

К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ ПРИРОДЫ КАРБАНИОНА И ПРОТИВОИОНА НА РЕАКЦИИ РОСТА ЦЕПИ ПРИ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

P. B. Басова, A. P. Гантмахер, C. C. Медведев

При исследовании гомополимеризации углеводородных мономеров в присутствии калийорганических инициаторов в неполярных и малополярных средах ранее было обнаружено, что изученные мономеры по своей активности располагаются в ряд: стирол > бутадиен > изопрен > α -метилстирол [1]. Данные о составах сополимеров систем стирол — бутадиен и стирол — изопрен, полученных в тех же условиях, указывали на существование симбатности между активностями мономеров в раздельной и совместной полимеризации [2]. Аналогичный ряд активностей наблюдался при анионной сополимеризации этих мономеров с LiR в тетрагидрофуране (ТГФ) [3]. Однако при гомополимеризации в тех же условиях скорость роста цепи для α -метилстирола была значительно выше, чем в случае бутадиена и особенно изопрена [3]. Такая высокая активность α -метилстирола при гомополимеризации объяснена [3] понижением энергии взаимодействия компонентов в ионной паре литийполи- α -метилстирола вследствие стерических факторов (разветвленный карбанион).

Представлялось интересным выявить влияние изменения энергии взаимодействия компонентов ионной пары на эти процессы при варьировании электроноакцепторных свойств противоиона и строения карбанионной компоненты активного центра. С этой целью в настоящей работе сополимеризацию системы α -метилстирол — изопрен исследовали в присутствии калийорганических инициаторов, с которыми при одинаковой структуре сольватов противоиона энергия взаимодействия компонентов ионной пары должна быть ниже, чем в случае сополимеризации этой же системы в присутствии LiR.

Кинетику сополимеризации и составы сополимеров пары α -метилстирол — изопрен исследовали при суммарной концентрации мономеров ~ 2 моль/л и -50° в смеси кумол — тетрагидрофуран (ТГФ), содержащей ~ 50 объемн. % ТГФ. В качестве инициатора использовали дикалийтетрамер α -метилстирола, в присутствии которого скорость реакции инициирования полимеризации указанных мономеров больше или равна скорости роста цепи.

Кинетику раздельной полимеризации изопрена и α -метилстирола в этих условиях изучали ранее [1]. Методика эксперимента описана в [3—6].

Как следует из полученных результатов (см. таблицу), при всех изученных соотношениях компонентов исходной смеси происходит существенное обогащение сополимера изопреном. Вычисленные из полученных данных значения констант сополимеризации равны $r_1 = 2,5$ (изопрен), $r_2 = 0,1$ (α -метилстирол). Согласно полученным данным, как в гомо-, так и в сополимеризации в присутствии калийорганических соединений α -метилстирол значительно менее активен, чем изопрен, т. е. отмечавшаяся ранее для других систем симбатность реакционной способности мономеров в раздельной и совместной полимеризации здесь сохраняется. Однако сополимеры, полу-

Сополимеризация изопрена (M_1)
и α -метилстирола (M_2) в присутствии KR при -50°
(Растворитель — кумол и ТГФ,
50 объемн. %)

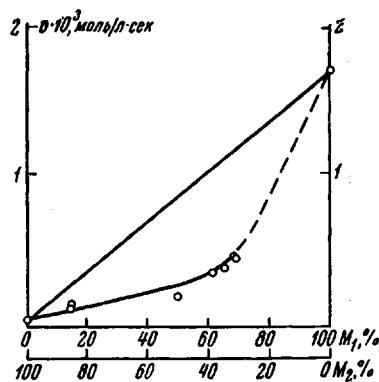
Содержание M_1 , мол. %			
	в исходной смеси	в полимере	Конверсия, %
14,5		57,5	6
15,3		57,5	9
24,8		58	8
50		72	19
63,5		77,9	30
65,3		83,6	13
68,5		84,1	41,5

ченные в присутствии KR, в значительно меньшей степени обогащены изопреном, чем в случае LiR [3].

Как отмечалось ранее [3], с LiR наблюдалась антибатность в активностях изопрена и α -метилстиrola при переходе от раздельной полимеризации к совместной.

Согласно данным, полученным нами ранее при изучении структур полибутадиенов [4, 6], в случае KB в условиях, аналогичных проведению сополимеризации, в значительной степени был представлен координационный тип процесса, вследствие меньших электроно-акцепторных свойств калия и меньшей степени его сольватации по сравнению с литием. В соответствии с этим различие в составах сополимеров, полученных в присутствии LiR и KB, связано с разной природой активных центров в этих системах.

Интересно отметить, что в то время, как скорость гомополимеризации диенов в присутствии ТГФ с литийорганическими инициаторами ниже, чем с калийорганическими, в случае α -метилстиrola скорость с LiR значительно выше, чем с KR, что, как отмечалось, связано с разной природой активных центров в этих системах. Возможно, что вследствие большей сольватации литиевого противоиона соответствующая ионная пара активного центра, содержащая разветвленный α -метилстирольный карбанион, в большей степени диссоциирована на ионы, т. е. степень участия более активных в анионной полимеризации свободных α -метилстирольных карбанионов, и соответственно скорость полимеризации, возрастает при переходе от калийорганических инициаторов к литийорганическим. Возрастание скорости полимеризации в среде тетрагидрофурана при переходе от KR к LiR в связи с большей степенью сольватации противоиона Li^+ и большей степенью диссоциации ионных пар на свободные ионы отмечалось при полимеризации стирола [7], где взаимодействие иона с противоионом представлено в меньшей степени, чем в случае диеновых мономеров [7, 8]. Согласно результатам кинетики сополимеризации, катализируемой KR в присутствии ТГФ, с добавкой менее активного мономера (α -метилстиrola) понижается скорость полимеризации изопрена (см. рисунок), что, по-видимому, связано с наличием реакции вырожденной передачи цепи через α -метилстирол [1]. Эффекта ингибиования полимеризации менее активного мономера (α -метилстиrola) небольшими добавками изопрена в данной системе ожидать не приходится, так как, согласно полученным нами значениям констант сополимеризации, скорость присоединения молекулы α -метилстиrola к собственному более активному карбаниону из-за стерических причин намного ниже, чем к менее активному изопренильному центру. Представлялось интересным исследовать возможность проявления такого ингибиирования, неоднократно отмечавшегося в радикальной полимеризации, в таких анионных системах, где влияние стерических факторов на акты роста цепи отсутствует. В качестве такой системы была выбрана мономерная пара бутадиен — стирол, для которой из данных о сополимеризации и исследования реакции передачи цепи через толуол [2] следовало, что полистирольный карбанион менее активен, чем полибутадиеновый. Изучение кинетики такой сополимеризации проводили в присутствии 2,5% ТГФ при -50° (соотношение стирол : бутадиен = 1 : 50) и в углеводородной среде при -30° (соотношение стирол : бутадиен = 1 : 100). Добавку стирола вводили путем разбивания шарика с мономером в ходе процесса полимеризации.



Зависимость скорости сополимеризации изопрена (M_1) и α -метилстиrola (M_2) в присутствии KR при -50° . Растворитель — смесь кумола с тетрагидрофураном (50 объемн. % ТГФ)

диссоциирована на ионы, т. е. степень участия более активных в анионной полимеризации свободных α -метилстирольных карбанионов, и соответственно скорость полимеризации, возрастает при переходе от калийорганических инициаторов к литийорганическим. Возрастание скорости полимеризации в среде тетрагидрофурана при переходе от KR к LiR в связи с большей степенью сольватации противоиона Li^+ и большей степенью диссоциации ионных пар на свободные ионы отмечалось при полимеризации стирола [7], где взаимодействие иона с противоионом представлено в меньшей степени, чем в случае диеновых мономеров [7, 8]. Согласно результатам кинетики сополимеризации, катализируемой KR в присутствии ТГФ, с добавкой менее активного мономера (α -метилстиrola) понижается скорость полимеризации изопрена (см. рисунок), что, по-видимому, связано с наличием реакции вырожденной передачи цепи через α -метилстирол [1]. Эффекта ингибиования полимеризации менее активного мономера (α -метилстиrola) небольшими добавками изопрена в данной системе ожидать не приходится, так как, согласно полученным нами значениям констант сополимеризации, скорость присоединения молекулы α -метилстиrola к собственному более активному карбаниону из-за стерических причин намного ниже, чем к менее активному изопренильному центру. Представлялось интересным исследовать возможность проявления такого ингибиирования, неоднократно отмечавшегося в радикальной полимеризации, в таких анионных системах, где влияние стерических факторов на акты роста цепи отсутствует. В качестве такой системы была выбрана мономерная пара бутадиен — стирол, для которой из данных о сополимеризации и исследования реакции передачи цепи через толуол [2] следовало, что полистирольный карбанион менее активен, чем полибутадиеновый. Изучение кинетики такой сополимеризации проводили в присутствии 2,5% ТГФ при -50° (соотношение стирол : бутадиен = 1 : 50) и в углеводородной среде при -30° (соотношение стирол : бутадиен = 1 : 100). Добавку стирола вводили путем разбивания шарика с мономером в ходе процесса полимеризации

бутадиена в стационарных условиях. Было установлено, что введение указанных добавок стирола практически не меняло скорость полимеризации бутадиена. Отсутствие эффекта ингибиции при наличии добавок ТГФ в этой системе, вероятно, обусловлено влиянием на акты роста цепи взаимодействия компонентов ионной пары, которое, как отмечалось, увеличивается при переходе от стирола к бутадиену. В соответствии с этим меньшая энергия взаимодействия более стабильного полистирольного карбаниона с противоионом компенсирует ожидаемое понижение скорости роста цепи при присоединении бутадиена к менее активному стирольному карбаниону. При введении добавок стирола к бутадиену в присутствии KR в углеводородной среде следует учитывать также большую склонность к ассоциации полибутадиеновых центров по сравнению с полистирольными [5, 9 — 11], что также может маскировать эффект ингибиции.

Введение небольших добавок стирола к изопрену (1 : 100) при -78° в среде ТГФ также не вызывало понижения скорости процесса.

Из приведенных данных следует, что при анионной полимеризации в электронодонорных средах и при анионно-координационной — в углеводородных в указанных системах обнаружить ожидаемую антибатность между активностью мономера и стабильностью соответствующего ему карбаниона вследствие наличия конкурирующих факторов кинетическим методом не удалось.

Таким образом, взаимодействие компонентов ионных пар при анионных и анионно-координационных процессах оказывает существенное влияние на акты роста цепи, обуславливая своеобразные закономерности этих процессов. В соответствии с этим для суждения о зависимости относительной реакционной способности мономеров и карбанионов в анионной полимеризации от их строения существенно оценивать значения констант элементарных актов роста цепи в условиях, когда реакция протекает на свободных карбанионах и взаимодействие иона с противоионом не влияет на процесс.

Выводы

1. Изучена кинетика сополимеризации и составы сополимеров системы α -метилстирол — изопрен, катализируемой KR, в присутствии тетрагидрофурана при низких температурах.

2. Найдено, что изопрен является более реакционноспособным мономером, чем α -метилстирол: r_1 (изопрен) = 2,5; r_2 (α -метилстирол) = 0,1.

3. Эффекты ингибиции полимеризации менее активного мономера небольшими добавками более реакционноспособного, неоднократно отмечавшиеся в радикальной полимеризации, при анионной сополимеризации систем бутадиен — стирол (50 : 1) и изопрен — стирол (100 : 1) не имеют места.

4. На процесс анионной сополимеризации системы изопрен — α -метилстирол существенно влияют стерические факторы, а также природа противоиона; содержание изопрена в сополимере возрастает при замене KR на LiR.

5. В анионной полимеризации взаимодействие компонентов ионной пары активного центра существенно влияет на реакции роста цепи, обуславливая своеобразные закономерности анионных процессов.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
21 VII 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. В. Басова, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 158, 876, 1964.
2. Р. В. Басова, А. Р. Гантмахер, Высокомолек. соед., 4, 361, 1962.
3. Д. К. Поляков, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., А9, 1390, 1967.

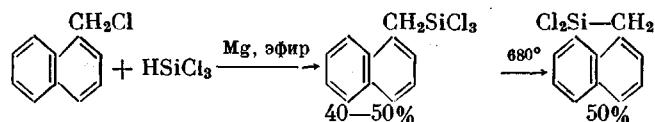
4. Р. В. Басова, А. А. Арест-Якубович, Д. А. Соловых, Н. В. Десятова, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 149, 1067, 1963.
 5. Р. В. Басова, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 149, 368, 1966.
 6. Р. В. Басова, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., А9, 339, 1967.
 7. D. N. Bhattacharyya, C. L. Lee, J. Smid, M. Szwarc, J. Phys. Chem., 69, 612, 1965.
 8. А. А. Арест-Якубович, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 167, 1069, 1966.
 9. Ю. Л. Спирин, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 146, 368, 1962.
 10. D. J. Worsfold, S. Bywater, Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints, 7, 41, 1966.
 11. F. S. Dainton, G. C. East et al., Makromolek. Chem., 89, 257, 1965.
-

УДК 541.64:678.84

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ 1,1-ДИГИДРОКСИ-1-СИЛААЦЕНАФТЕНА

*К. А. Андрианов, В. И. Пахомов, В. М. Гельперина,
Д. Н. Мухина*

Полимеры на основе 1,1-дигидрокси-1-силааценафтина ранее не исследовались. Исходным продуктом для получения 1,1-дигидрокси-1-силааценафтина является 1,1-дихлор-1-силааценафтен, для синтеза которого предложены два метода: высокотемпературная конденсация трихлорсилана с α -метилнафталином и реакция дегидроциклизации α -(дихлорсил)метилнафталина [1]. Получаемый по первому методу 1,1-дихлор-1-силааценафтен (ДХСА) содержит трудно отделяемую примесь α -нафтилтрихлорсилана. Поэтому мы использовали второй метод, позволяющий получать ДХСА с выходом $\sim 50\%$.



При гидролизе ДХСА в мягких условиях с хорошим выходом ($\sim 90\%$) образуется 1,1-дигидрокси-1-силааценафтен (ДГСА) — твердый кристаллический продукт с т. пл. 122—123°. В твердом состоянии он достаточно устойчив, однако даже в разбавленных растворах легко образует продукты конденсации, содержащие шесть — восемь мономерных звеньев. Судя по невысокому содержанию гидроксильных групп (0,7%), продукты конденсации представляют собой главным образом циклические соединения.

При термической поликонденсации ДГСА при 200—250° в токе азота или в вакууме уже в течение первых 50—20 мин. образуются неплавкие при температуре реакции, нерастворимые, набухающие в толуоле и диметилформамиде продукты. Дальнейшее нагревание не приводит к видимым изменениям полимера. При повышении температуры поликонденсации до 300—340° происходит сильное потемнение образцов. Как показывает термомеханическая кривая (рис. 1, кривая 1), полимер размягчается в интервале 100—140°, деформация достигает 80% и остается постоянной при дальнейшем нагревании до 320°.

Продукт конденсации, образовавшийся из эфирного раствора ДГСА, при нагревании также образует неплавкий и нерастворимый полимер. Од-