. Хлоропрен, подготовленный таким образом, имеет константы: $n_D^{20} 1,4590$ и $d_2^{20} 0,9550$. По литературным данным $n_D^{20} 1,4583$, $d_2^{20} 0,9583$.

Литийбутил синтезировали из металлического лития и хлористого бутила обычным способом в углеводородной среде и применяли в виде раствора концентрацией 1 моль/л.

Растворители — предельные углеводороды (петролейный эфир, гептан) очищали обычным образом, затем сушили и перегоняли над натриевой проволокой.

Полимеризацию проводили в однокамерных ампулах с дилатометрической шейкой. В тренированную ампулу вводили из сосудов Шленка раствор литийбутила и растворитель, ампулу охлаждали смесью ацетона с сухим льдом и дозировали в нее из сосуда Шленка хлоропрен. Запаянную ампулу помещали в термостат с постоянной температурой; контракцию отмечали каждые 10 мин. По окончании опыта ампулу охлаждали смесью ацетона с сухим льдом, вскрывали и выливали реакционную смесь в метанол, содержащий неозон Д. Полимер промывали метанолом и в некоторых случаях переосаждали из бензола.

Фазовое состояние реакционной смеси, ввиду плохой растворимости полихлоропрена в парафиновых углеводородах, зависит от концентрации мономера. Полимеризация проходила гетерогенно при концентрации мономера до 4 моль/л и гомогенно при концентрации мономера выше этого значения.

Вязкость растворов полихлоропрена в бензоле определяли при 25°. Молекулярный вес рассчитывали по формуле [5]: $[\eta] = 1,55 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0.71}$.

Исходный раствор литийбутила в гептане, использовавшийся в опытах по полимеризации, анализировали обычным методом с использованием хлористого бензила [6]. Ввиду того что распад литийорганического соединения при взаимодействии с мономером происходит с образованием хлористого лития, для определения содержания активного литийорганического соединения в ходе процесса можно было ограничиться установлением общей щелочности смеси. Считая, что количество щелочных примесей остается постоянным во время процесса, рассчитывали концентрацию литийорганических соединений в реакционной смеси.

Расходование литийбутила оценивали по количеству бутана, выделяющегося при разложении реакционной смеси 0,1 н. серной кислотой. Бутан собирали в газовую buretteку, присоединенную к реакционной системе. Для полноты выделения бутана систему продували аргоном. Анализ газовой смеси проводили на хроматографе Хром-1 с пламенно-ионизационным детектором при 40° на колонке, заполненной 3,4-диметилсульфолатом (15%) на кирпиче ИНЗ-600. В качестве газа-носителя использовали азот.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Полимеризацию проводили при концентрации мономера от 2 до 8 и возбудителя от 0,005 до 0,15 моль/л при 25°. Результаты опытов приведены на рис. 1 и 2, а и б. Показано, что начальная скорость полимеризации, которую рассчитывали из конверсии за первые 10 мин., имеет первый порядок по возбудителю для концентрации последнего до 0,1 моль/л*. При дальнейшем повышении концентрации литийбутила скорость процесса

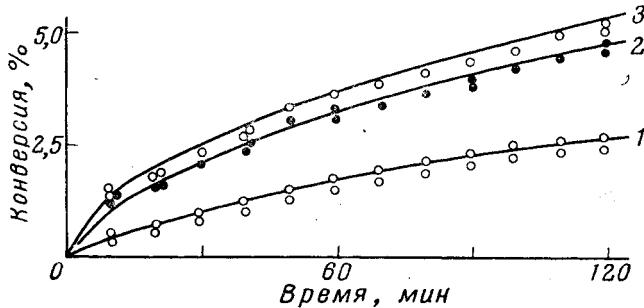


Рис. 1. Кинетика полимеризации хлоропрена под влиянием литийбутила при 25°.

Концентрация мономера — 2 моль/л, возбудителя: 1 — 0,03; 2 — 0,10; 3 — 0,15 моль/л

остается постоянной. Отметим, что в других системах литийбутил — мономер (например, стирол, изопрен) отсутствие зависимости скорости полимеризации от концентрации литийбутила наблюдается при гораздо более низких его концентрациях [7—10]. По-видимому, это явление, которое обычно объясняют ассоциацией литийбутила, наступает в случае хлоро-

* Данные о полимеризации при концентрации возбудителя от 0,005 до 0,02 и при 0,04 моль/л получены Н. П. Байковой.

прена в другой концентрационной области в связи с тем, что степень ассоциации литийбутила здесь существенно ниже, чем в неполярных мономерах. По мономеру начальная скорость полимеризации также имеет первый порядок (рис. 2, б).

Для понимания механизма рассматриваемого процесса, в котором существенную роль играет необратимая дезактивация растущих цепей, как это следует из характера кривых конверсия — время (рис. 1), было необходимо изучить кинетику изменения концентрации литийорганических

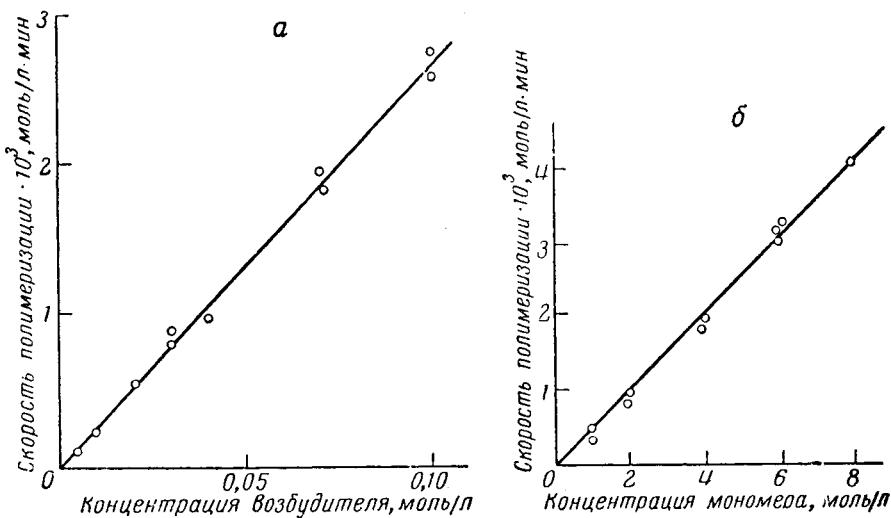


Рис. 2. Зависимость начальной скорости полимеризации хлоропрена под влиянием литийбутила при 25° от концентрации: а — возбудителя (концентрация мономера — 2 моль/л); б — мономера (концентрация возбудителя — 0,03 моль/л)

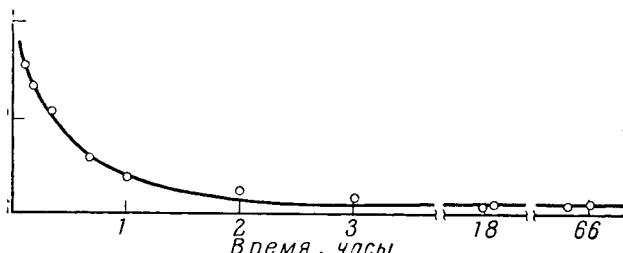


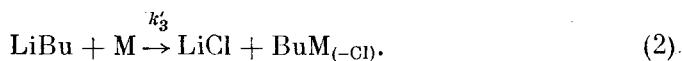
Рис. 3. Изменение концентрации активных литийорганических соединений в ходе процесса при полимеризации хлоропрена под влиянием литийбутила при 25°.

Концентрация возбудителя — 0,10 моль/л, мономера — 6 моль/л. Точки — экспериментальные данные; кривая рассчитана по уравнению (3). По оси ординат — концентрация литийорганических соединений, моль/л (A)

соединений в ходе полимеризации. Используя методику, описанную в экспериментальной части, мы установили, что уже через 0,5 мин. после начала полимеризации содержание литийбутила составляет менее 5%, а общая концентрация литийорганических соединений — 80% от исходной концентрации возбудителя. Процесс расходования литийорганических соединений, протекающий с большой скоростью в начальной стадии поли-

меризации (первые 1—2 мин.), далее существенно замедляется и при достижении концентрации $\sim 20\%$ от начальной практически полностью останавливается (рис. 3).

Остановимся сначала на данных, касающихся самого литийбутила. По-видимому, падение его концентрации объясняется параллельным протеканием реакций инициирования (1) и гибели возбудителя (2):



Обе реакции являются псевдомономолекулярными с константами $k_1[\text{M}]$ и $k'_3[\text{M}]$. В дальнейшем они будут для краткости обозначаться k_1 и k'_3 .

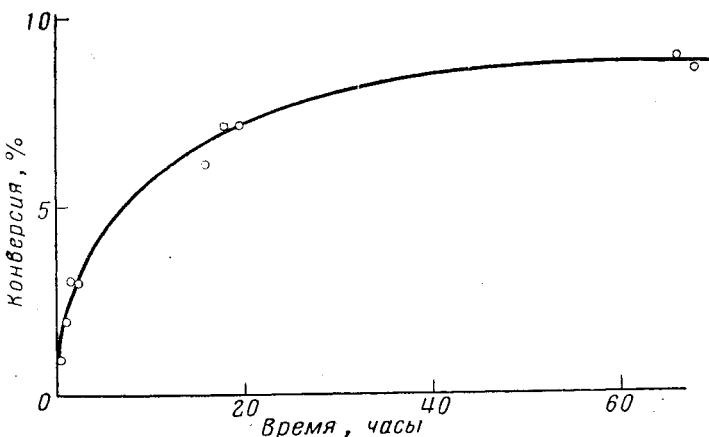


Рис. 4. Кинетика полимеризации хлоропрена под влиянием литийбутила при 25°.

Концентрация возбудителя — 0,10 моль/л, мономера — 6 моль/л. Точки — экспериментальные данные; кривая рассчитана по уравнению (17)

Учитывая указанные выше значения для концентрации литийбутила и суммарной концентрации литийорганических соединений через 0,5 мин. после начала полимеризации, получим:

$$k_1 + k'_3 = \frac{2,3}{0,5} \lg \frac{100}{5} = 6,0 \text{ мин}^{-1}, \quad \frac{k_1}{k'_3} \frac{[\text{LiR}]}{[\text{LiCl}]} \cong \frac{80 - 5}{20} = 3,75.$$

Отсюда можно найти значения индивидуальных констант: $k_1 = 4,7$, $k'_3 = 1,3 \text{ мин}^{-1}$. Из-за погрешностей эксперимента эти значения, правильно отражающие порядок соответствующих величин, следует считать приближенными. Таким образом, процесс полимеризации в данной системе протекает нестационарно — инициирование заканчивается немногим более чем через 0,5 мин.; интенсивный обрыв продолжается еще некоторое время после завершения инициирования (рис. 3).

Переходя к результатам, характеризующим судьбу растущих цепей, отметим, что резкое изменение скорости исчезновения металлоорганических соединений на ранней стадии процесса указывает на более быстрый обрыв коротких цепей (как будет показано далее, молекулярный вес полимера существенно возрастает с конверсией). Своебразие дальнейшей стадии процесса характеризуется отсутствием соответствия между ходом кривых конверсия — время, с одной стороны, и изменением концентрации литийорганических соединений, с другой (рис. 3 и 4). К моменту полного

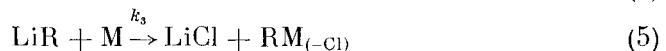
прекращения падения концентрации последних процесс полимеризации не останавливается, а продолжается, правда, с небольшой скоростью, в течение многих часов. Этот факт приводит к заключению об изомеризации растущих цепей LiR в соединения, способные к росту, для которых реакция обрыва отсутствует или имеет чрезвычайно малое значение. Далее мы будем их обозначать через LiR'. Указанный вывод находит свое подтверждение в кинетическом анализе экспериментальных данных. Уменьшение суммарной концентрации литийорганических соединений удовлетворительно описывается эмпирическим уравнением типа:

$$C = A + Be^{-at},$$

где

$$A = 0,0280, B = 0,0426 \text{ и } a = 0,0283. \quad (3)$$

Принимая, что для активных центров LiR параллельно с реакцией (4) протекают реакции обрыва (5) и изомеризации (6):



можно выявить физический смысл постоянных A , B и a

Реакция обрыва является псевдомономолекулярной с константой скорости k_3 (в нее включаем концентрацию мономера)

$$[\text{LiR}] = [\text{LiR}]_0 e^{-(k_3+k_4)t}. \quad (7)$$

Концентрацию $[\text{LiR}']$ определяем по уравнению

$$\frac{d[\text{LiR}']} {dt} = k_4 [\text{LiR}], \quad (8)$$

подставляя вместо $[\text{LiR}]$ ее выражение из (7) и интегрируя:

$$[\text{LiR}'] = \frac{k_4 [\text{LiR}]_0}{k_3 + k_4} \{1 - e^{-(k_3+k_4)t}\}. \quad (9)$$

Суммарную концентрацию C можно выразить как:

$$C = [\text{LiR}] + [\text{LiR}']. \quad (10)$$

Концентрация исходного возбудителя сюда не включена, так как последний полностью исчезает в самом начале процесса.

После подстановки (7) и (9) в (10) и некоторых преобразований приходим к уравнению:

$$C = \frac{k_4 [\text{LiR}]_0}{k_3 + k_4} + \frac{k_3 [\text{LiR}]_0}{k_3 + k_4} e^{-(k_3+k_4)t}, \quad (11)$$

которое идентично уравнению (3). Из (11), используя численные значения соответствующих постоянных, находим $[\text{LiR}]_0 = 0,0706 \text{ моль/л}$, $k_3 = 0,0471$ и $k_4 = 0,0112$. Величина $[\text{LiR}]_0$, характеризующая концентрацию растущих цепей в момент завершения инициирования, является в известной мере условной. Она вычислена экстраполяцией на нулевое время по экспериментальным данным, отвечающим $t = 5 \text{ мин.}$ и выше.

Как мы отмечали, переход LiR в изомерную форму LiR' сопровождается падением скорости полимеризации, но не полным ее прекращением; последнее отмечается существенно позже. Это указывает на иной механизм роста цепей типа LiR', по сравнению с таковым для цепей LiR, а также на существование дальнейших превращений, приводящих к образованию неактивной для реакции роста формы, которая, однако, может быть обнаружена аналитическим путем, как металлоорганическое соединение.

Перед рассмотрением химизма этих реакций остановимся на

кинетическом анализе высказанного предположения. Кроме приведенных выше реакций, в общую кинетическую схему должен быть включен рост (12) и обрыв (13) цепей:



Концентрацию LiR' можно определить по уравнению, отвечающему случаю консеквативных и параллельных реакций первого порядка [11]:

$$[\text{LiR}'] = \frac{[\text{LiR}]_0 k_4}{k_3 + k_4 - k_{3a}} (e^{-k_{3a}t} - e^{-(k_3+k_4)t}). \quad (14)$$

Скорость полимеризации определяется уравнением:

$$-\frac{d[\text{M}]}{dt} = k_2 [\text{LiR}] [\text{M}] + k_{2a} [\text{LiR}'] [\text{M}]. \quad (15)$$

Подставляя в (15) значения $[\text{LiR}]$ и $[\text{LiR}']$ из уравнений (7) и (14), интегрируя и заменяя величину $-\ln [\text{M}] / [\text{M}]_0$ на $1 - ([\text{M}] / [\text{M}]_0)$, приходим к выражению:

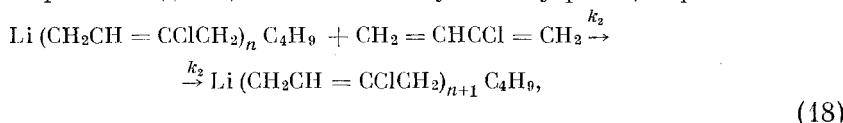
$$\begin{aligned} \frac{[\text{M}]_0 - [\text{M}]}{[\text{M}]_0} = & \left(\frac{k_2 [\text{LiR}]_0}{k_3 + k_4} - \frac{k_{2a} k_4 [\text{LiR}]_0}{(k_3 + k_4)(k_3 + k_4 - k_{3a})} \right) (1 - e^{-(k_3+k_4)t}) + \\ & + \frac{k_4 k_{2a} [\text{LiR}]_0}{(k_3 + k_4 - k_{3a}) k_{3a}} (1 - e^{-k_{3a}t}). \end{aligned} \quad (16)$$

Методом последовательных приближений по экспериментальным данным было найдено, что кривая конверсии описывается уравнением:

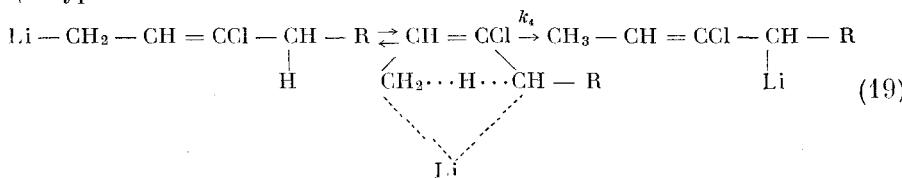
$$\frac{[\text{M}]_0 - [\text{M}]}{[\text{M}]_0} = 0,0276 (1 - e^{-0,0283t}) + 0,0624 (1 - e^{-0,0011t}), \quad (17)$$

которое, как это видно из рис. 4, находится в хорошем соответствии с экспериментом. Комбинируя уравнения (16) и (17) и используя найденные ранее константы, находим: $k_2 = 0,0120$, $k_{2a} = 0,00236$, $k_{3a} = 0,0011$.

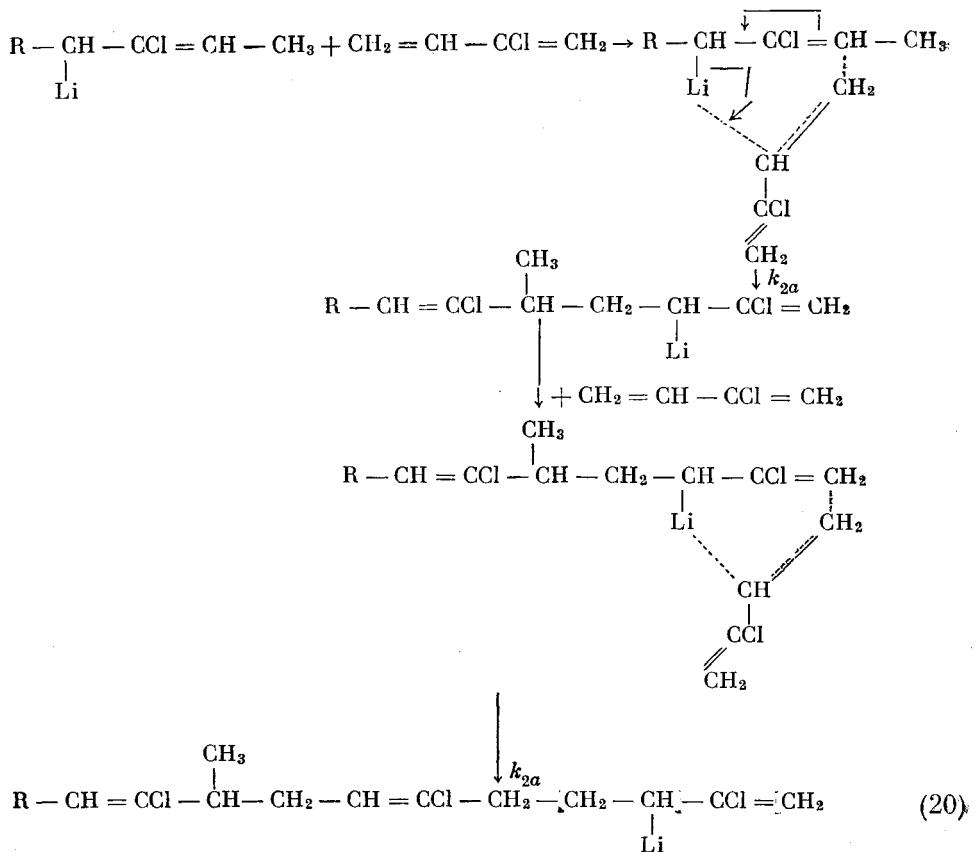
В настоящее время нет возможности дать полностью обоснованную химическую картину полимеризации хлоропрена под влиянием литийбутила. Тем не менее, некоторые предположения, вытекающие из изложенного материала, могут быть сделаны. По-видимому, факт изомеризации растущих цепей (уравнение (6)) не вызывает сомнения. Сложность состоит в интерпретации химизма этой реакции и особенно реакции роста на изомеризованных цепях, которая, на чем мы уже останавливались, должна протекать по механизму, отличному от такового для цепей типа LiR . При этом следует учитывать, что, по данным ИКС*, полихлоропрен, образующийся в описанных условиях, построен в основном из звеньев *транс*-1,4. Принимая для цепей LiR обычную схему реакции роста



мы считаем вероятными для реакций изомеризации и роста цепей следующие уравнения:



* Данные о структуре полихлоропрена получены в ИВС Е. И. Покровским.



■ т. д.

Реакция дезактивации (13), вероятно, представляет собой образование гидрида лития.

Предлагаемый механизм не является единственной возможной трактовкой. Он может быть представлен как реакция, идущая через образование комплекса по Короткову [12].

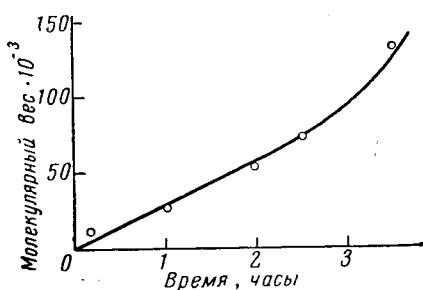


Рис. 5. Зависимость молекулярного веса полимера от конверсии при полимеризации хлоропрена под влиянием литийбутила при 25°. Концентрация возбудителя — 0,1 моль/л, мономера — 6 моль/л

В заключение отметим, что акты передачи цепи, по-видимому, не имеют заметного значения в данной системе, на что указывают результаты измерения молекулярных весов полимеров на разных стадиях полимеризации. Как оказалось, средний молекулярный вес полихлорпрена непрерывно увеличивается с конверсией (рис. 5). Отсюда следует также, что рост цепи представляет собой в рассматриваемом случае последовательный металлоорганический синтез.

Авторы выражают глубокую признательность А. А. Короткову за ценную дискуссию.

Выводы

- При полимеризации хлоропрена под влиянием литийбутила существенная роль принадлежит реакциям дезактивации растущих цепей, что исключает возможность достижения высоких конверсий.
- Полученные кинетические данные указывают на анионный механизм процесса.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
13 VIII 1963

ЛИТЕРАТУРА

- Б. Л. Ерусламский, А. В. Меркурева, Н. П. Байкова, Высокомолек. соед., 3, 798, 1961.
- Б. А. Долгопольск, Б. Л. Ерусламский, А. П. Кавуненко, А. В. Меркурева, Высокомолек. соед., 4, 1333, 1962.
- Б. А. Долгопольск, Б. Л. Ерусламский, Е. Н. Кропачева, Е. И. Тилякова, J. Polymer Sci., 58, 1333, 1962.
- Б. Л. Ерусламский, И. Г. Красносельская, Тезисы докладов конференции по катализитическим реакциям в жидкой фазе, Алма-Ата, 1962, стр. 119.
- N. Mochel, J. Nichols, Industr. and Engng. Chem., 43, 154, 1954.
- К. А. Кочешков, Т. В. Талалаева, Синтетические методы в области металлоорганических соединений лития, натрия, калия, рубидия и цезия, Изд. АН СССР, 1949, стр. 26 и 352.
- А. А. Коротков, Н. Н. Чеснокова, Л. Б. Трухманова, Высокомолек. соед., 1, 1, 1959.
- J. Minoux, N. Marshall, Compt. rend., 250, 3650, 1960.
- K. O' Driscoll, A. Tobolsky, J. Polymer Sci., 35, 259, 1959.
- F. Welch, J. Amer. Chem. Soc., 81, 1345, 1959.
- Р. Заградник, Успехи химии, 30, 1272, 1961.
- А. А. Коротков, С. П. Миценгендлер, В. И. Красулина, J. Polymer Sci., 53, 217, 1962.

POLYMERIZATION OF CHLOROPRENE IN THE PRESENCE OF ORGANOMETALLIC COMPOUNDS

I. THE SYSTEM CHLOROPRENE-BUTYLLITHIUM

B. L. Erusalimskii, I. G. Krasnoselskaya, V. V. Mazurek

Summary

The polymerization of chloroprene in the presence of butyllithium in hydrocarbon medium is characterized by an essential role played by the termination reaction, excluding the possibility of achieving high degrees of conversion. By studying the polymerization kinetics and changing the concentration of the organometallic compound in the course of the polymerization, it has been found that isomerization in the growing chains takes place and that there are two different chain growth reactions for which, as for the other elementary reactions, the values of the individual constants have been found. The molecular weight of the polymers increases during the polymerization process, showing that it is of the type of consecutive organometallic synthesis. The basic type of elementary unit in polychloroprene formed in the given system is the trans 1,4-unit.