

УДК 66.095.26+678.762

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПРОТИВОИОНА И СРЕДЫ В АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА

A. A. Арест-Якубович, С. С. Медведев

В последнее время появился ряд работ по исследованию полимеризации в средах с высокой сольватирующей способностью по отношению к противоиону. Однако кинетические измерения ограничены в основном довольно узким кругом производных стирола. Полимеризация диеновых мономеров в электронодонорных растворителях изучалась лишь для литиевых инициаторов [1, 2].

Нами исследовалась кинетика полимеризации бутадиена в двух электронодонорных растворителях, отличающихся по сольватирующей способности по отношению к противоиону — в тетрагидрофуране (ТГФ) и в диметоксизтане (ДМЭ), а также микроструктура полученных полимеров.

Методы очистки веществ и подготовки опытов были описаны ранее [3]. В качестве инициаторов применяли комплексы соответствующих щелочных металлов и дифенила. При -96° , вследствие малой растворимости таких инициаторов, применяли форполимеры, полученные предварительной реакцией инициатора с небольшим количеством мономера при -60° . Во всех опытах концентрация активных центров составляла $2-4 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Измерения скорости полимеризации в большинстве случаев производили дилатометрически. Для наиболее быстрых процессов (при $k_p > 5$) применяли термостатированный реактор с быстродействующей мешалкой. Путем разбивания тонкостенных стеклянных клапанов в раствор инициатора, находившийся в реакторе, вводили сначала мономер, а затем, через фиксированный промежуток времени, небольшое количество метанола, мгновенно останавливающего процесс. В этом случае скорость определяли по выходу полимера. Для обеспечения термостатирования при наиболее низких температурах применяли частично замороженные жидкости, находящиеся при температуре плавления (октан для -56° и ацетон для -96°). Микроструктуру полимера определяли методом ИК-спектроскопии.

Результаты и обсуждение

Кинетика полимеризации. Как известно, анионная полимеризация бутадиена в электронодонорных растворителях, не являющихся передатчиками цепи, представляет собой типичный пример «живущих» систем. Здесь, по завершении инициирования, наблюдаемый процесс полимеризации включает лишь реакцию роста цепи, скорость которой хорошо описывается уравнением

$$-\frac{dM}{dt} = k_p \cdot n \cdot M,$$

где k_p — константа роста, а n — концентрация активных центров.

Полученные значения k_p приведены в табл. 1, в которую для сравнения включены также значения для литиевых инициаторов в ТГФ, рассчитанные экстраполяцией по данным Спирина и др. [1] и Мортон и сотр. [2].

Следует отметить, что в подобных случаях, по-видимому, могут одновременно присутствовать активные центры разного типа (ионные пары различной степени сольватации [4, 5] и свободные ионы [6, 7]). Кроме того, в случае полимеризации диенов возможно несколько направлений присоединения мономера к активному центру. Поэтому приведенные в табл. 1 данные, хотя и характеризуют собственно процесс роста и не осложнены явлениями ассоциации активных центров и т. п., однако они являются усредненными и не имеют такого значения абсолютных констант, как например, для радикальных процессов.

Таблица 1
Константы роста при анионной полимеризации бутадиена

Противоион	Температура, °C	k_p , л/моль · сек
Растворитель ТГФ		
Li	+10	0,85*
Li	-30	0,14*
Li	-56	0,03*
Na	+10	5,4
Na	-30	1,8
Na	-43	1,05
Na	-56	0,60
Na	-82	0,40
Na	-96	0,29
K	+10	~70
K	-30	17,0
K	-56	3,1
K	-96	0,16
Растворитель ДМЭ		
Li	-30	2,2
Li	-56	1,0
Na	-30	~23
Na	-56	8
K	-56	16

* Экстраполяция дана по литературным данным [1, 2].

ям о падении способности катионов к сольватации с увеличением их радиуса.

Влияние природы противоиона и растворителя проявляется при полимеризации бутадиена значительно сильнее, чем в случае стирола. Для последнего переход от ТГФ к диметиловому эфиру диэтиленгликоля повышает скорость роста в присутствии лития и натрия лишь вдвое [10]. Различия в активности противоионов в случае стирола велики лишь при очень малых значениях концентрации активных центров n ($n \approx 10^{-4}$ — 10^{-5} моль/л) и быстро падают с ростом n [6]. При $n = 1,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л, что примерно соответствует нашим условиям, скорости для лития и калия в ТГФ при 25° отличаются в 2 раза [6] (с бутадиеном при 10° — примерно в 100 раз), а при $n \approx 10^{-2}$ моль/л различия практически исчезают [10]. Следует отметить также, что полученный для бутадиена ряд активности щелочных металлов соответствует обычному для щелочноорганических соединений и обратен найденному для стирола ($\text{Li} > \text{Na} > \text{K} > \text{Rb} > > \text{Cs}$ [6]).

Исследовали также кинетику полимеризации в смешанном растворителе ТГФ — ДМЭ. Найдено, что с изменением соотношения ТГФ / ДМЭ скорость полимеризации в присутствии натриевых инициаторов при -56° меняется плавно, почти линейно (рис. 1). С литиевым противоионом скорость полимеризации в присутствии 10% ДМЭ также лишь немногого выше, чем в чистом ТГФ. Такой характер изменения скорости, не обнаруживающий резкого роста в области малых добавок ДМЭ, говорит о постепенном изменении состава координационной сферы противоиона при изменении состава среды.

Как видно из табл. 1, скорость полимеризации в очень высокой степени зависит от природы щелочного металла и растворителя. Она резко возрастает в ряду $\text{Li} < \text{Na} < \text{K}$ (за исключением температур ниже -80°) и растет с повышением сольватирующей способности растворителя. Замена растворителя влияет на скорость полимеризации в присутствии калиевого противоиона меньше, чем на полимеризацию в присутствии противоионов лития и натрия, что приводит к некоторому сглаживанию различий в их активности при переходе от ТГФ к ДМЭ. Это хорошо согласуется с другими данными о влиянии растворителя на полимеризацию и некоторые другие реакции с участием ионов щелочных металлов [8, 9] и соответствует представлени-

Температурная зависимость показывает, что реакция роста в ТГФ имеет хотя и относительно небольшую, но все же отличную от нулевой энергию активации (~ 6 ккал/моль для Li, K и Cs и $4,4$ ккал/моль для Na [11]). Лишь для натриевого противоиона при температурах ниже -56° было найдено очень низкое значение ($\sim 1,4$ ккал/моль).

Приведенные числа не являются абсолютными характеристиками элементарных актов по причинам, указанным выше для константы роста. В связи с тем, что относительное содержание активных центров разного типа должно меняться с температурой, наблюдаемые значения энергии активации могут включать также тепловые эффекты сolvатации и диссоциации ионных пар и т. п.

Микроструктура полибутадиена. При исследовании полимеризации диеновых мономеров существенный интерес представляет микроструктура получаемых полимеров. Изучение основных факторов, определяющих стереохимию полимеризации, важно не только для оценки практических возможностей получения полимеров определенного строения, но и для выяснения механизма процесса. В то время как кинетические измерения для диеновых мономеров дают лишь усредненные значения по различным возможным актам роста, исследования микроструктуры позволяют судить об относительном весе отдельных направлений присоединения мономера к распушенному концу.

В табл. 2 приведены данные о микроструктуре полимеров, полученных в ДМЭ в широком интервале температур с различными противоионами. В общем виде зависимость микроструктуры полимера от основных характеристик процесса можно проследить на рис. 2, где показана температурная зависимость параметра γ , отражающего отношение скоростей суммарных процессов 1,4 и 1,2:

$$\gamma = \frac{\% \text{ структура } 1,4}{\% \text{ структура } 1,2} = \frac{\Sigma k_{1,4}}{\Sigma k_{1,2}}$$

(данные для ТГФ взяты из [11]). Видно, что микроструктура полимера заметно зависит от природы противоиона и температуры полимеризации и в меньшей степени — от природы растворителя. При низких температурах во всех случаях преобладает структура 1,2; с повышением температуры выше 0° в полибутадиене, полученном в присутствии соединений калия и цезия, появляется значительное количество звеньев 1,4.

При переходе от ТГФ и ДМЭ содержание 1,4-структур в полимерах, полученных в присутствии соединений калия и натрия, несколько снижается, а в случае лития — немногко повышается. Таким образом, как и в случае скорости роста, наблюдается тенденция к сглаживанию различий между противоионами. Однако даже и в ДМЭ полимеры, полученные в присутствии калия при температурах выше 0° , содержат свыше 30% структур 1,4. Из этих данных можно заключить, что влияние противоиона, играющее решающую роль при полимеризации в углеводородных средах [1], сохраняется до некоторой степени и в электронодонорных растворителях.

Таблица 2
Микроструктура полибутадиена, полученного в среде ДМЭ

Температура, °C	Структура*	Содержание структуры (%) в случае противоиона		
		Li ⁺	Na ⁺	K ⁺
40	1	79,6	78,0	66,9
	2	10,4	17,2	26,3
	3	10,0	4,8	6,8
10	1	—	79,9	68,8
	2	—	16,7	25,8
	3	—	3,4	5,4
-30	1	87,2	86,7	78,8
	2	12,8	13,3	19,2
	3	0	0	2,0
-56	1	90,3	89,1	87,0
	2	9,7	10,9	13,0
	3	0	0	0

* 1—1,2; 2 — транс-1,4; 3 — цис-1,4.

Одним из наиболее важных вопросов механизма ионной полимеризации является вопрос о природе активных центров. В последнее время для объяснения некоторых результатов, полученных при исследовании кинетики полимеризации стирола в ТГФ, выдвинуто представление об участии в реакции наряду с ионными парами также и свободных углеводородных карбанионов [6, 7]. По данным этих работ, свободные стирольные анионы в ТГФ при 25° в 300–500 раз более активны, чем ионные пары. Поэтому уже при

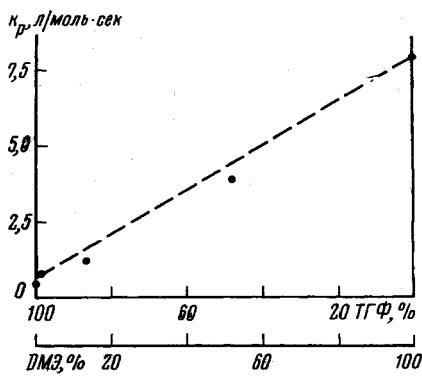


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации бутадиена от состава смешанного растворителя ТГФ – ДМЭ (-56° противоион Na^+)

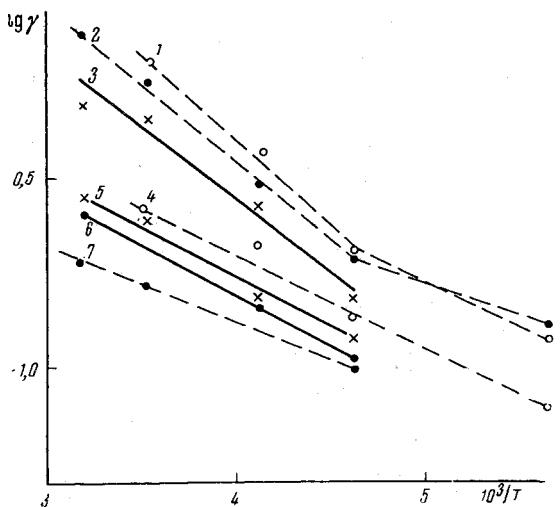


Рис. 2. Влияние условий полимеризации на микроструктуру полибутадиена:
1 – Cs, ТГФ; 2 – K, ТГФ; 3 – K, ДМЭ; 4 – Na, ТГФ; 5 – Na, ДМЭ; 6 – Li, ДМЭ; 7 – Li, ТГФ

общей концентрации активных центров $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, где содержится лишь $\sim 1\%$ свободных анионов, на них образуется 60–80% общего количества полимера.

Полученные нами данные о микроструктуре полибутадиена определенно указывают на участие противоиона в актах роста, причем для противоионов калия и цезия в большей степени, чем для натрия и лития. С другой стороны, как показывают кинетические данные, при полимеризации в присутствии противоионов лития и натрия роль свободных анионов вряд ли может быть велика, так как в этих случаях скорость полимеризации значительно ниже, чем с калием (по крайней мере при температурах выше -60°). Таким образом, можно полагать, что при полимеризации бутадиена в присутствии соединений всех щелочных металлов в исследованной области концентрации активных центров ($2-4 \cdot 10^{-3}$ моль/л) существенную роль играют ионные пары. Наблюдаемое влияние природы противоиона и растворителя на скорость процесса и микроструктуру полимера связано, по-видимому, с различиями во взаимодействии между противоионом и анионом, с одной стороны, и с различиями в составе и прочности сольватов противоиона, с другой.

Меньшую роль свободных анионов при полимеризации бутадиена по сравнению со стиролом легко объяснить, поскольку отрицательный заряд на карбанионе бутадиена делокализован в меньшей степени, чем на стирольном, что повышает энергию взаимодействия его с противоионом.

Более определенные сведения о природе активных центров могут, по-видимому, дать исследования физических свойств «живущих» систем, в частности, измерения их электропроводности, которые проводятся нами в настоящее время.

Авторы выражают благодарность А. Р. Гантмакер за интерес к работе и плодотворное обсуждение результатов.

Выводы

1. Исследованы основные факторы, определяющие кинетику анионной полимеризации бутадиена в электронодонорных растворителях и микроструктуру полимера.

2. Найдено, что скорость полимеризации существенно зависит от природы противоиона (растет в ряду литий < натрий < калий) и растворителя (растет при переходе от ТГФ и ДМЭ).

3. Микроструктура полимера заметно зависит от температуры полимеризации и природы противоиона.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
22 IV 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Л. Спирин, Д. К. Поляков и др., Докл. АН СССР, 139, 899, 1961.
2. M. Morton, E. E. Bostick et al., J. Polymer Sci., A1, 1735, 1963.
3. А. А. Арест-Якубович, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Сб. Карбонцепные высокомолекулярные соединения, Изд. АН СССР, 1963, стр. 87.
4. Д. К. Поляков, Ю. Л. Спирин и др., Докл. АН СССР, 150, 1051, 1963.
5. Р. В. Басова, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 158, 876, 1964.
6. D. N. Bhattacharyya, C. L. Lee, J. Smid, M. Szwarc, Polymer, 5, 54, 1964.
7. H. Hostalka, R. V. Fegini, G. V. Schulz, Makromolek. Chem., 71, 198, 1964.
8. Р. В. Басова, А. А. Арест-Якубович и др., Докл. АН СССР, 149, 1067, 1963.
9. А. А. Арест-Якубович, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 3, 1003, 1961.
10. А. И. Непомнящий, Х. С. Багдасарьян, Кинетика и катализ, 4, 198, 1963.
11. А. А. Арест-Якубович, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 159, 1065, 1964.

EFFECT OF THE NATURE OF COUNTER-ION AND OF THE REACTION MEDIUM IN ANIONIC POLYMERIZATION OF BUTADIENE

A. A. Arrest-Yakubovitch, S. S. Medvedev

Summary

It was studied the kinetics of butadiene polymerization caused by the compounds of the metals of the I group (concentration of active centers $2-4 \cdot 10^{-3}$ mol/l) in tetrahydrofuran (THF) and dimethoxyethane (DME) and the microstructure of the polymers obtained. The polymerization rate considerably depends on the nature of the counter-ion and the solvent. At temperatures above -60°C the rate sharply increases in order Li < Na < K. Coming from THF to DME the polymerization rate is also strongly increased the rise being somewhat less for potassium than for lithium and sodium. At gradual change of the mixed solvent THF — DME composition the rate is linearly changed without sharp increase in the range of low DME concentrations. The polymer microstructure is mainly determined by the reaction temperature and the nature of the counter-ion and suggested changes at coming from THF to DME. On the basis of the results obtained it was suggested that at the anionic butadiene polymerization at concentrations of active centers of $2-4 \cdot 10^{-3}$ mol/l and not very low temperatures (above -60°C) the main part play ion pairs but not the free carbanions of polybutadiene.