

**О РЕАКТИВАЦИИ С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРОНОДОНОРНЫХ ДОБАВОК  
АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ В ХОДЕ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
ТРИЭТИЛВИНИЛОЛОВА**

***Н. А. Платэ, В. В. Мальцев, В. П. Маркина***

При изучении инициированной бутиллитием анионной полимеризации триэтилвинилолова (ТЭВО) нами было обнаружено [1], что происходит дезактивация бутиллития как инициатора полимеризации (без его химического изменения) за счет образования прочных комплексов между олововоорганическими группами макроанионов ТЭВО и бутиллитием.

Кроме того, растущие полианионы ТЭВО  $\sim \text{CH}_2-\bar{\text{C}}\text{H}(\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Li}^+$ , представляющие собой фактически тоже литийорганические соединения, комплексуются подобно  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$  с атомами олова, входящими в состав этих макроанионов с образованием как внутримолекулярных, так и межмолекулярных (перекрестных) комплексов.

Результатом всего этого является образование систем из способных к анионной полимеризации мономеров, закомплексованных анионного инициатора ( $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ ) и активных центров анионного характера, но в которых (в системах) в то же время полимеризация не имеет места. Поскольку эта система не представляет собой, очевидно, такую, где все процессы роста цепи закончились необратимо, а скорее напоминает так называемые «спящие» полимеры Шварца [2], было целесообразно попытаться разрушить образовавшиеся ассоциаты, и тем самым, реактивировать активные центры полимеризации ТЭВО. Разрушение неактивных в смысле полимеризации комплексов должно было привести и к освобождению  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ .

С этой целью было изучено влияние полярных добавок — тетрагидрофурана (ТГФ) и диэтилового эфира — на поведение систем, включающих ТЭВО и  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ .

### Экспериментальная часть

ТЭВО синтезировали по известным методикам [3, 4]. Перед использованием ТЭВО подвергали дополнительной очистке над  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$  в вакууме.

Очищенный по методике [5] стирол хранили в вакууме при 5° над гидридом кальция.

$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$  синтезировали по описанной методике [6].

Растворители — бензол и ТГФ — после обычной очистки [5] выдерживали в вакууме над  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$  или натрийнафталиновым комплексом соответственно при комнатной температуре и конденсировали в реакционные сосуды в вакууме; диэтиловый эфир выдерживали в вакууме над гидридом кальция и требуемые порции его конденсировали в вакууме.

Продукты полимеризации осаждали и промывали метанолом, фракционировали, сушили в вакууме и исследовали методами микронализации, ИК-спектроскопии и турбидиметрического титрования.

### Результаты и их обсуждение

Для исследования возможности реактивации закомплексованных макроанионов ТЭВО использовали твердые комплексные продукты, образующиеся при гомополимеризации ТЭВО [7].

Для получения этих продуктов после окончания блочной гомополимеризации ТЭВО в присутствии  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$  отгоняли под вакуумом непрореагировавший мономер и конденсировали в систему бензол, очищенный над  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ . При этом гомополимер ТЭВО находился в системе в виде суспензии. Затем в получаемые таким образом системы конденсировали под вакуумом диэтиловый эфир или ТГФ. Вводя количества ТГФ, эквимольные  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ , удалось растворить твердый комплексный продукт, находив-

шийся в бензоле в виде суспензии. При введении диэтилового эфира наблюдалось набухание этого продукта.

Через некоторое время после добавления в такую систему (растворенный или набухший продукт гомополимеризации ТЭВО на  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ , бензол и полярная добавка в количестве, эквимольном  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ ) стирола появлялась оранжевая окраска, характерная для полистириллития.

Продукт полимеризации, осажденный из бензольного раствора в метанол, был расфракционирован с выделением растворимой и нерастворимой в петролейном эфире фракций.

Известно, что все получаемые в результате гомополимеризации ТЭВО на  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$  продукты хорошо растворяются в петролейном эфире, в то время как полистирол в нем нерастворим. В таком случае, если бы после растворения комплексного продукта протекала только гомополимеризация стирола, то в первой фракции (нерастворимой в петролейном эфире) находился бы только гомополимер стирола, а во второй фракции — гомополимер ТЭВО. Но данные химического анализа указывают на то, что полимер первой фракции содержит до 2% олова (в присутствии диэтилового эфира), а продукт, растворимый в петролейном эфире, хотя и содержит олово, но в значительно меньшем количестве, чем его должно было бы быть в политриэтилвинилолове (ПТЭВО) (51,01%) (таблица).

Данные химического микронализа продуктов  
полимеризации в присутствии полярных добавок

Добавка	Фракции	Данные химического микронализа, вес. %		
		C	H	Sn
ТГФ	I	91,0	9,0	Следы
	II	55,5	8,6	31
		70,7	8,6	18,0
Диэтиловый эфир	I	90,8	8,3	2,0
	II	69,6	8,5	21,0

П р и м е ч а н и е. Фракции I нерастворимы, II — растворимы в петролейном эфире.

Кроме того, вторую фракцию продукта полимеризации в присутствии ТГФ удалось расфракционировать на продукты с разным содержанием олова (31 и 18%).

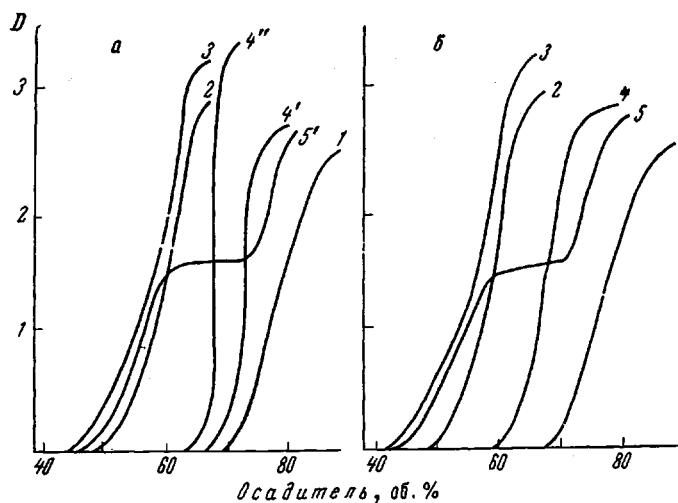
Анализ ИК-спектров продуктов, растворимых в петролейном эфире, подтверждает наличие полос поглощения, соответствующих колебаниям связей Sn—C ( $505 \text{ см}^{-1}$ ), Sn—C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ( $665 \text{ см}^{-1}$ ) и связей C—H этильных групп, связанных с оловом ( $1190 \text{ см}^{-1}$ ). В спектрах продуктов как растворимых, так и нерастворимых в петролейном эфире, присутствуют все полосы, характерные для полистирола (например  $1493$ ,  $1580$  и  $1600 \text{ см}^{-1}$ ).

Кривые турбидиметрического титрования продуктов фракций I и II приведены на рисунке. Для сравнения даны кривые титрования полистирола, ПТЭВО и механической смеси продуктов фракций I и II. Результаты турбидиметрического титрования растворимых в петролейном эфире фракций свидетельствуют о том, что эти продукты представляют собой сополимеры, а не смеси компонентов.

Добавление к полученному продукту гомополимеризации ТЭВО на  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$  бензола и стирола в отсутствие полярных добавок не приводило к изменению окраски раствора, и после выдержки системы не наблюдалось образования полистирола и каких-либо других новых продуктов.

Таким образом, совокупность полученных данных позволяет утверждать, что в присутствии полярных добавок в бензоле твердые комплексные

продукты гомополимеризации ТЭВО на  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$  разрушаются, что приводит к переходу системы в растворимое состояние. Одновременно высвобождается закомплексованный  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ , способный инициировать анион-

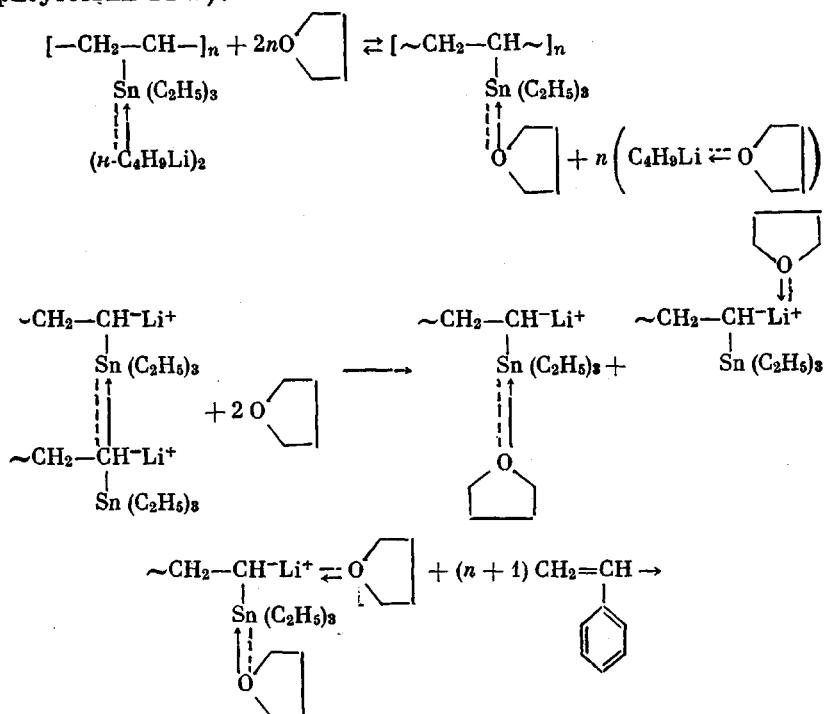


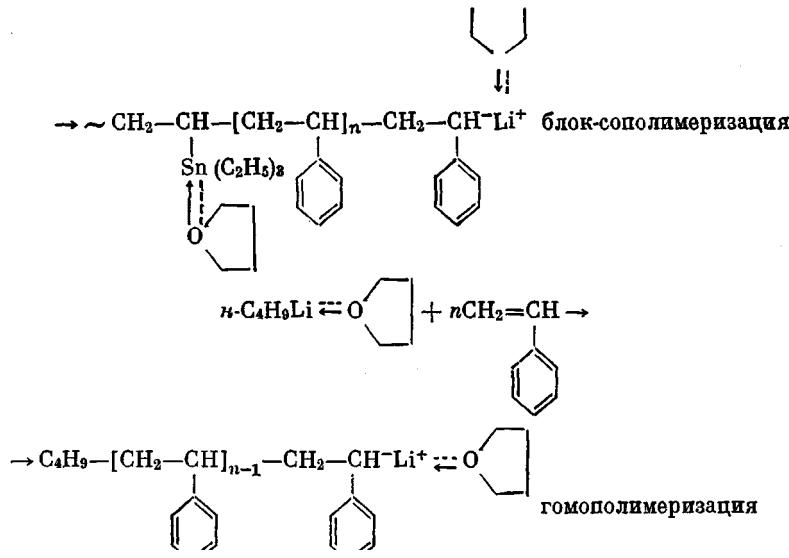
Кривые турбидиметрического титрования продукта полимеризации в присутствии ТГФ (а) и серного эфира (б) (растворитель — бензол, осадитель — метанол):

1 — поли-ТЭВО; 2 — полистирол; 3 — фракция I; 4 — фракция II; 4' — 31% Sn; 4'' — 18% Sn; 5 — механическая смесь фракций I и II; 5' — то же, 31% Sn ( $D$  — оптическая плотность)

ную гомополимеризацию, и имеет место реактивация активных центров макроанионов ТЭВО, способных к образованию блок-сополимеров (например со стиролом).

Схематически эти процессы можно представить следующим образом (в присутствии ТГФ):





Фракции, нерастворимые в петролейном эфире, представляют собой в основном гомополимеры стирола, а продукты, растворимые в петролейном эфире — блок-сополимеры активных макроанионов ТЭВО со стиролом.

Отсюда следует, что одним из возможных путей предотвращения торможения реакции анионной полимеризации ТЭВО, вызванного внутри- и межмолекулярным комплексообразованием, является введение в систему электронодонорных добавок, способных комплексоваться как с оловоорганическими группами, так и с  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ . Это, в частности, дает возможность получения блок-сополимеров ТЭВО с анионно-полимеризующимися мономерами.

Описанная система представляет собой не изученный ранее пример влияния электронодонорных (а не обычно исследуемых электроноакцепторных) добавок на характер анионной полимеризации.

### Выходы

Показана принципиальная возможность реактивации активных центров триэтилвинилолова с помощью электронодонорных добавок (диэтиловый эфир, тетрагидрофуран), приводящей к блок-сополимеризации политриэтилвинилолова с мономерами, способными к анионной полимеризации (например, стиролом).

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
3 III 1971

### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Платэ, В. В. Мальцев, Высокомолек. соед., A12, 1533, 1970.
2. M. Szwarc, Kinetics of anionic polymerization, N. Y., 1969.
3. D. Seyfert, F. G. A. Stone, J. Amer. Chem. Soc., 79, 515, 1957.
4. Г. С. Колесников, С. А. Давыдова, Ж. общ. химии, 29, 2042, 1959.
5. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.
6. P. S. Mulliken, J. Chem. Phys., 46, 498, 1949.
7. Н. А. Платэ, В. В. Мальцев, С. Л. Давыдова, В. А. Кагин, Высокомолек. соед., 8, 1890, 1966.