

УДК 66.095.26:678.(746+86)-13

ИОННАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ТРИЭТИЛВИНИЛОЛОВА  
СО СТИРОЛОМ

В. В. Мальцев, Н. А. Платэ

Ранее [1] нами была показана возможность анионной сополимеризации триэтилвинилолова (ТЭВО) со стиролом в присутствии  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$  и доказан сополимерный характер образующихся продуктов. Для дальнейшего выяснения возможностей и особенностей ионной полимеризации ТЭВО в настоящей работе исследовано влияние различных анионных и катионных инициаторов ( $\text{Na}$ -нафталиновый комплекс,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{AlCl}_3$ ) на систему ТЭВО — стирол.

Для характеристики активности мономеров при сополимеризации ТЭВО со стиролом в присутствии  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$  (БЛ) были определены кривая состава сополимеров и относительные активности сомономеров.

## Экспериментальная часть

Для полимеризации использовали хроматографически чистый стирол (чистота 99,8%) и ТЭВО чистоты 99,65% (криоскопия). В качестве катализаторов анионной полимеризации применяли БЛ и натрий-нафталиновый комплекс, синтезированные по известным методикам [2, 3]. Для катионной полимеризации использовали растворы  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{TiCl}_4$  в хлористом этиле, причем  $\text{AlCl}_3$  предварительно многократно возгоняли в спиралеобразной трубке в атмосфере аргона, а  $\text{TiCl}_4$  подвергали пятикратной переконденсации в вакууме.

Таблица 1  
Сополимеризация ТЭВО со стиролом в присутствии натрий-нафталинового комплекса в тетрагидрофуране

(Концентрация катализатора 0,5 мол. % от смеси мономеров, мольное соотношение ТЭВО : стирол = 1 : 1)

Температура, °C	Продолжительность опыта, мин.	Выход полимера, вес. %, от смеси мономеров	Элементарный состав, %		
			C	H	Sn
25	0,75	28,1	90,94	8,02	1,09
10	0,75	28,0	91,81	8,26	Нет
-40	10	29,3	92,09	7,90	Нет

**Катионная сополимеризация.** Реакцию проводили в стеклянном реакторе, снабженном мешалкой с герметичным затвором и термопарой медь — константан. Загрузку мономеров и растворителя проводили в вакууме, а заливку раствора катализатора и полимеризацию — в атмосфере аргона. Требуемую температуру системы (от -40 до 25°) поддерживали при помощи криостата, в который помещали реактор. Мольное отношение ТЭВО : стирол во всех опытах было 1 : 1. По окончании процесса непрореагировавшие мономеры и растворитель отгоняли в вакууме. В аналогичных условиях исследовали возможность гомополимеризации ТЭВО при действии тех же инициаторов, однако полимерных продуктов при этом выделить не удалось.

**Сополимеризация на натрий-нафталиновом комплексе в ТГФ.** Полимеризацию проводили в интервале температур от -40 до 25° при мольном

использовавшиеся в качестве растворителей бензол и тетрагидрофуран (ТГФ) после обычной очистки [4] выдерживали в вакууме над БЛ или натрий-нафталиновым комплексом соответственно при комнатной температуре и конденсировали в реакционные сосуды в вакууме; хлористый этил выдерживали в вакууме над  $\text{P}_2\text{O}_5$  при 5° и требуемые порции его конденсировали в вакууме.

Получаемые полимерные продукты осаждали и промывали метанолом, сушили в вакууме при 50° и исследовали методами химического микроанализа и ИК-спектроскопии.

отношении ТЭВО : стирол = 1 : 1. Опыты при температурах выше 0° вели в вакуумированных ампулах, конденсируя в них требуемое количество мономеров и растворителя и заливая раствор катализатора в вакууме из мерного сосуда. Опыты при температуре ниже 0° проводили в трехгорной колбе емкостью 100 мл с мешалкой и термопарой по описанной выше методике. Условия и результаты экспериментов приведены в табл. 1, а ИК-спектры продуктов полимеризации — на рис. 1 (для сравнения на рис. 1 приведены ИК-спектры полигильтинилолова и полистирола).

В аналогичных условиях исследовали возможность гомополимеризации ТЭВО в присутствии натрий-нафталинового комплекса, используя значительно большие времена полимеризации (от 4 до 30 суток); однако в этом случае продуктов полимеризации получено не было.

Определение кривой состава сополимеров ТЭВО со стиролом, полученных в присутствии БЛ и соответствующих относительных активностей. Опыты по сополимеризации проводили в вакуумированных ампулах и в дилатометре, обрывая процесс (добавлением метанола) на степенях конверсии, меньших 10 вес.% по сумме мономеров. В качестве растворителей использовали бензол и смесь бензола с ТГФ (из расчета 2 моля ТГФ на 1 моль ТЭВО). При использовании дилатометрического метода мономеры и растворители конденсировали в дилатометр в вакууме из мерных ампул, а загрузку раствора катализатора, добавление метанола и извлечение раствора полимера осуществляли при помощи шприца с длинной иглой из нержавеющей стали. Результаты проведенных опытов и условия приведены в табл. 2, а соответствующие кривые состава приведены на рис. 2. Расчет эффективных относительных активностей ТЭВО ( $r_2$ ) и стирола ( $r_1$ ) проводили методом Майо — Льюиса и Файнемана — Росса.

### Обсуждение результатов

Анализ результатов катионной гомо- и сополимеризации ТЭВО показывает, что этот мономер не способен к реакции роста цепи при действии инициаторов катионного типа. Действительно, при катионной гомополимеризации полимерного продукта не получается вообще, а при сополимеризации ТЭВО со стиролом получается чистый полистирол, о чем свидетельствуют данные ИК-спектроскопии и химического микронализа.

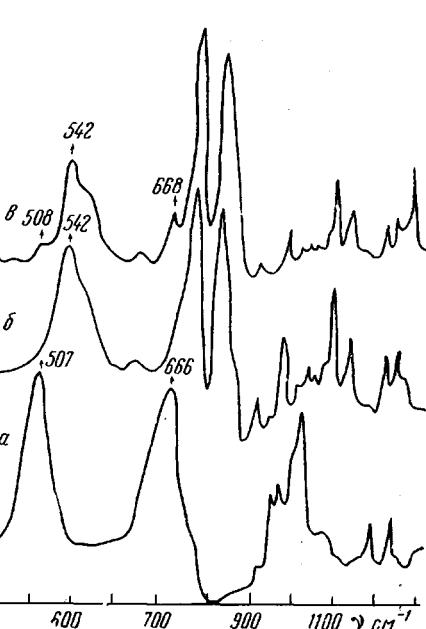


Рис. 1. ИК-спектры:

а — полигильтинилолова, б — полистирола,  
в — продукта сополимеризации стирола с ТЭВО  
в присутствии натрий-нафталинового комплекса  
в ТГФ

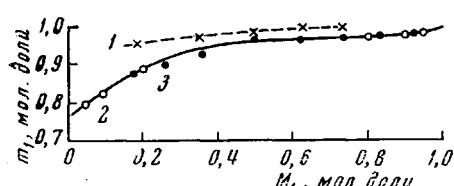


Рис. 2. Кривые состава сополимеров ТЭВО со стиролом, полученных в присутствии БЛ: 1 — в среде ТГФ, 2, 3 — в бензоле  
 $M_1$  — содержание стирола в исходной смеси мономеров;  $m_1$  — содержание стирола в сополимере

характеру ИК-спектров, в которых присутствуют полосы поглощения при  $508$  и  $668 \text{ cm}^{-1}$ , свидетельствующие о наличии в продукте связей  $\text{Sn}-\text{C}$  (см. рис. 1). Определение относительных активностей стирола ( $r_1$ ) и ТЭВО ( $r_2$ ) при сополимеризации в присутствии БЛ дало по методу Майо —

При действии на ТЭВО натрий-нафталинового комплекса в ТГФ гомополимера не образуется, однако при сополимеризации со стиролом в этих же условиях удается получить продукт (при 25°), содержащий, наряду со звенями стирола, звенья ТЭВО. Это видно и из результатов химического микронализа продукта (табл. 1), и по

Льюиса:  $r_1 = 25 \pm 0,5$ ,  $r_2 = 0,005 \pm 0,0005$ , а по методу Файнемана — Росса:  $r_1 = 24 \pm 0,5$  и  $r_2 = 0,0040 \pm 0,0005$ , т. е. хорошо согласующиеся результаты. Эти величины указывают на чрезвычайно малую активность ТЭВО в реакции анионной полимеризации.

Таблица 2

Сополимеризация ТЭВО со стиролом в присутствии БЛ при 25° \*

Состав исходной смеси мономеров, мол. %		Продолжительность полимеризации	Выход полимера, вес. % от смеси мономеров	Элементарный состав, %			Состав сополимера, мол. %	
стирол M <sub>1</sub>	ТЭВО M <sub>2</sub>			C	H	Sn	m <sub>1</sub>	m <sub>2</sub>
95	5	0,5 мин.	3,93	91,48	7,70	0,85	99,25	0,75
90	10	1,5 мин.	6,0	90,81	7,74	1,40	98,77	1,23
83	20	2,0 мин.	5,33	90,10	7,42	2,59	97,67	2,33
50	50	4,0 мин.	1,7	86,71	8,79	3,65	96,67	3,33
36	64	86 мин.	9,8	87,14	7,97	4,69	95,68	4,32
20	80	10 час.	9,1	81,19	7,82	10,38	89,62	10,38
10	90	10 час.	3,2	75,46	7,64	16,42	82,57	17,43
5	95	10 час.	1,12	73,30	8,07	18,37	79,90	20,10

Ампульная полимеризация в бензole

95	5	0,5 мин.	3,93	91,48	7,70	0,85	99,25	0,75
90	10	1,5 мин.	6,0	90,81	7,74	1,40	98,77	1,23
83	20	2,0 мин.	5,33	90,10	7,42	2,59	97,67	2,33
50	50	4,0 мин.	1,7	86,71	8,79	3,65	96,67	3,33
36	64	86 мин.	9,8	87,14	7,97	4,69	95,68	4,32
20	80	10 час.	9,1	81,19	7,82	10,38	89,62	10,38
10	90	10 час.	3,2	75,46	7,64	16,42	82,57	17,43
5	95	10 час.	1,12	73,30	8,07	18,37	79,90	20,10

Полимеризация в дилатометре в бензole

92,18	7,82	2,25 мин.	8,1	91,28	7,66	1,16	98,98	1,02
83,5	16,5	2,5 мин.	7,7	90,85	7,62	1,59	98,59	1,41
73,8	26,2	3,0 мин.	8,4	89,95	7,49	1,88	98,32	1,68
62,8	37,2	3,5 мин.	9,15	89,77	7,88	2,32	97,92	2,08
50,0	50,0	4,0 мин.	8,95	87,07	7,95	3,18	97,12	2,88
36,0	64,0	7,0 мин.	5,07	84,27	8,19	7,21	93,15	6,85
26,3	73,7	32,0 мин.	2,90	82,02	7,88	10,20	90,00	10,00
29,3	80,7	32,0 мин.	3,20	80,39	8,05	11,55	88,45	11,40

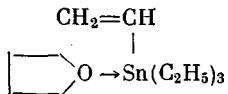
Полимеризация в дилатометре в смеси бензола с ТГФ \*\*

73,8	26,2	4,5 мин.	9,3	91,02	8,08	—	100	—
62,8	37,2	5,0 мин.	9,4	92,03	8,00	—	100	—
50,0	50,0	5,5 мин.	8,04	90,47	8,02	1,72	98,46	1,54
36,0	64,0	13,0 мин.	3,42	88,85	7,98	3,35	96,96	3,04
19,3	80,7	52,0 мин.	4,8	87,67	8,03	4,36	96	4,0

\* Концентрация БЛ во всех опытах была 0,5 мол. % от смеси мономеров.

\*\* Мольное отношение ТГФ : ТЭВО = 2 : 1.

Следует отметить, что в присутствии ТГФ активность ТЭВО еще более понижается, о чем свидетельствует участок кривой состава сополимеров, полученных в присутствии ТГФ (рис. 2). Это явление можно объяснить на основе установленного нами при исследовании вероятностей эффекта Мессбауэра ТЭВО в присутствии ТГФ факта комплексообразования ТЭВО с ТГФ. Наличие такого комплексообразования может привести к уменьшению электроноакцепторного влияния атома Sn на двойную связь винильной группы в результате смещения электронной плотности кислорода ТГФ на атом олова молекулы ТЭВО:



В этом случае поляризация π-электронов двойной связи уменьшается, что, естественно, приводит к уменьшению ее активности при взаимодей-

ствии с нуклеофильными агентами. Невозможность гомо- и сополимеризации ТЭВО при действии агентов катионной полимеризации и возможность получения таких полимеров и сополимеров при действии нуклеофильных агентов (БЛ, натрий-нафталиновый комплекс) указывают на то, что в молекуле ТЭВО электроноакцепторное влияние атома олова на  $\pi$ -электроны винильной группы превалирует над электронодонорным влиянием группы  $-\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ .

### Выходы

1. Изучена катионная гомо- и сополимеризация триэтилвинилолова в присутствии  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{TiCl}_4$  и показано, что триэтилвинилолов не способен вступать в реакцию роста цепи при катионной полимеризации.

2. Показана возможность сополимеризации триэтилвинилолова со стиролом под влиянием натрий-нафталинового комплекса в тетрагидрофuranе.

3. Определена кривая состава сополимеров триэтилвинилолова со стиролом при сополимеризации в присутствии *n*-бутиллития, рассчитаны относительные активности мономеров и показано, что в присутствии тетрагидрофурана относительная активность триэтилвинилолова понижается.

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

Поступила в редакцию  
10 I 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Платэ, В. В. Мальцев, С. Л. Давыдова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 8, 1890, 1966.
2. P. S. Mulliken, J. Chem. Phys., 46, 498, 1949.
3. Ю. Сёренсон, Т. Кемпбелл, Препартивные методы химии полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 242.
4. А. Вайсбергер, Э. Проскаузер, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958, стр. 285.

### IONIC COPOLYMERIZATION OF TRIETHYLVINYLTIN WITH STYRENE

V. V. Mal'tsev, N. A. Plate

#### Summary

Possibilities of cationic and anionic copolymerization of triethylvinyltin (TEVT) with styrene have been considered. Anionic initiators provide formation the copolymers with TEVT units, in the products of cationic polymerization TEVT units are not observed. Relative reactivities of TEVT and styrene in presence of Li (*n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) are 0.005 and 25 correspondingly.