Том (А) X ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 1968 № 1

УДК 66.095.26:678.746

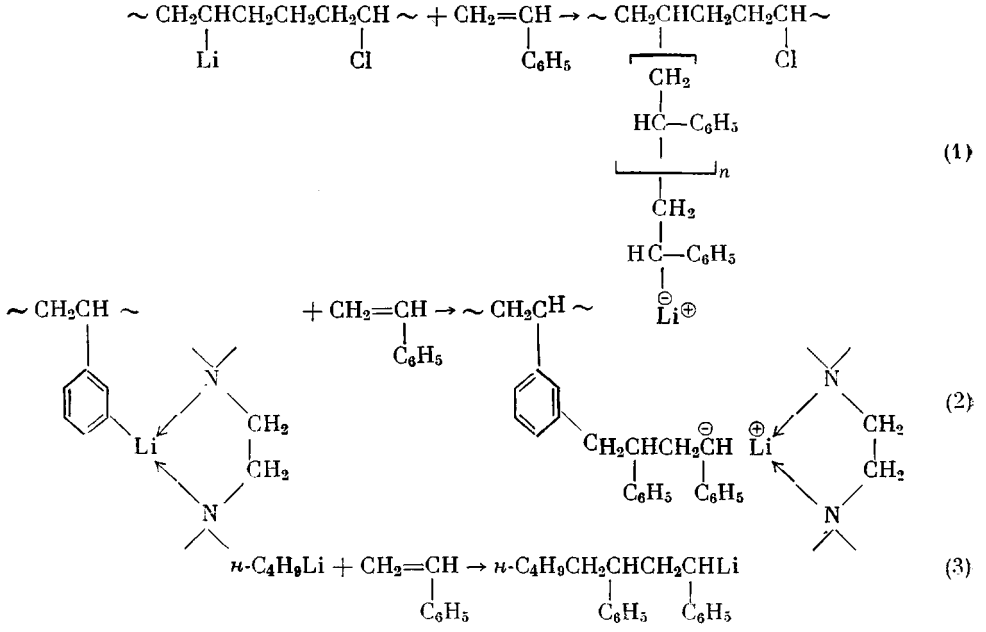
ОСОБЕННОСТИ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА НА МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ИНИЦИАТОРАХ

М. А. Ямпольская, Н. А. Платэ, В. А. Каргин

Использование макромолекулярного вещества в качестве одного из реагентов может оказывать влияние на скорость и механизм реакций [1], в том числе реакций полимеризации, инициированных катализатором полимерного строения. В этой работе излагаются данные по исследованию кинетики анионной полимеризации стирола на полимерных литиевых производных, в которых активные центры расположены вдоль полимерной цепи, в сравнении с известными закономерностями полимеризации стирола в присутствии *н*-бутиллития в гомогенной среде.

В качестве полимерных инициаторов были использованы продукты металлирования хлорированного полиэтилена *н*-бутиллитием [2] и атактического полистирола (мол. вес. 4000—6000 *н*-бутиллитием в комплексе с N,N,N′,N′-тетраметилэтилендиамином (ТМЭД) [3].

Подвергнутые кинетическому анализу реакции полимеризации можно выразить следующими схемами:



(1)

(2)

(3)

Методическая часть

Скорость полимеризации хроматографически чистого стирола измеряли в дилатометре, предварительно прокаленном в токе сухого аргона. Через иглу, доходящую до дна дилатометра, вводили раствор исходного полимера (хлорированного полиэтилена или атактического полистирола) и металлирующий агент. Металлирование хлорированного полиэтилена продолжалось 20 мин. при 50°, а полистирола — 10 мин. при 25°. Затем дилатометр термостатировали и вводили в него через иглу раствор мономера при перемешивании магнитной мешалкой. Заполнение дилатометра зани-

мало 2—3 мин., после чего начинали отсчет. Отклонение результатов в отдельных опытах составляло ±1—2%.

Таким образом, инициатор в одном случае представлял собой смесь непрореагировавшего *н*-бутиллития с полилитийполиэтиленом (ПЛПЭ), а в другом случае — смесь *н*-бутиллития в комплексе с ТМЭД с полилитийполистиролом (ПЛПС). Для сравнения в тех же условиях и при той же концентрации активных центров измеряли скорость полимеризации стирола на *н*-бутиллитии или комплексе *н*-бутиллития с ТМЭД.

Полимеризацию на смеси ПЛПЭ с *н*-бутиллитием проводили в бензоле, а полимеризацию на смеси ПЛПС с *н*-бутиллитием — в декалине.

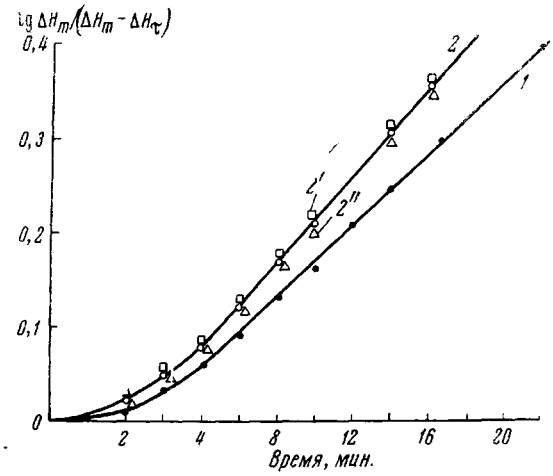


Рис. 1. Полимеризация стирола на смеси *н*-C_4H_9Li с ПЛПЭ (*1*) и *н*-C_4H_9Li (*2*)

[M] = 0,9 *моль/л*; [*н*-C_4H_9Li] = 5 · 10^{-2} *моль/л*; [хлорированный ПЭ] = 3,62 вес.% от мономера. *2'* — добавка *н*-C_4H_9Li = 2,8 · 10^{-2} *моль/л*; *2''* — добавка атактического полипропилена 3,62 вес.% от мономера

Полимеризация в углеводородных средах. Полимеризация стирола на инициаторе, содержащем ПЛПЭ, идет с меньшей скоростью, чем на чистом *н*-бутиллитии (рис. 1). Скорость полимеризации не изменяется при добавлении в систему вместо раствора хлорированного полиэтилена раствора бутилхлорида или раствора атактического полипропилена в соответствующих количествах. Следовательно, ни обрыв на хлорированных углеводородах, ни увеличение вязкости системы не влияют на скорость полимеризации.

Таким образом, уменьшение суммарной скорости полимеризации следует отнести за счет присутствия в системе ПЛПЭ. Наблюдаемая константа скорости полимеризации стирола в присутствии ПЛПЭ

$$k'_{\text{ПЛПЭ+BuLi}} = 4{,}4 \cdot 10^{-2}\ мин^{-1}.$$

при концентрации активных центров $5 \cdot 10^{-2}$ *моль/л* и при полимеризации на чистом *н*-бутиллитии $k'_{\text{BuLi}} = 5{,}5 \cdot 10^{-2}$ *мин*$^{-1}$ при той же концентрации активных центров. Отношение констант равно 0,79.

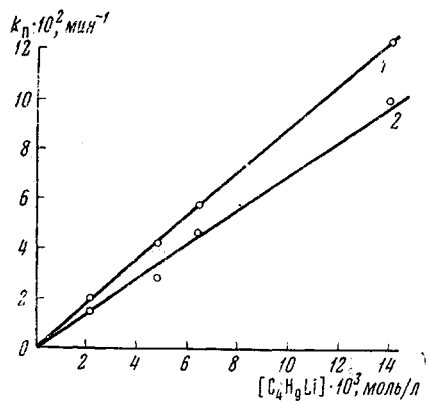


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации от концентрации *н*-C_4H_9Li в полярной среде:

1 — на ПЛПС + *н*-C_4H_9Li; *2* — на *н*-C_4H_9Li

Поскольку в реакции инициирования и роста участвуют только неассоциированные литийсодержащие частицы [4], то уменьшение суммарной скорости полимеризации в присутствии ПЛПЭ может быть обязано уменьшению константы равновесия диссоциации агрегатов последнего. Эта величина вполне может быть меньше константы равновесия диссоциации гексамеров *н*-бутиллития из-за стерических затруднений, возникающих при свертывании макромолекул и большей продолжительности пребывания литиевых центров вблизи друг друга.

Большого изменения скорости полимеризации стирола с введением добавки ПЛПЭ ожидать нельзя, так как содержание «аномальных» литиевых центров составляет 5,3% (согласно данным анализа [2]).

Полимеризация в полярных средах. При использовании ПЛПС в качестве полимерного инициатора в присутствии сильно полярного ТМЭД ассоциация литиевых активных центров отсутствует [5]. Линейная зависимость скорости полимеризации от концентрации инициатора подтверждает это предположение (рис. 2).

Полимеризация стирола, как и следовало ожидать, идет по механизму «живых» цепей, о чем дополнительно свидетельствует линейное увеличение

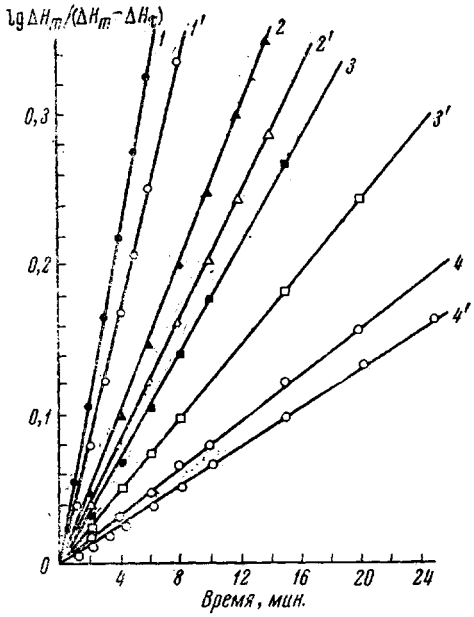


Рис. 3. Полимеризация на ПЛПС + *н*-C_4H_9Li (*1*—*4*) и *н*-C_4H_9Li (*1'*—*4'*) в декалине при 25°

[M] = 0,9 *моль/л*; [полистирол] = 3,9 вес.% от мономера. [C_4H_9Li] и [ТМЭД] (*моль/л*): *1* и *1'* — $1,4 \cdot 10^{-2}$ и $1,6 \cdot 10^{-2}$; *2* и *2'* — $6,4 \cdot 10^{-3}$ и $9,5 \cdot 10^{-3}$; *3* и *3'* — $4,8 \cdot 10^{-3}$ и $2,25 \cdot 10^{-2}$; *4* и *4'* — $2,1 \cdot 10^{-3}$ и $9,5 \cdot 10^{-3}$

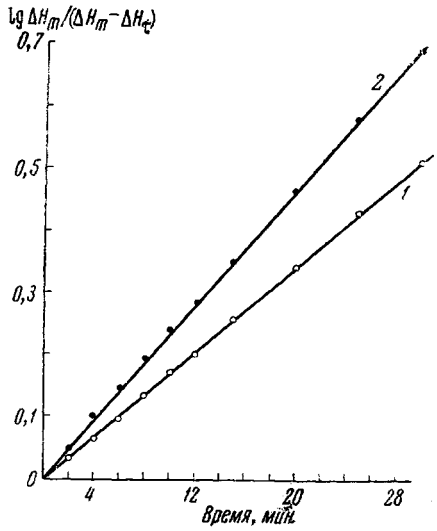


Рис. 4. Полимеризация стирола на *н*-C_4H_9Li (*1*) и ПЛПС + *н*-C_4H_9Li (*2*) в декалине при 10°

[C_4H_9Li] = $1,1 \cdot 10^{-2}$ *моль/л*; [ТМЭД] = $9,5 \cdot 10^{-3}$ *моль/л*; [M] = 0,9 *моль/л*; [полистирол] = 3,9 вес.% от мономера

коэффициента полимеризации с глубиной превращения как в отсутствие, так и в присутствии полимерного инициатора.

Ввиду практически мгновенной реакции инициирования, измеряемая скорость полимеризации фактически определяется скоростью реакции роста. Применение техники предынициирования абсолютно не изменяет кинетических кривых реакции.

На рис. 3 и 4 даны зависимости $\lg \Delta H_m / (\Delta H_m - \Delta H_\tau)$ (ΔH_m — максимальная усадка по показаниям дилатометра, ΔH_τ — усадка в момент времени τ) от времени, из которых видно, что при всех концентрациях *н*-бутиллития введение добавки ПЛПС увеличивает скорость полимеризации. Сохранение линейного характера логарифмических зависимостей до больших степеней конверсии свидетельствует о том, что металлирование вновь образующихся цепей полистирола не имеет места. Наличие в одном случае инициирующего литийорганического соединения ароматического типа (ПЛПС), а в другом случае алифатического (*н*-C_4H_9Li) также не может быть ответственным за различие в скоростях, поскольку в присутствии ТМЭД инициирование протекает мгновенно.

Следовательно, увеличение скорости полимеризации в том случае, когда в состав инициатора входит ПЛПС, происходит вследствие того, что скорость роста на ПЛПС больше скорости роста при инициировании *н*-бутиллитием.

Наблюдаемую константу скорости роста в присутствии добавки ПЛПС можно выразить уравнением:

$$k_p' = \alpha k'_{\text{ПЛПС}} + (1 - \alpha) k'_{\text{BuLi}},$$

где α — доля ПЛПС в инициаторе; $k'_{\text{ПЛПС}}$ и k'_{BuLi} — наблюдаемые константы скорости роста на ПЛПС и *н*-бутиллитии, соответственно. Определив α аналитически, можно рассчитать значение $k'_{\text{ПЛПС}}$ и сравнить его со значением k'_{BuLi}. При 25° отношение $k'_{\text{ПЛПС}}/k'_{\text{BuLi}}$ составляет 2,5, а при 10° увеличивается до 3,9. Следовательно, на макромолекулярном инициаторе полимеризация стирола идет существенно быстрее, чем на соответствующем низкомолекулярном инициаторе.

Абсолютные константы скорости роста стирола на *н*-бутиллитии в присутствии ТМЭД равны 0,12 (25°) и 0,057 (10°) *л/моль·сек* и для полимеризации на ПЛПС — 0,32 (25°) и 0,22 (10°) *л/моль·сек*. Энергии активации и предэкспоненциальные множители в случае *н*-бутиллития составляют величины 8,6 *ккал/моль* и $2{,}1 \cdot 10^5$ *л/моль·сек*, а в случае ПЛПС — 6,8 *ккал/моль* и $3{,}0 \cdot 10^4$ *л/моль·сек*.

Увеличение скорости полимеризации при инициировании макромолекулярным катализатором наиболее плодотворно можно трактовать как эффект ассоциации растущих цепей полистирола за счет межмолекулярного взаимодействия между ними, когда их образование началось в непосредственной близости друг от друга благодаря связыванию исходных активных центров одной и той же макромолекулой литированного полимера. В такой «псевдомикрофазе» растущих цепей полистирола локальная концентрация мономерного стирола может оказаться больше, чем средняя концентрация его в объеме, и реакция осуществляется в основном внутри такого агрегата, обладающего повышенной селективной проницаемостью по отношению к себе подобным молекулам мономера.

Выводы

1. Изучена кинетика анионной полимеризации стирола на макромолекулярных литийсодержащих инициаторах типа полилитийполиэтилена и полилитийполистирола.

2. Показано, что в неполярных средах скорость полимеризации на полимерном инициаторе ниже, а в полярных средах выше, чем на соответствующих низкомолекулярных литийорганических инициаторах.

3. Высказано предположение о механизме изменения скорости анионной полимеризации стирола при использовании полимерных инициаторов.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева
АН СССР

Поступила в редакцию
14 II 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Платэ, Материалы симпозиума по кинетике и механизму образования и превращения макромолекул, г. Ереван, 1966.
2. Н. А. Платэ, С. Л. Давыдова, М. А. Ямпольская, Б. А. Мухитдинова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 8, 1562, 1966.
3. М. А. Ямпольская, О. Ю. Охлобыстин, С. Л. Давыдова, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., 8, 771, 1966.
4. D. J. Worsfold, S. Bywater, Canad. J. Chem., 38, 1891, 1960.
5. A. Langer, Trans. N. Y. Acad. Sci., 27, 741, 1965.

ANIONIC POLYMERIZATION OF STYRENE WITH MACROMOLECULAR INITIATORS

M. A. Yampol'skaya, N. A. Platé, V. A. Kargin

Summary

Kinetics of anionic polymerization of styrene initiated with macromolecular initiators polylithiumpolyethylene and polylithiumpolystyrene prepared by metallation of the chlorinated polymers or pure polystyrene has been studied. In unpolar medium (benzene) the polymerization rate is lower (the ratio of constants is 0,79) and in polar one the ratio of constants is by 2,5 at 25° C and by 3,9 at 10° C times higher than at polymerization with corresponding low molecular initiators. Activation energy in polar medium in presence of N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine is 6,8 kcal/mol (8,6 kcal/mol for butyllithium under similar conditions). Frequency factors are $3{,}0 \times 10^4$ and $2{,}1 \times 10^5$ l/mol. sec correspondingly. Decrease of rate in nonpolar media may be due to fall of initiation and propagation rates as consequence of decrease of dissociation complex of lithium aggregate. Increase in polar media may be due to increase of local monomer concentration in «plait» of growing chains joined to a molecule of macromolecular initiator.