

УДК 541.64 : 547 (538.141 + 315.2)

АНИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
ИЗОПРЕНА И СТИРОЛА С *n*-БУТИЛЛИТИЕМ В ПРИСУТСТВИИ
ТЕТРАЭТИЛОЛОВА

З. С. Нуркеева, Н. А. Платэ, В. В. Мальцев

Характерной особенностью полимеризации, инициированной алкилами лития, является зависимость кинетики процессов, структуры полидиеновых полимеров и состава сополимеров от природы среды. В углеводородах осуществляется координационный тип процесса со значительным влиянием противоиона на акты роста цепи [1, 2]. При переходе к электронодонорным растворителям вследствие сольватации активных центров механизм процессов меняется. При этом наблюдается возрастание скорости полимеризации, а также меняются состав и структура сополимеров [3].

Влияние соединений электроакцепторного характера на полимеризацию с RLi исследовано мало. Вельхом и сотр. [4] при изучении кинетики полимеризации стирола под влиянием *n*-C₄H₉Li установлено ингибирующее действие добавок кислот Льюиса, триизобутилалюминия и ди-*n*-бутилцинка. Авторы предполагают, что алкилы алюминия и цинка, являющиеся акцепторами по отношению к *n*-C₄H₉Li, образуют с молекулами последнего комплексы, неактивные в полимеризации. Возможность образования подобных комплексов исследована Виттигом [5], позже Бааком [6].

В последнее время при исследовании полимеризации триэтилвинилолова (ТЭВО) в присутствии *n*-C₄H₉Li обнаружено, что реакция протекает с очень малыми скоростями и выходами. *n*-C₄H₉Li в ходе полимеризации теряет свою активность как инициатор полимеризации [7, 8]. Исследование гамма-резонансных спектров систем ТЭВО — *n*-C₄H₉Li, поли-ТЭВО — *n*-C₄H₉Li и тетраэтилолово (ТЭО) — *n*-C₄H₉Li показало образование в этих системах комплексов с мольным составом SnR₄/*n*-C₄H₉Li = 0,5 и с координационным числом олова в комплексах, равным шести [9]. Подробное исследование этого процесса, в особенности реакций в присутствии ТЭО, насыщенного аналога ТЭВО, показало, что в связывании и дезактивации *n*-C₄H₉Li в системе ТЭВО — *n*-C₄H₉Li существенную роль играют образующиеся в этой системе макроанионы ТЭВО [10]. Сами по себе оловоорганические производные типа ТЭО или поли-ТЭВО, являясь акцепторами в комплексах с *n*-C₄H₉Li, не дезактивируют его как инициатор анионной полимеризации. В связи с этим представляет интерес более подробное исследование влияния соединений SnR₄ как добавок электроакцепторного характера, способных к комплексообразованию с молекулами *n*-C₄H₉Li или с растущими активными центрами, на процесс полимеризации, инициированной *n*-C₄H₉Li.

В данной работе излагаются результаты по изучению кинетических закономерностей полимеризации изопрена и стирола, а также их сополимеризации под влиянием *n*-C₄H₉Li в присутствии ТЭО.

Экспериментальная часть

Изопрен и стирол очищали от ингибитора, сушили и перегоняли над натрием. Непосредственно перед опытом мономеры дважды перегоняли в вакууме над гидридом кальция.

Циклогексан чистили и сушили обычным способом, хранили в виде раствора с *n*-C₄H₉Li.

Тетраэтилолово марки «чистый» сушили гидридом кальция, перегоняли. Для опыта использовали ТЭО, перегнанное из раствора с $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ в вакууме.

$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ синтезировали обычным способом из хлористого бутила и металлического лития, анализировали методом двойного титрования.

Полимеризацию проводили в дилатометре. Все операции по дозировке растворителя, мономеров и ТЭО, заполнению дилатометров и кинетические измерения проводили в вакууме при остаточном давлении не более 10^{-3} мм. Для передавливания раствора инициатора использовали сухой чистый аргон, который перед входом в дилатометр пропускали через сплав К — Na и концентрированный раствор $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$.

Молекулярные веса полистирола определяли вискозиметрически в бензоле при 25° и рассчитывали по формуле

$$[\eta] = 1,33 \cdot 10^{-4} M_n^{0.72}$$

Микроструктуру полиизопрена, в который для стабилизации добавляли антиоксидант (неозон Д), оценивали по данным ИК-спектроскопии. Состав сополимеров определяли по данным элементного анализа, а также рефрактометрически по аддитивной схеме.

Результаты и их обсуждение

При добавлении ТЭО скорость полимеризации изопрена возрастает (рис. 1, а). Индукционные периоды, наблюдавшиеся при полимеризации в циклогексане, с увеличением концентрации ТЭО уменьшаются и далее

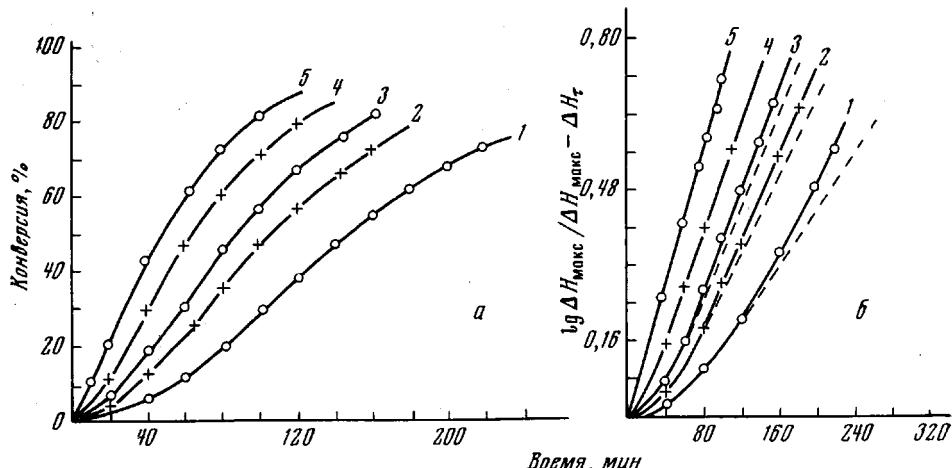


Рис. 1. Полимеризация изопрена с $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ в присутствии ТЭО. $[n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}] = 8,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[M] = 1$ моль/л; 30° :

а — зависимость выхода от времени; б — кинетические кривые в полулогарифмических координатах; концентрация ТЭО, моль/л; 1 — 0; 2 — 0,323; 3 — 0,467; 4 — 1,350; 5 — 3,230; ΔH_{\max} — максимальная усадка по показаниям дилатометра; ΔH_t — усадка в момент времени t (а, б) и стирола (б)

исчезают совсем. Кинетические кривые в полулогарифмических координатах при увеличении содержания ТЭО приобретают прямолинейный характер (рис. 1, б). Скорость полимеризации изопрена при $[n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}] = \text{const}$ непрерывно возрастает с увеличением концентрации ТЭО (рис. 2). Удельные скорости процессов, рассчитанные по уравнению $w = r_p [c] \times [M_t]$, где $[c]$ — концентрация инициатора, $[M_t]$ — концентрация мономера в момент времени t , для полимеризации изопрена в циклогексане несколько возрастают с глубиной полимеризации. В присутствии $[\text{TEO}] \geq 3,23$ моль/л суммарная скорость реакции в течение всего процесса полимеризации остается постоянной ($[n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}] = 8,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Зависимость скорости полимеризации изопрена от концентрации инициатора при $[\text{TEO}] = \text{const}$ (2 моль/л) имеет сложный характер, проходя через максимум при $[n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}] = 7 \cdot 10^{-3}$ моль/л (рис. 2). Согласно данным ИК-спектроскопии, микроструктура полиизопрена, полученного с $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$

в присутствии ТЭО, претерпевает изменения по сравнению с полизопреном, полученным с $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ в циклогексане. Как следует из табл. 1, структурные изменения в полизопрене происходят уже в присутствии малых добавок ТЭО.

Данные по полимеризации стирола с $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ в циклогексане и с добавками ТЭО приведены на рис. 3 и табл. 2. Для стирола так же, как для изопрена, скорость полимеризации в присутствии ТЭО возрастает, индукционные периоды на кинетических кривых отсутствуют. При варьировании концентрации добавки установлено непрерывное возрастание скорости полимеризации с увеличением [ТЭО]. Следует отметить, что при больших концентрациях ТЭО ($[ТЭО] > 1,1 \text{ моль/л}$) скорость полимеризации не удавалось измерить до глубоких степеней превращения, поскольку образующийся полистирол переставал растворяться в реакционной среде.

Согласно данным табл. 2, с увеличением концентрации ТЭО в полимеризующейся системе молекулярные веса полистирола уменьшаются. При $[ТЭО] = 0,354$ и $[n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}] = 4,15 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ средневязкостные молекулярные веса совпадают со значением $\Delta M/C$, которое должно быть характерно для полимеризации, протекающей по механизму «живущих» цепей (ΔM — количество заполимеризовавшегося мономера, C — число молей $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$).

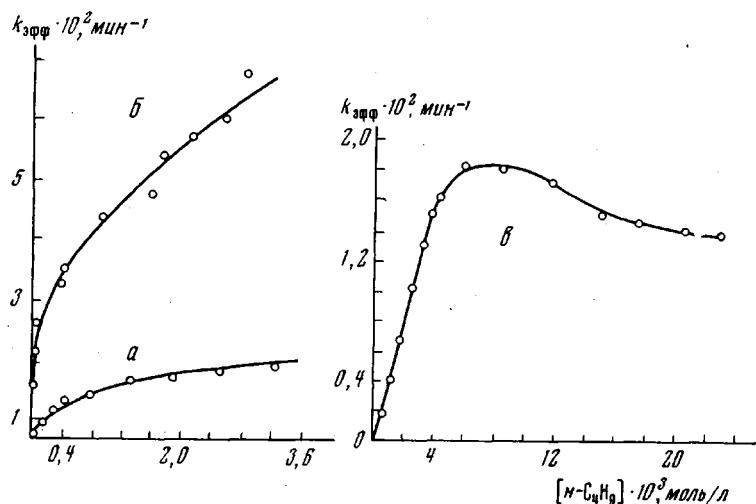


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации $k_{3,0ff}$ изопрена от концентрации ТЭО (б) и $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ (в):

а, б — ТЭО; $[n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}] \cdot 10^{-3} = 8,3$ (а) и $4,15 \text{ моль/л}$ (б); в — $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$; $[ТЭО] = 2 \text{ моль/л}$; $[M] = 1 \text{ моль/л}$; 30° (а, в) и $0,6 \text{ моль/л}$; 25° (б)

Кинетические кривые совместной полимеризации изопрена и стирола в циклогексане и с добавками ТЭО приведены на рис. 4.

При сополимеризации в среде циклогексана на кинетической кривой наблюдается точка перегиба, вблизи которой бесцветный раствор приобретает окраску, характерную для полистириллития. Присутствие в системе ТЭО вызывает увеличение общей скорости реакции и некоторое изменение характера кинетической кривой. При концентрациях ТЭО $\sim 2,5 \text{ моль/л}$ реакционная смесь с самого начала полимеризации имеет окраску, соответствующую аниону полистириллития. Установлено, что сополимеры, полученные в присутствии ТЭО, обогащаются стиролом по сравнению с сополимерами, полученными в циклогексане, причем относительное содержание стирола в сополимере с увеличением концентрации ТЭО возрастает; содержание стирола в сополимере (исходное соотношение изопрен:стирол = 1:1) при концентрациях ТЭО 0; 0,81; 2,46;

2,90 моль/л равно соответственно 7, 12, 18, 26 %. На основании данных по составу сополимеров, полученных в присутствии $[ТЭО] = 2,9$ моль/л (содержание стирола в исходной смеси 30; 40; 50; 60; 70%; в сополимере 11, 17, 26, 39, 53% соответственно), были рассчитаны относительные активности r_1 (изопрен) = $4,6 \pm 0,2$; r_2 (стирол) = $1 \pm 0,05$. В углеводородных средах значения соответствующих констант для данной пары мономеров составляют $r_1 = 9,5$; $r_2 = 0,25$ [11].

Таблица 1
Микроструктура полизопрена, полученного на
 $\text{n-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ при 30°

Среда	Содержание звеньев		
	1,4-цис	1,4-транс	3,4
Циклогексан	80	15	5
Циклогексан + 0,3 моль/л ТЭО	56	37,5	6,5
Циклогексан + 2 моль/л ТЭО	53,5	40,5	6

Таблица 2

Полимеризация стирола с $\text{n-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ в присутствии ТЭО
 $[\text{n-C}_4\text{H}_9\text{Li}] = 4,15 \cdot 10^{-3}$; $[\text{M}] = 0,6$ моль/л; $\Delta M/C = 16039$; 25°

$[\text{ТЭО}],$ моль/л	$r_{\text{эфф}} \cdot 10^2,$ мин $^{-1}$	$r_p \cdot 10^2,$ л/моль·сек	\bar{M}_v	$[\text{ТЭО}],$ моль/л	$r_{\text{эфф}} \cdot 10^2,$ мин $^{-1}$	$r_p \cdot 10^2,$ л/моль·сек	\bar{M}_v
—	1,59	6,39	23 000	0,354	3,34	13,41	16 800
0,016	2,03	8,16	22 000	0,579	3,54	14,21	
0,025	2,09	8,42	20 000	1,646	4,73	19,00	
0,045	2,59	10,40		2,830	6,80	27,30	

Все приведенные выше результаты свидетельствуют о том, что в присутствии ТЭО кинетические закономерности процессов, микроструктура полизопрена и состав сополимеров существенно меняются.

Как известно, при полимеризации с RLi в циклогексане индукционные периоды и S-образный характер кинетических кривых вызваны замедленностью стадии инициирования вследствие ассоциации исходного литий-органического соединения.

Введение ТЭО способствует увеличению эффективности стадии инициирования, а именно, наряду с возрастанием суммарной скорости процесса индукционные периоды на кинетических кривых уменьшаются и исчезают совсем. Зависимости в полулогарифмических координатах имеют прямолинейный характер, т. е. реакция в таких условиях описывается уравнением первого порядка. Постоянство удельных скоростей реакций для стирола, а в ряде случаев для изопрена, и совпадение \bar{M}_v со значением $\Delta M/C$ также свидетельствуют о том, что инициирование в присутствии ТЭО быстрое и не является лимитирующей стадией процесса.

Можно было бы допустить, что уменьшение молекулярных весов полистирола обусловлено реакцией передачи цепи при взаимодействии активных центров с молекулами ТЭО. Полимерные цепи в таком случае должны были бы содержать концевые оловоорганические группы, что, как было специально показано элементным анализом, не наблюдается.

Все наблюдаемые закономерности вызваны присутствием в системе ТЭО, являющегося акцептором по отношению к молекулам $\text{n-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ и

активным центрам полимеризации и способного к образованию с ними комплексов донорно-акцепторного характера. Быстрое инициирование происходит, очевидно, вследствие разрушения ассоциатов исходного $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ и увеличения концентрации его мономерной формы. Возможность взаимодействия ТЭО с активными центрами полимеризации на стадии роста не уменьшает активности последних и не препятствует протеканию реакции до полного исчерпания мономера.

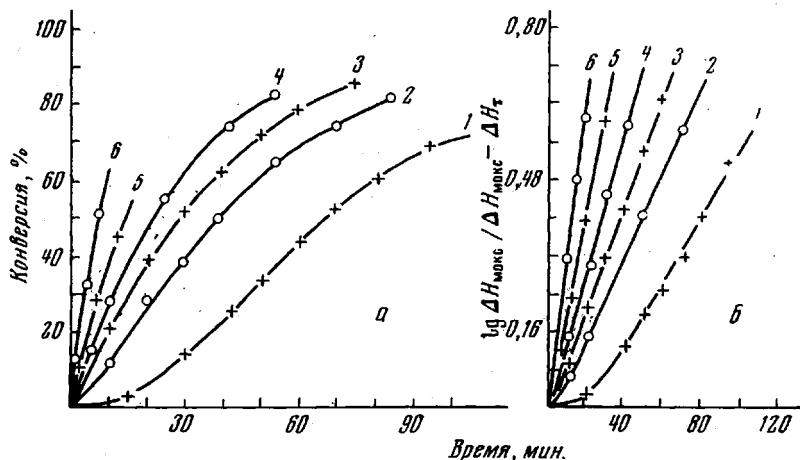


Рис. 3. Полимеризация стирола с $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ в присутствии ТЭО;
 $[n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}] = 4,15 \cdot 10^{-3}$; $[M] = 0,6$ моль/л, 25° :
а и б — то же, что на рис. 1. Концентрация ТЭО, моль/л: 1 — 0; 2 — 0,025; 3 — 0,045; 4 — 0,354; 5 — 1,640; 6 — 2,83

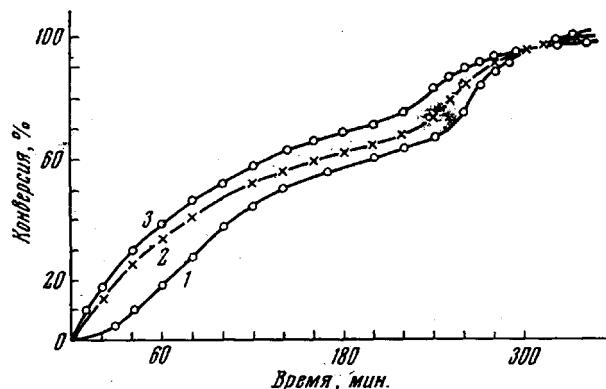


Рис. 4. Сополимеризация изопрена и стирола в присутствии
ТЭО; $[n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}] = 8,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[M] = 1,6$ моль/л; 30°
Концентрации ТЭО, моль/л: 1 — 0; 2 — 2,56; 3 — 3,2

При полимеризации изопрена быстрое инициирование обеспечивается при достаточно больших концентрациях ТЭО ($2\text{--}3$ моль/л). Это можно объяснить малой прочностью комплексов ТЭО — $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ по сравнению с ассоциатами исходного литийорганического соединения. Для полной диссоциации ($n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$)_n при полимеризации изопрена необходимы большие концентрации неполярного ТЭО, чтобы сдвинуть равновесие ассоциаты $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li} \rightleftharpoons$ комплексы ТЭО · $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ в сторону последних.

Для изопрена в области высоких концентраций исходного $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ ($> 7 \cdot 10^{-3}$ моль/л) при $[\text{TEO}] = \text{const}$ (2 моль/л) наблюдаемое отклонение от пропорциональности между скоростью полимеризации и концентрацией инициатора свидетельствует о присутствии в системе при данных $[n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}]$ непрореагировавшего инициатора к моменту полного исчерпания

ния мономера. Учитывая, что при больших концентрациях инициатора степень ассоциации и прочность ассоциатов повышается, можно полагать, что при $[ТЭО] = 2 \text{ моль/л}$ не достигается полное разрушение ассоциатов $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$, вследствие чего действующая концентрация его понижена, а наблюдаемая скорость отклоняется от ожидаемых значений. Меньшие концентрации комплексообразующей добавки, необходимые для наиболее эффективного инициирования при полимеризации стирола, обусловлены, видимо, большей активностью стирола в гомополимеризации по сравнению с изопреном.

Таким образом, эффект возрастания скорости при полимеризации изопрена и стирола в присутствии ТЭО является концентрационным и может быть отнесен за счет увеличения действующей концентрации инициатора при разрушении ассоциатов исходного RLi, а также ассоциатов живущих полимеров на стадии роста цепи. Однако следует отметить, что возрастание скорости полимеризации и значений r_p для стирола наблюдается при $[ТЭО] > 0,354 \text{ моль/л}$, т. е. в условиях, когда инициирование заведомо является быстрым. Аналогичное увеличение r_p с увеличением соотношения $[ТЭО]/[RLi]$ наблюдается при полимеризации изопрена.

Подобное сохранение зависимости скорости полимеризации от концентрации добавки в области больших отношений $[ТЭО]/[RLi]$ может быть обусловлено существованием в системе сложного равновесия, включающего комплексы различного стехиометрического состава. При большом избытке ТЭО можно предположить образование комплексов активных центров, обогащенных ТЭО и обладающих повышенной реакционной способностью.

Комплексование молекул ТЭО с активными центрами полимеризации не вызывает уменьшения реакционноспособности последних из-за малой прочности образующихся комплексов, но может привести к изменению состояния связи C—Li в них, а именно способствовать уменьшению степени взаимодействия компонент активного центра и ослаблению координирующего влияния противоиона. В пользу такого предположения, соглашаясь с результатами по кинетике, свидетельствуют данные об изменении соотношения 1,4-цикло- и 1,4-транс-структур в полизопрене. Однако следует отметить, что микроструктура полизопрена с увеличением концентрации комплексообразующей добавки меняется незначительно, т. е. комплексы разного состава, существование которых предположено, обладают различной активностью, но не стереоспецифичностью.

Из данных по сополимеризации изопрена и стирола видно, что добавки ТЭО влияют на относительную реакционную способность мономеров. В углеводородах, где имеет место координационный тип процесса со значительным влиянием противоиона на акты роста цепи, проявляется высокая активность диеновых мономеров при сополимеризации со стиролом. В электронодонорных средах повышение степени полярности связи C—Li устраняет факторы, обусловливающие специфическое поведение диенов при сополимеризации, и сополимеры обогащаются стиролом. Для системы изопрен — стирол (1 : 1) содержание стирола повышается при переходе от бензола (10 %) к триэтиламину (59 %), эфиру (68 %) и тетрагидрофuranу (80 %) [12].

В присутствии добавок ТЭО содержание стирола в сополимере также повышается (26 %), эффективные константы сополимеризации изменяются. Эти результаты наряду с данными по гомополимеризации свидетельствуют о том, что комплексование ТЭО с активными центрами полимеризации приводит к уменьшению влияния противоиона на акты роста цепи, вследствие чего содержание в сополимере звеньев стирола, являющегося более активным мономером в анионных процессах, увеличивается.

Таким образом, результаты по раздельной и совместной полимеризации изопрена и стирола в присутствии ТЭО хорошо коррелируют друг с другом. Такие системы обладают рядом своеобразных особенностей по

сравнению с углеводородными и другими полярными средами. Кинетические данные свидетельствуют о значительно больших скоростях процессов с добавками ТЭО, чем в углеводородах. Однако достигаемые эффекты по увеличению скорости реакции, характер и степень изменения микроструктуры полизопрена и состава сополимеров в присутствии ТЭО иные, чем в электронодонорных растворителях. Эти особенности вызваны электроноакцепторным характером добавки ТЭО, взаимодействующей именно с карбанионной компонентой активного центра и малой прочностью комплексов ТЭО с $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ и RM_nLi , образующихся в результате такого донорно-акцепторного взаимодействия.

Выводы

1. Исследована раздельная и совместная полимеризация изопрена и стирола с бутиллитием ($n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$) в циклогексане в присутствии электроноакцепторной добавки — тетраэтилолова (ТЭО). Установлено возрастание скоростей процессов с добавками ТЭО и увеличение относительной активности стирола при сополимеризации. Рассчитаны константы сополимеризации для системы изопрен — стирол с $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ при концентрации ТЭО, равной 2,9 моль/л: r_1 (изопрен) = $4,6 \pm 0,2$; r_2 (стирол) = $1 \pm 0,05$.

2. Показано, что наблюдаемые эффекты обусловлены увеличением действующей концентрации активных центров и изменением состояния связи C—Li активных центров, по-видимому, вследствие способности ТЭО к образованию комплексов донорно-акцепторного характера с молекулами $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ и активными центрами полимеризации.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
18 I 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Л. Спирин, Д. К. Поляков, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 139, 899, 1961.
2. Ю. Л. Спирин, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 1, 1258, 1959.
3. D. J. Worsfold, S. Wywater, Canad. J. Chem., 42, 2884, 1964.
4. F. J. Welch, J. Amer. Chem. Soc., 82, 6000, 1960.
5. J. Wittig, Angew. Chemie, 70, 65, 1958.
6. R. Waak, M. A. Dorgan, J. Amer. Chem. Soc., 85, 2861, 1963.
7. Н. А. Платэ, В. В. Мальцев, Г. С. Колесников, С. Л. Давыдова, Авт. свид. 176408, 1965; Бюлл. изобретений, 1965, № 92.
8. Н. А. Платэ, В. В. Мальцев, С. Л. Давыдова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 8, 1890, 1966.
9. А. Ю. Александров, В. И. Гольданский, Л. А. Корытко, В. В. Мальцев, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., Б10, 209, 1968.
10. Н. А. Платэ, В. В. Мальцев, Высокомолек. соед., А12, 1533, 1970.
11. Ю. Л. Спирин, Д. К. Поляков, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 2, 1082, 1960.
12. D. J. Kelley, A. V. Tobolsky, J. Amer. Chem. Soc., 81, 1597, 1959.

ANIONIC POLYMERIZATION AND COPOLYMERIZATION OF ISOPRENE AND STYRENE WITH *n*-BUTYL LITHIUM IN THE PRESENCE OF TETRAETHYLTIN

Z. S. Nurkejeva, N. A. Plate, V. V. Mal'tsev

Summary

Homo- and copolymerization of isoprene and styrene in the presence of an electron-accepting additive tetraethyltin (TET) has been studied. It has been found that the presence of TET in the system leads to greater reaction rates and increases the relative activity of styrene in copolymerization, which is due to increase in the apparent active sites concentration and change in the state of the C-Li bond in the active sites owing to the ability of TET to form donor-acceptor complexes with *n*-butyl lithium molecules and active sites.