

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XII

СОЕДИНЕНИЯ

1970

№ 7

УДК 541.64:678.86

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ БУТИЛЛИТИЯ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ПРОИЗВОДНЫМИ ОЛОВА В ХОДЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТРИЭТИЛВИНИЛЛОВА

Н. А. Платэ, В. В. Мальцев

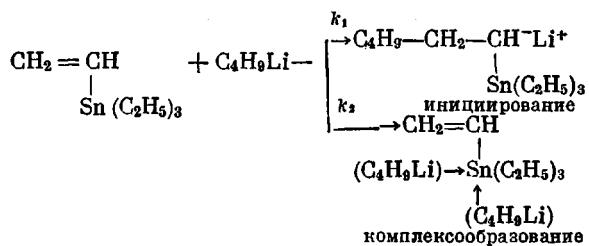
При полимеризации триэтилвинилолова (ТЭВО) в присутствии *n*-C₄H₉Li наблюдается быстрое прекращение реакции после введения в систему литийорганического инициатора [1, 2]. Малые выходы гомополимера ТЭВО, крайне медленные скорости его полимеризации, малые молекулярные веса образующихся продуктов и торможение реакции при сохранении активных центров — все это заставляет искать причины такого необычного поведения ТЭВО в специфике взаимодействия литийорганического катализатора с мономером и образующимся полимером. Настоящая статья посвящена выяснению этих вопросов.

Действительно, при полимеризации ТЭВО, чистота которого по данным хроматографического анализа составляет 99,65 %, выходы олигомерного продукта (\bar{M}_n от 1400 до 5000) составляют 0,1—1 вес. % при изменении концентрации *n*-C₄H₉Li от 0,5 до 5 мол. % по мономеру, температуры от 20 до 55° и продолжительности реакции вплоть до 30—40 суток [2]. В этих условиях, исключающих возможность отщепления винильной группы от ТЭВО, становится очевидным, что основная часть C₄H₉Li, введенного в систему, не участвует по каким-то причинам в полимеризации, ибо выходы и молекулярные веса олигомеров не соответствуют находящемуся в системе количеству катализатора.

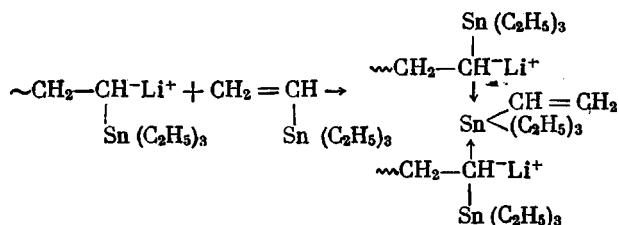
Объемный и хроматографический анализ газов, выделяющихся при разложении систем ТЭВО — C₄H₉Li (выдержаных в течение нескольких суток в эвакуированных ампулах) метанолом, показал, что эти системы выделяют *n*-бутан в количествах, соответствующих 80—85 % исходного C₄H₉Li. Из этого следует, что, хотя при гомополимеризации ТЭВО в присутствии C₄H₉Li большая часть инициатора не вызывает роста макромолекул, химически эта часть инициатора остается неизменной. Эта часть инициатора не способна инициировать не только полимеризацию ТЭВО, но и полимеризацию стирола: при добавлении в систему ТЭВО — C₄H₉Li (после выдержки при 20° в течение 1—2 суток) бензола и стирола полимеризации последнего не наблюдается при временах выдержки до 24 час. при 20°. При разложении таких систем метанолом (после удаления мономера и растворителя) также выделяется только *n*-бутан.

Учитывая полученные ранее данные [3] по комплексованию ТЭВО, тетраэтилолова (ТЭО) и политриэтилвинилолова (ПТЭВО) с C₄H₉Li (причем мольный состав комплекса C₄H₉Li : SnR₄ близок к 2 : 1), можно допустить, что значительная часть *n*-C₄H₉Li, не успевая вступить в реакцию инициирования, образует достаточно прочный комплекс с оловоорганическими группировками ТЭВО. Тогда взаимодействие бутиллития с ТЭВО мо-

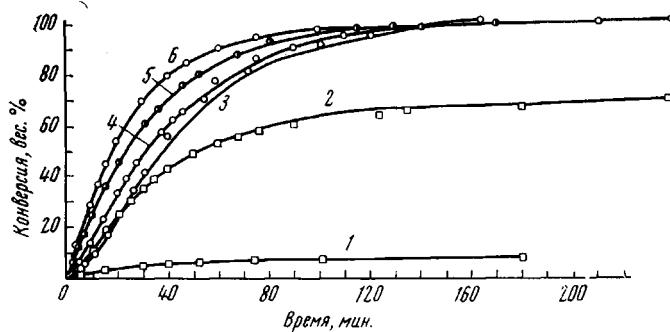
жет протекать в принципе по двум направлениям:



Если $k_2 \gg k_1$, то большая часть $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ не сможет принять участия в реакции инициирования, химически оставаясь неизменной. Вероятно также образование комплексов между оловоорганическими группами ТЭВО (которых большой избыток) и имеющимися в системе растущими цепями ПТЭВО; например, по следующей схеме:



Такое комплексование (при достаточной прочности комплексов) должно приводить к прекращению роста макроанионов и получению продуктов полимеризации ТЭВО малого молекулярного веса. Если приведенная выше



Кинетические кривые:

1, 2 — сополимеризация ТЭВО со стиролом, мольное отношение ТЭВО : стирол 4 : 1 и 1 : 4 соответственно; 3, 4 — гомополимеризация стирола; 5, 6 — то же в присутствии ТЭО, мольное отношение ТЭО : стирол 4 : 1 и 1 : 4 соответственно. Концентрация катализатора и мономера см. таблицу

для ТЭВО схема взаимодействия с $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ справедлива, то связывание бутиллития должно наблюдаться и в присутствии ТЭО — насыщенного аналога ТЭВО (как показано в работе [3], ТЭВО и ТЭО образуют с $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ комплексы примерно равной прочности). Тогда при полимеризации на бутиллитии виниловых мономеров (например стирола) в присутствии ТЭО должны иметь место явления, аналогичные наблюдавшимся при полимеризации ТЭВО: а) участие в реакции инициирования только небольшой части инициатора и б) прекращение полимеризации при неполном исчерпании мономера или, во всяком случае, значительное уменьшение общей скорости полимеризации.

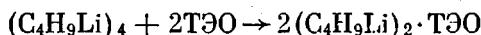
Для выяснения этого вопроса было проведено сравнительное исследование кинетики гомополимеризации стирола на $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ в присутствии и в отсутствие ТЭО (мольное отношение ТЭВО : стирол от 1 : 9 до 9 : 1) при 25°. Соответствующие кинетические кривые приведены на рисунке, а условия и результаты опытов в таблице. Анализ этих данных свидетельствует о том, что в присутствии ТЭО (во всем интервале соотношений ТЭО : стирол) наблюдается: а) протекание процесса до полного превращения стирола в полимер и б) заметное увеличение скорости полимеризации стирола на начальных стадиях полимеризации (~ до 50% конверсии).

Гомополимеризация стирола в присутствии ТЭО, 20°*

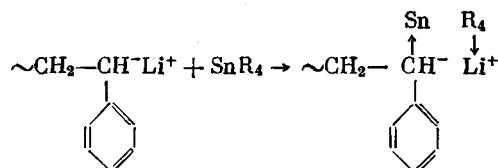
Концентрация стирола, моль/л	Концентрация ТЭО, моль/л	Мольное отношение ТЭО : стирол	Время, мин.	Выход полимера по мономеру, вес. %
0,615	0,153	1 : 4	240	100
0,391	0,391	1 : 1	200	100
0,153	0,615	4 : 1	210	100
0,079	0,690	9 : 1	200	100

* Концентрация $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ во всех опытах была $0,364 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Таким образом, при полимеризации стирола в присутствии ТЭО наблюдаются закономерности, противоположные тем, которые можно было бы ожидать, исходя из предположения о влиянии комплексов ТЭО (ТЭВО) — $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ и комплексов ТЭО (ТЭВО) — макроанион с литиевым противоионом на характер полимеризации. Одной из возможных причин такого поведения системы стирол — $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ — ТЭО может являться переход ассоциатов $(\text{C}_4\text{H}_9\text{Li})_n$ в комплексы бутиллитий — ТЭО, например, по схеме



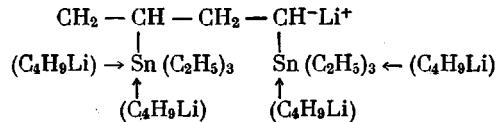
(координационное число олова в комплексах с $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ равно двум [3]). Это в свою очередь может привести к увеличению эффективной концентрации активной в инициировании мономерной формы $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}^+$ (если прочность комплексов ТЭО — $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ того же порядка, что и $(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li})_n$) и соответственно к росту суммарной скорости полимеризации. На конечных стадиях полимеризации стирола скорость реакции в присутствии ТЭО, наоборот, ниже, чем скорость гомополимеризации стирола без добавки ТЭО. Это явление можно было бы объяснить эффектом комплексования оловоорганического соединения с «живым» полистириллитием:



Однако роль таких комплексов, по-видимому, невелика, так как это не препятствует 100%-ной конверсии стирола в полимер.

Таким образом, совокупность имеющихся экспериментальных данных показывает, что комплексование $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ с оловоорганическими группами ТЭВО в процессах гомо- или сополимеризации [4] последнего не может само по себе являться причиной потери бутиллитием активности как инициатора полимеризации. Учитывая, что в процессе взаимодействия $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ с ТЭВО происходит образование олигомера ПТЭВО, следует предположить, что в упомянутых явлениях связывания и дезактивации $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ существен-

ную роль выполняют образующиеся в этой системе макроанионы ТЭВО:



Это предположение подтверждается данными гамма-резонансной спектроскопии [3], согласно которым прочность комплексов с *n*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ заметно возрастает при переходе от ТЭВО (и ТЭО) к полимеру ПТЭВО.

В пользу такого предположения свидетельствуют и другие экспериментальные данные. Так, при гомополимеризации ТЭВО на $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ (в блоке, например) в интервале концентраций инициатора по мономеру 1–5% после прекращения процесса полимеризации (25°, 1–2 суток) система раслаивается: на поверхность мономера вслыхивает белая твердая масса, а слой мономера остается прозрачным и неокрашенным. Отбор и анализ проб из мономерного слоя в атмосфере аргона при помощи шприца показал, что в нем не содержится ни олигомера ПТЭВО, ни $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$, хотя и ПТЭВО и бутиллитий растворимы в ТЭВО. Весь олигомер и неиспользованный инициатор находились в верхнем слое, нерастворимом в бензole. (ПТЭВО и $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ в отдельности хорошо в бензole растворяются). При действии на этот слой (отделенный от мономера) метапола наблюдается выделение бутана, а в реакционной ампуле остается маслообразный олигомер — ПТЭВО и гидроокись лития. Система эта, очевидно, и является комплексом $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ с макроанионами ТЭВО.

Таким образом можно считать, что дезактивация $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ как инициатора полимеризации (без химического изменения его) в процессе полимеризации ТЭВО происходит в основном в результате образования прочных комплексов между оловоорганическими группами макроанионов ТЭВО и бутиллитием.

Учитывая, что растущие макроанионы сами по себе также представляют RLi , такое комплексование может включать и образование внутримолекулярных, «перекрестных», т. е. межмолекулярных комплексов и другие комбинации с мономерными, олигомерными и полимерными реагентами.

В силу этого становится возможным существование систем, в которых присутствуют способные к анионной полимеризации мономеры, закомплексованные анионный инициатор (*n*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$) и активные центры анионного, характера, но в которых в то же время полимеризации не происходит.

В заключение отметим, что совокупность изложенных данных позволяет рассматривать мономерные и полимерные алкильные производные олова как объекты, способные существенным образом влиять на процессы анионной полимеризации, инициируемой бутиллитием.

Выводы

1. При исследовании гомополимеризации триэтилвинилолюва (ТЭВО) в присутствии *n*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ обнаружено, что в процессе полимеризации *n*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ теряет активность как инициатор полимеризации, химически оставаясь неизменным.

2. Показано, что дезактивация бутиллития происходит в основном за счет комплексования его с оловоорганическими группами макроанионов ТЭВО.

3. Полученные данные свидетельствуют о возможности существования систем, содержащих способные к анионной полимеризации мономеры, закомплексованные анионный инициатор и активные центры анионного характера, но в которых в то же время полимеризации не происходит.

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

Поступила в редакцию
7 V 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Платэ, В. В. Мальцев, Г. С. Колесников, С. Л. Давыдова, Авт. свид. № 176408, 1965; Бюлл. изобретений, 1965, № 92.
2. Н. А. Платэ, В. В. Мальцев, С. Л. Давыдова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 8, 1890, 1966.
3. А. Ю. Александров, В. И. Гольданский, Л. А. Корытко, В. В. Мальцев, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., Б10, 209, 1968.
4. В. В. Мальцев, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., А12, 182, 1970.

PECULIARITIES OF REACTION OF BUTYLLITHIUM WITH TIN DERIVATIVES IN COURSE OF POLYMERIZATION OF TRIETHYLVINYLTIN

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

Summary

Studies of triethylvinyltin homopolymerization in presence of LiC_4H_9 show that the catalyst loses its activity due to complexation with organotin groups in the macroanions. The data obtained prove the existence of the systems, containing the monomer which can be polymerized by anionic mechanism, complexed initiator and complexed active centers but where polymerization does not occur.
