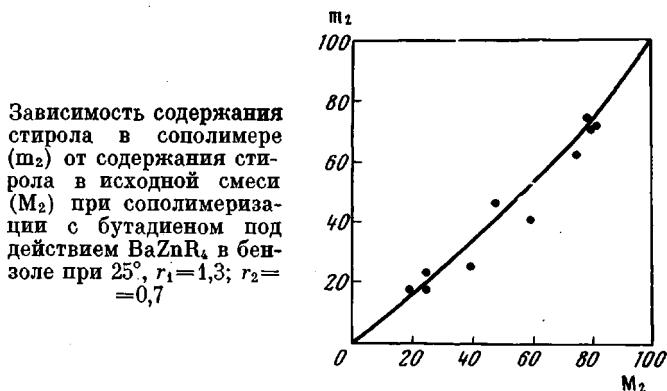


**СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БУТАДИЕНА СО СТИРОЛОМ
ПОД ДЕЙСТВИЕМ КОМПЛЕКСНЫХ БАРИЙОРГАНИЧЕСКИХ
ИНИЦИATOROV**

P. V. Басова, A. A. Арест-Якубович, E. E. Малкера

Интерес к проблеме синтеза статистических бутадиенстирольных сополимеров с помощью анионной полимеризации в растворе связан с тем, что этот метод открывает более широкие перспективы для регулирования микроструктуры диеновых звеньев по сравнению с радикальной полимеризацией. Кроме того, метод полимеризации в растворе представляется весьма перспективным и в отношении технологических факторов. Как известно, обычные инициаторы анионной полимеризации (щелочные металлы и их органические производные) приводят не к статистическим, а к



Зависимость содержания стирола в сополимере (m_2) от содержания стирола в исходной смеси (M_2) при сополимеризации с бутадиеном под действием $BaZnR_4$ в бензоле при 25° , $r_1=1,3$; $r_2=0,7$

макро- или микроблочным структурам. Как показали некоторые предварительные сообщения [1, 2], при применении новых комплексных барийорганических инициаторов типа $BaZnR_4$ (где $R=Et$, Vi и т. д.), по-видимому, удается получить сополимеры со статистическим распределением звеньев вдоль цепи.

Цель данной работы — исследование сополимеризации бутадиена со стиролом под действием комплексов барийорганических соединений с металлогорганическими электроноакцепторами — алкильными соединениями цинка и алюминия.

Все операции проводили в вакууме в стеклянной аппаратуре. Методика очистки исходных веществ и проведения опытов описана ранее [3, 4]. Барийцинкорганические инициаторы получали аналогично методу Гилмана из металлического бария и цинкалкилов [5], барийалюминийорганические — из алкоголята бария и алюминийалкилов [6]. Сополимеризацию проводили в среде бензола при суммарной концентрации мономеров 3 моль/л и концентрации инициатора $1-2 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Для определения констант сополимеризации процесс обрывали при степенях превращения не выше 15%. Составы и микроструктуру сополимеров определяли методом ИК-спектроскопии.

Как видно из рисунка, начальный состав сополимеров, образующихся на барийцинкорганическом инициаторе, при всех соотношениях мономеров мало отличается от состава исходной мономерной смеси. При этом микроструктура бутадиеновых звеньев в пределах точности анализа не зависит от состава сополимера и совпадает с микроструктурой полибутадиена, полученного на том же инициаторе [2]: 77–78% звеньев *транс*-1,4, 17–18% звеньев *цис*-1,4 и 5–6% 1,2-звеньев.

Значения констант сополимеризации, рассчитанные по уравнению Файнемана и Росса [7] с помощью метода наименьших квадратов, равны $r_1=1,3\pm0,2$, $r_2=0,7\pm0,3$.

Турбидиметрическим титрованием образца, полученного при исходном соотношении мономеров 1:1 и конверсии 60%, с применением циклогексана и этилового спирта в качестве растворителя и осадителя соответственно было показано, что образующийся продукт не содержит примеси гомополимеров *.

Сополимеризация бутадиена со стиролом под действием анионных инициаторов на основе щелочноземельных металлов

Инициатор	Растворитель	T, °C	Стирол, мол. %		Литера- тура
			M ₂	m ₂	
Ca	Толуол	25	30	6 *	[10]
RCaI	Бензол	50	25	3	[11]
CaZnR ₄	Циклогексан	50	30	5	[1]
Sr	Толуол	25	30	10 *	[10]
SrZnR ₄	Циклогексан	50	30	8	[1]
Ba	Толуол	25	30	20 *	[10]
BaZnR ₄	Бензол	25	30	24 *	—
Ba(AlR ₄) ₂	»	50	45	18	—

* Вычислено по значениям констант сополимеризации.

Таким образом, при сополимеризации бутадиена со стиролом под действием барийцинкогранического инициатора в среде бензола оба мономера имеют примерно одинаковую реакционную способность, что обеспечивает образование сополимера со статистическим распределением мономеров вдоль полимерной цепи. По относительному содержанию *цис*- и *транс*-1,4-бутадиеновых звеньев полученные сополимеры близки к сополимеру, образующемуся при радикальной сополимеризации [8], но содержат значительно меньше 1,2-звеньев, чем сополимеры, полученные как при радикальной сополимеризации, так и на модифицированных литиевых инициаторах (5–6% 1,2-звеньев по сравнению с 20% при радикальном инициировании и 10–15% на катализаторе RLi+ROK [9]).

При сополимеризации в присутствии барийалюминийорганического инициатора (таблица) бутадиен оказывается значительно более активным мономером, чем стирол. Как и при гомополимеризации бутадиена на этом инициаторе [2], бутадиеновая часть сополимера значительно обогащена структурой *транс*-1,4 (82% *транс*-1,4-звеньев, 16% *цис*-1,4 и 2% 1,2-звеньев).

Сопоставление полученных результатов с некоторыми недавно опубликованными литературными и патентными данными (таблица) показывает, что из числа исследованных инициаторов на основе щелочно-земельных металлов только системы, содержащие барий (в свободном виде либо в виде комплекса с цинкалкилами), приводят к получению статистических сополимеров бутадиена со стиролом. При сополимеризации в присутствии кальция и стронция, а также их соединений, бутадиен оказывается значительно более реакционноспособным мономером, чем стирол.

Интересно отметить, что при инициировании сополимеризации соединениями типа MeZnR₄ (Me=Ca, Sr, Ba) присутствие цинка в инициаторе почти не сказывается на относительной реакционной способности мономеров (таблица), в то время как микроструктура полибутадиена, как было показано на примере бария [2], претерпевает существенные изменения:

* Авторы признательны А. Л. Изюмникову за помощь в проведении этого исследования.

вместо *цис*-1,4-полимера, характерного для металлического бария, в присутствии цинкалкилов образуется преимущественно *транс*-1,4-полимер. Присутствие алюминийалкилов, являющихся более сильными комплексообразователями, чем цинкалкилы, как отмечалось выше, оказывает заметное влияние не только на микроструктуру сополимера, но и на его состав.

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

Поступила в редакцию
16 X 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Англ. пат. 1246914, 1971; *Chem. Abstrs.*, **76**, 15581h, 1972.
2. *Л. Н. Москаленко, З. М. Байдакова, Р. В. Басова, А. А. Арест-Якубович, С. С. Медведев*, Высокомолек. соед., **Б14**, 728, 1972.
3. *Р. В. Басова*, Диссертация, 1967.
4. *А. А. Арест-Якубович, Л. Н. Москаленко*, Высокомолек. соед., **A13**, 1242, 1971.
5. *H. Gilman, L. A. Woods*, J. Amer. Chem. Soc., **67**, 520, 1945.
6. *H. Lehmkuhl, W. Eisenbach*, Ann. chemie, **705**, 42, 1967.
7. *M. Fineman, S. D. Ross*, J. Polymer Sci., **5**, 259, 1950.
8. *Б. А. Долголюк, Е. И. Тинякова*. Сб. Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул, «Наука», 1968, стр. 25.
9. *C. F. Wofford*, Пат. США 3294768, 1966.
10. *P. Maleki, B. Francois*, Makromolek. Chem., **156**, 31, 1972.
11. *Н. А. Смирнагина, Е. И. Тинякова*, Докл. АН СССР, **186**, 1099, 1969.