

УДК 541.64:547 (315.2+254.31)

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА ПОД  
ДЕЙСТВИЕМ КОМПЛЕКСНЫХ БАРИЙОРГАНИЧЕСКИХ  
ИНИЦИATOROв**

**З. М. Байдакова, Л. Н. Москаленко, А. А. Арест-Якубович**

Показано, что бис-(1,1-дифенилбутил)барийцинкдиэтил является активным инициатором полимеризации бутадиена, изопрена и стирола в углеводородных средах. Полибутадиен, образующийся под действием этого инициатора, содержит выше 90% 1,4-звеньев. Относительное содержание *цис*- и *транс*-1,4-структур зависит от концентрации инициатора (при концентрации выше  $10^{-3}$  моль/л образуется преимущественно *транс*-1,4-полимер, при более низких концентрациях увеличивается доля *цис*-1,4-звеньев). Введение ТГФ в количестве до 10% по объему не влияет на структуру образующегося полибутадиена, большие количества ТГФ разлагают инициатор. Смешанные барийалюминийорганические соединения также инициируют полимеризацию бутадиена с образованием преимущественно *транс*-1,4-полимера. Однако их катализитическая активность невелика.

В последнее время было показано, что использование соединений щелочноземельных металлов, особенно бария, открывает новые возможности регулирования структуры и состава синтетических полимеров и сополимеров по сравнению с обычно применяемыми инициаторами анионной полимеризации на основе щелочных металлов [1, 2]. В данной работе мы исследовали катализитическую активность и стереорегулирующую способность новых инициаторов — смешанных металлоорганических соединений бария с цинк- и алюминийалкилами (так называемых «*at*»-комплексов [3]).

Барийцинкорганические соединения типа  $BaZnR_4$  были впервые описаны еще в 40-х годах [4] и затем применялись Фурукава и сотр. для полимеризации мономеров акрилового ряда [5]. Недавно интерес к этим соединениям значительно возрос в связи с тем, что была обнаружена их способность вызывать образование статистических сополимеров бутадиена и стирола [2, 6, 7]. Барийалюминийалкилы описаны в литературе недавно [8] и как инициаторы полимеризации ранее не применялись.

#### Экспериментальная часть

В качестве инициатора полимеризации применяли бис-(1,1-дифенилбутил)барийцинкдиэтил ( $BaZn\text{-ДФБ}$ ), который получали по разработанной нами методике из металлического бария, диэтилцинка и 1,1-дифенилэтилена в среде бензола. В отличие от нерастворимого барийцинктиетрастила, применявшегося в работах [4, 5],  $BaZn\text{-ДФБ}$  растворим в углеводородных растворителях и поэтому легко может быть отделен как от избытка металлического бария, так и от выделяющейся при реакции цинковой пыли.

Барийалюминийорганические инициаторы типа  $Ba(AlR_4)_2$  ( $R=C_2H_5$  или  $C_4H_9$ ) получали по методу [8] из соответствующих алкоголятов бария и алюминийалкилов. Инициатор подобного типа можно получить также аналогично барийцинкорганическим инициаторам при реакции между металлическим барием, триэтилалюминием и 1,1-дифенилэтilenом.

Методика обработки реагентов и проведения опытов описана в [1, 2].

## Результаты и их обсуждение

**Полимеризация в углеводородных средах.** Как показывают приведенные в табл. 1 данные, полученный *бис*-(1,1-дифенилбутил)барийцинкдиэтил (BaZn-ДФБ) является активным инициатором полимеризации бутадиена, а также изопрена и стирола в углеводородных средах. Как в

Таблица 1

**Полимеризация под действием комплексных металлоорганических инициаторов в среде бензола**

Инициатор	[Инициатор] · 10 <sup>3</sup> , г-экв/л	Мономер	T, °C	Время, часы	Выход полимера, %	Содержание звеньев, %			$\bar{M}_n \cdot 10^{-4}$
						<i>цис</i> -1,4	<i>транс</i> -1,4	1,2-	
BaZn-ДФБ	1,5	Бутадиен	0	74	48	14	81	5	8
	1,5	»	20	27	65	19	75	6	11,5
	1,5	»	40	5	65	18	77	5	8,5
	1,5	»	60	3	95	17	78	5	16,5
	2	Изопрен	25	120	30	47	43	10*	2,3
	1	Стирол	25	24	100	--	--	--	3,6
Ba[Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	40	Бутадиен	25	480	60	8	91	1	22
	40	»	50	100	75	11	87	2	4,3
Ba[Al(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	--	»	60	100	60	12	85	3	--
Ca[Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	--	»	70	20	10	15	80	5	--

\* 3,4-звенья.

среде бензола, так и в массе мономеров полимеризационные системы гомогенны; реакция начинается без индукционного периода и следует закону первого порядка по мономеру. Суммарная энергия активации в среде бензола находится в пределах 13–15 ккал/моль.

Барийцинкорганический инициатор отличается высокой стереоспецифичностью в полимеризации бутадиена, вызывая образование полимеров с преобладанием звеньев 1,4-*транс*-структур. По суммарному содержанию 1,4-звеньев (до 95%) BaZn-ДФБ превосходит другие инициаторы анионной полимеризации на основе металлов групп I и II.

Полизопрен, образующийся под действием BaZn-ДФБ, также отличается высоким содержанием 1,4-звеньев (до 90%) при примерно равном соотношении *цис*- и *транс*-структур.

Молекулярные веса полибутадиена и полистирола, полученных на BaZn-ДФБ, возрастают с увеличением отношения мономер : инициатор, а также, как показало измерение вязкости полимеризационной системы в ходе процесса, возрастают пропорционально степени превращения мономера в полимер. Кроме того, было показано, что молекулярные веса полимеров, полученных в одинаковых условиях (при равных отношениях мономер : инициатор, при одинаковой степени превращения и на одной и той же партии инициатора), не зависят от температуры (в пределах от 0 до 60°). В то же время во многих случаях молекулярные веса были в три–пять раз ниже рассчитанных по обычной для живущих полимеров формуле  $\bar{M}_n = Q/c$  ( $Q$  – выход полимера, г;  $c$  – количество инициатора, г-экв/л). Таким образом, в процессе полимеризации под действием BaZn-ДФБ участвуют долгоживущие активные центры (что подтверждается также устойчивостью окраски полимеризационных систем), и рост макромолекул происходит в течение всего процесса, но в системе, по-видимому, протекает реакция обмена алкильными остатками между растущими цепями и свободным

диэтилцинком (непрореагировавшим при синтезе инициатора) по типу

$$R'-A+ZnR_2 \rightleftharpoons R-A+R'-Zn-R,$$

где А — комплексный противоион, связанный с растущей цепью.

В соответствии с этим предположением было обнаружено, что добавление свободного диэтилцинка в систему приводит к значительному снижению молекулярного веса.

Как видно из табл. 1, барий- и кальцийалюминийорганические соединения также инициируют полимеризацию бутадиена, однако они обладают значительно меньшей активностью, чем BaZn-ДФБ, и при комнатной температуре полимеризация протекает очень медленно, несмотря на более высокую концентрацию инициатора в растворе.

Алюминийорганические комплексы щелочноземельных металлов обладают еще большей стереоспецифичностью, чем цинкорганические, и по суммарному содержанию 1,4-звеньев (до 99%, табл. 1) достигают уровня наиболее стереоспецифичных катализаторов на основе переходных металлов.

Молекулярные веса полимеров, образующихся на  $Ba[Al(C_2H_5)_3]_2$ , значительно превышают расчетные. По-видимому, в реакции участвует лишь небольшая доля исходного инициатора.

Для полимеризации бутадиена под действием BaZn-ДФБ характерна зависимость микроструктуры образующегося полимера от концентрации инициатора. Как при полимеризации в массе мономера, так и в среде бензола при снижении концентрации инициатора ниже 0,001 г-экв/л наблюдается постепенный рост содержания *cis*-1,4-звеньев и соответствующее уменьшение доли *trans*-1,4-структур; содержание 1,2-звеньев при этом почти не изменяется (табл. 2). Существенно отметить, что в тех опытах, где инициатор содержал избыток непрореагировавшего диэтилцинка (табл. 2, опыты 5, 12, 14), микроструктура полимера не зависела от концентрации инициатора (в остальных опытах этой серии избыток диэтилцинка отгоняли из инициатора в вакууме).

Таблица 2

Зависимость микроструктуры полибутадиена, полученного на BaZn-ДФБ при комнатной температуре, от концентрации инициатора

Опыт, №	$c \cdot 10^3$ , г-экв/л	Содержание звеньев, %			Опыт, №	$c \cdot 10^3$ , г-экв/л	Содержание звеньев, %		
		<i>cis</i> -1,4	<i>trans</i> -1,4	1,2-			<i>cis</i> -1,4	<i>trans</i> -1,4	1,2-
П о л и м е р и з а ц и я в м а с с е					П о л и м е р и з а ц и я в с р е д е б е н з о л а				
1	3,3	21	73	6	8	5,0	18	76	6
2	1,5	23	70	7	9	0,8	14	82	4
3	0,7	48	42	10	10	0,4	20	76	4
4	0,6	46	47	6	11	0,3	29	66	5
5 *	0,4	24	71	5	12 *	0,2	16	80	4
6	0,3	55	37	8	13	0,2	57	33	10
7	0,1	60	35	5	14 *	0,1	18	78	4

\* В инициаторе присутствует свободный диэтилцинк.

**Полимеризация в присутствии эфирных растворителей.** Исследованные нами комплексные барийорганические инициаторы вызывают полимеризацию не только в углеводородных средах, но и в присутствии электронодонорных соединений (ТГФ, диметоксистан (ДМЭ)). Согласно полученным результатам, приведенным в табл. 3, как катализитические (опыты 1, 2), так и более значительные количества эфиров мало влияют на структуру полибутадиена, образующегося под действием BaZn-ДФБ. Скорость

Таблица 3

**Полимеризация бутадиена в смесях бензола с эфирными растворителями  
(эфир — ТГФ)**

Опыт, №	Инициатор	Количество эфира		T, °C	Содержание звеньев, %		
		г	об. %		цис-1,4	транс-1,4	1,2-
1	BaZn-ДФБ	0,0013 **	0,03	25	17	78	5
2 *		0,0017 **	0,04	25	14	81	5
3		0,6	12	25	18	74	7
4		5,4	65	25	—	—	—
5	Ba[Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	0,3	5	50	21	76	3
6		3,6	60	50	16	75	9

\* Для опыта 2 эфир — ДМЭ.

\*\* Мольное отношение эфир : Ва равно 3 : 1.

полимеризации по мере увеличения содержания ТГФ в системе постепенно падает. При высоком содержании ТГФ (табл. 3, опыт 4) BaZn-ДФБ, по-видимому, разрушается (раствор постепенно обесцвечивается), и полимеризация не идет.

В присутствии Ba[Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> полимеризация протекает даже в среде ТГФ; при этом наблюдается лишь небольшое изменение структуры полимера. Скорость полимеризации с этим инициатором в среде ТГФ также ниже, чем в углеводородной среде.

Влияние металлоорганических комплексообразователей — кислот Льюиса (цинк- и алюминийалкилов) на процессы анионной полимеризации под действием соединений щелочных металлов исследовалось в ряде работ [9, 10]. Было показано, что добавки цинк- и алюминийалкилов связывают растущие цепи в неактивные продукты по схеме



и тем самым снижают скорость полимеризации, не влияя на строение образующихся полимеров. В согласии с этими представлениями нами также было обнаружено, что при полимеризации бутадиена под действием этиллития в среде бензола добавление триэтилалюминия (в отношении Al : Ва = 1 : 1) и диэтилцинка (при отношении Zn : Li = 5 : 1) не оказывало влияния на структуру полимера, а введение большего количества триэтилалюминия (Al : Li = 3 : 1) полностью ингибирировало процесс.

Приведенные в настоящей статье результаты показывают, что инициаторы на основе щелочноземельных металлов ведут себя по отношению к металлоорганическим комплексообразователям по-другому. Действительно, как видно из табл. 1, присутствие второго металла (цинка или алюминия) в барийорганическом инициаторе полностью обращает его стереорегулирующую способность (вместо цис-полибутадиена, характерного для полимеризации под действием бария в углеводородных средах [1], образуется транс-полимер). Поскольку сами по себе цинк и алюминийалкилы, как известно, не инициируют полимеризацию бутадиена в обычных условиях, то это однозначно показывает, что полимеризацию ведут сами биметаллические соединения. Согласно данным [7], смешанные кальций-цинкалкилы и стронцийцинкалкилы также инициируют полимеризацию бутадиена и стирола.

Таким образом, если в растворах комплексных барийалкилов, как и аналогичных соединений щелочных металлов, устанавливается равновесие типа



(что подтверждается недавним исследованием строения барийцинкетратида [11], то в отличие от щелочных металлов в этом случае активны

не только продукты диссоциации комплекса, но и сам комплекс. При этом относительные активности свободного барийалкила и BaZn-ДФБ, по-видимому, являются величинами одного порядка. Следовательно, структура полимера, образующегося на комплексных барийорганических инициаторах, определяется положением равновесия (2).

Предположение о наличии в системе равновесия диссоциации биметаллического комплекса хорошо объясняет результаты, полученные в углеводородных средах, в частности, данные о концентрационной зависимости микроструктуры (табл. 2). При концентрациях BaZn-ДФБ выше 0,001 г-экв/л, т. е. при обычных условиях полимеризации, определяющей формой активных центров являются биметаллические комплексы. При понижении концентрации инициатора все более заметен вклад свободного барийалкила, и при концентрациях  $\sim 10^{-4}$  г-экв/л и ниже этот вклад становится преобладающим. В полном соответствии с рассматриваемой схемой присутствие свободного диэтилцинка подавляет диссоциацию биметаллического комплекса и поэтому способствует образованию *транс*-1,4-полимера даже при весьма низких концентрациях инициатора.

Действие ТГФ нельзя свести просто к связыванию цинкалкилов и к смещению равновесия диссоциации (2). В таком случае можно было ожидать, что по мере увеличения содержания ТГФ структура полимера будет постепенно изменяться в сторону структуры, характерной для полимеризации под действием BaR<sub>2</sub> в ТГФ (20–25% звеньев 1, 2, 25% *транс*-1,4 и 50% звеньев *транс*-1,4 [1]). На самом деле, как видно из табл. 3, этого не происходит. По-видимому, ТГФ реагирует с самим барийцинкоганическим комплексом, постепенно дезактивируя его. Барийалюминиевые комплексы оказываются более прочными и не разлагаются в среде ТГФ даже при повышенной температуре, причем структура полимера хотя и несколько изменяется, но все же содержание 1,2-звеньев значительно ниже, чем образуется под действием BaR<sub>2</sub> в ТГФ. Следовательно, даже в этих условиях определяющую роль играют активные центры, связанные в биметаллический комплекс.

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
16 IV 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. A. Арест-Якубович, Л. Н. Москаленко, Высокомолек. соед., A13, 1242, 1971.
2. Р. В. Басова, А. А. Арест-Якубович, Е. Е. Малковова, Высокомолек. соед., B16, 235, 1974.
3. G. Wittig, Quart. Rev., 20, 191, 1966.
4. H. Gilman, L. A. Woods, J. Amer. Chem. Soc., 67, 520, 1945.
5. J. Furukawa, Polymer, 3, 487, 1962.
6. Л. Н. Москаленко, З. М. Байдакова, Р. В. Басова, А. А. Арест-Якубович, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., B14, 728, 1972.
7. Англ. пат. 1246914, 1971.
8. H. Lehmkuhl, W. Eisenbach, Ann., 705, 42, 1967.
9. А. А. Коротков, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Прага, 1957.
10. F. J. Welch, J. Amer. Chem. Soc., 82, 6000, 1960.
11. F. Kaußmann, A. Geraudelle, B. Kaempf, F. Schue, A. Deluzarche, A. Maillard, J. Organomet. Chem., 24, 13, 1970.