

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ЛИТИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

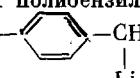
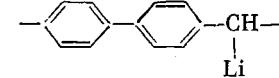
В. С. Глуховской, Ю. А. Литвин, В. П. Шаталов

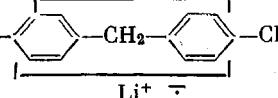
В работе [1] приведены кинетические данные по полимеризации стирола на полимерных литиевых инициаторах (полилитийполиэтилен и полилитийполистирол), в которых активные центры расположены вдоль полимерной цепи. Было обнаружено, что скорость полимеризации в неполярных средах на полимерном инициаторе ниже, чем на *n*-бутиллитии. Полилитийполистирол получали взаимодействием *n*-бутиллития с полистиролом в присутствии N,N,N',N'-тетраметилэтендиамина, а полилитийполиэтилен — взаимодействием хлорированного полиэтилена с *n*-бутиллитием.

Цель настоящего исследования — изучение полимеризации стирола на макромолекулярных литиевых инициаторах с различной природой связи металла с полимером.

Экспериментальная часть

В качестве полимерных литиевых инициаторов использовали продукты металлизации полибензила (молекулярный вес 2300) и полидифениленэтила (мол. вес 1170) бутиллитием и металлическим литием.

Инициаторы, полученные взаимодействием полибензила и полидифениленэтила с бутиллитием, предполагаемого строения:  — полилитийполибензил (ПЛПБ) и  — полилитийполидифениленэтил (ПЛПДЭ) имели темно-красную окраску, хорошо растворялись в ароматических углеводородах и проявляли типичные свойства литийорганических соединений [2]. Растворы указанных инициаторов полимеризации не содержали даже следов бутиллития.

Обработкой полибензила и полидифениленэтила металлическим литием получали инициаторы ион-радикального типа следующего строения:  — литийполибензил (ЛПБ) и  — литийполидифениленэтил (ЛПДЭ).

Литийорганические соединения ион-радикального типа также растворялись в ароматических углеводородах. Бензольный раствор ЛПБ был окрашен в зеленый цвет, а раствор ЛПДЭ — в красный. Указанные соединения обнаруживали сигнал ЭПР.

Полимеризацию мономеров осуществляли по методике [3] с использованием дилатометров. Для определения изменения величины сигнала ЭПР при полимеризации мономеров в присутствии ион-радикальных инициаторов к дилатометрам пришивали ампулы и после заполнения их реакционной массой отпаявали, а затем помешали в резонатор спектрофотометра ЭПА-2. Молекулярный вес полимеров определяли вискозиметрически. Анализ литийорганических соединений осуществляли титрованием 0,1 н. раствором HCl.

Из сравнения каталитической активности ПЛПД и ПЛПДЭ видно, что скорость полимеризации стирола в присутствии ПЛПБ выше, чем в случае ПЛПДЭ (таблица). На рис. 1 представлены зависимости $\lg \Delta H_{\max}/(\Delta H_{\max} - \Delta H_t)$ от времени (ΔH_{\max} — максимальная усадка при полимеризации мономеров в дилатометре, ΔH_t — усадка в момент времени),

Полимеризация стирола, дивинила и изопрена в присутствии ПЛПБ, ПЛПДЭ,

ЛПБ и ЛПДЭ

(Концентрация мономера 1,35 моль/л, катализатора — $1,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л,
растворитель — бензол)

Катализатор	Мономер	Температура полимеризации, °C	Мол. вес полимера $\eta \cdot 10^3$	Константы скорости $k \cdot 10^3$, мин ⁻¹	Микроструктура полимеров, %			
					1,4-цис	1,4-транс	1,2-	3,4-
ПЛПБ	Стирол	30	358	9,4	—	—	—	—
		40	382	22,3	—	—	—	—
		50	350	69,6	—	—	—	—
		60	355	—	—	—	—	—
ПЛПДЭ	Стирол	30	1180	3,43	—	—	—	—
		35	1000	10,6	—	—	—	—
		40	993	20,9	—	—	—	—
		50	1050	31,3	—	—	—	—
		70	—	—	—	—	—	—
ПЛПДЭ	Дивинил	40	394	8,5	45,6	43,0	11,4	—
		50	398	24,0	44,0	44,0	12,0	—
		60	386	62,0	44,5	43,5	12,0	—
		70	386	125,0	46,6	42,0	11,4	—
		70	—	—	—	—	—	—
ПЛППБ	Изопрен	40	905	10,8	76,0	16,2	1,0	7,8
		50	830	34,5	76,0	15,8	1,0	8,2
		60	845	76,0	66,0	26,1	1,0	7,9
		70	795	150,0	65,0	26,5	1,0	8,0
ЛПБ	Стирол	40	1466	13,1	—	—	—	—
		50	1799	36,8	—	—	—	—
		60	1596	117,0	—	—	—	—
		70	1340	267,0	—	—	—	—
ЛПДЭ	Стирол	40	1581	2,87	—	—	—	—
		50	1469	7,47	—	—	—	—
		60	1367	12,25	—	—	—	—
		70	1259	36,8	—	—	—	—
ЛПБ	Дивинил	50	398	25,3	43,0	43,0	14,0	—
		60	384	82,8	44,0	42,0	14,0	—
		70	409	253,0	45,7	41,5	12,7	—
		70	—	—	—	—	—	—
ЛПДЭ	Дивинил	40	890	3,45	49,2	40,5	10,2	—
		50	756	16,1	48,7	39,5	10,8	—
		55	733	57,5	48,2	39,3	11,5	—
		60	705	71,9	48,1	39,2	11,8	—
ЛПБ	Изопрен	50	2420	20,7	73,5	17,0	1,0	8,5
		68	2000	85,0	69,5	20,5	1,0	9,5
		79	1500	287,0	69,8	20,5	1,0	9,5
		79	—	—	—	—	—	—
ЛПДЭ	Изопрен	40	1740	12,0	73,5	17,5	1,0	9,0
		50	1540	27,6	73,0	17,6	1,0	9,4
		60	1430	34,5	70,0	20,0	1,0	10,0
		70	1300	113,0	70,5	19,5	1,0	10,0
		70	—	—	—	—	—	—

которые показывают, что инициирование стирола и изопрена протекает с индукционным периодом τ , за который принимается время от введения катализатора до начала прямолинейного участка на кривой зависимости

$$\lg \frac{\Delta H_{\text{макс}}}{\Delta H_{\text{макс}} \Delta H \tau} = \text{время}.$$

Из рис. 2 видно, что τ уменьшается с повышением температуры реакции. Инициирование дивинила (рис. 1) проходит без индукционного периода. Молекулярный вес полимеров практически не зависит от температуры реакции. Микроструктура полибутадиена и полизопрена такая же, как и у полимеров, полученных в присутствии бутиллития [4] (таблица).

Следует отметить, что с повышением температуры реакции у полизопрена уменьшается число 1,4-цис-звеньев.

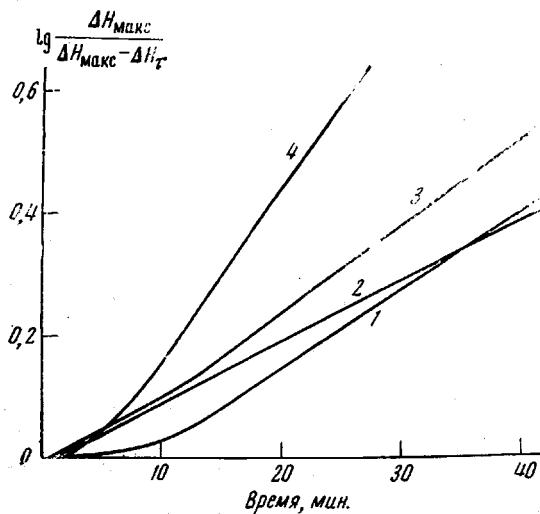


Рис. 1

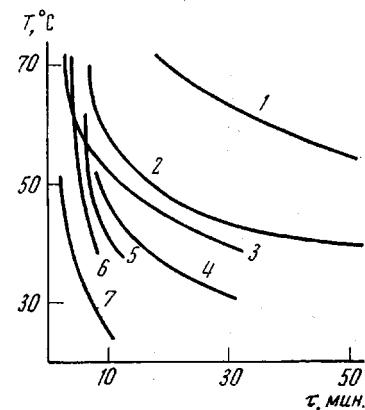


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации стирола (1, 4), дивинила (2), изопрена (3) на ПЛПДЭ (1-3) и на ПЛПБ (4) при 50°

Рис. 2. Зависимость длительности индукционного периода τ от температуры полимеризации изопрена (1, 2, 6) и стирола (3-5, 7) в присутствии ЛПБ (1, 5), ЛПДЭ (2, 3), ПЛПДЭ (4, 6) и ПЛПБ (7)

Полимеризация мономеров в присутствии ПЛПБ и ПЛПДЭ приводит к образованию привитых полимеров.

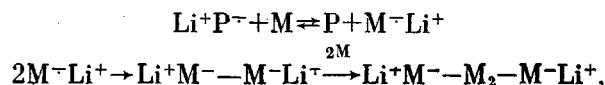
Значительно отличается полимеризация указанных мономеров на полимерных ион-радикальных инициаторах ЛПБ и ЛПДЭ. На кинетических кривых (рис. 3) наблюдается ярковыраженный индукционный период, величина которого зависит от температуры полимеризации (рис. 2). В присутствии ЛПБ скорость реакции выше (таблица).

Однако молекулярный вес полимеров сильно зависит от температуры полимеризации, что особенно характерно для полистирола и полизопрена. Такое различие можно объяснить большими стерическими затруднениями при инициировании полимеризации анион-радикалом ПДЭ по сравнению с анион-радикалом ЛПБ, поэтому в реакциях инициирования и роста цепи принимает участие лишь часть активных центров ЛПДЭ. С повышением температуры реакции количество этих активных центров увеличивается и, как следствие, уменьшается молекулярный вес.

Наличие заместителей у стирола и изопрена еще больше затрудняет их доступ к активным центрам по сравнению с бутадиеном. Известно [5], что при полимеризации мономеров с использованием ион-радикальных инициаторов происходит исчезновение анион-радикалов, а следовательно и сигнала ЭПР.

Из рис. 4 видно, что с увеличением температуры реакции возрастает скорость исчезновения ион-радикалов, о чем свидетельствует уменьшение сигнала ЭПР.

Схема инициирования полимерными ион-радикальными соединениями ЛПБ и ЛПДЭ представляется следующей:



где Р — ПБ или ПДЭ, М — мономер.

Анион-радикалы мономера, как это установлено в [5], в результате рекомбинации дают бианионы, которые ведут полимеризацию в оба конца цепи. При этом не образуется привитых полимеров.

Рис. 3. Кинетические кривые полимеризации стирола (1–5), изопрена (2, 6) и дивинила (3, 4) на ЛПБ (1, 3, 6) и на ЛПДЭ (2, 4, 5) при 50°

Рис. 4. Изменение сигнала ЭПР при полимеризации стирола (а–е) и дивинила (г) при 70 (а, г), 60 (б) и 50° (в) через 0 (1), 10 (2), 20 (3), 30 (4), 40 (5), 50 (6), 70 (7), 90 (8), 25 (9), 60 (10) и 100 мин. после начала полимеризации (11) и конверсиях 87 (а), 30 (б), 15 (в) и 97% (г)

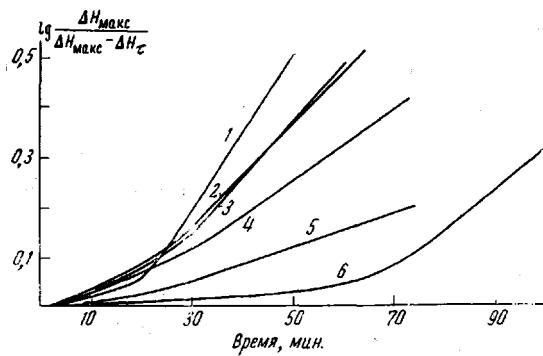


Рис. 3

Наличие в одном случае инициирующих полимерных литийорганических соединений (ПЛПБ, ПЛПДЭ), содержащих металлы по связи C–Li, а в другом случае ион-радикальных (ЛПБ, ЛПДЭ), обусловливает различие в скоростях полимеризации.

Воронежский филиал Всесоюзного научно-исследовательского института синтетического каучука им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
5 VI 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Ямпольская, Н. А. Платэ, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A10, 152, 1968.
2. В. П. Шаталов, В. С. Глуховской, Ю. А. Литвин, Авт. свид. № 337388, 1972.
3. В. П. Шаталов, И. Ю. Кирчевская, А. Р. Самоцветов, Н. П. Проскурина, Высокомолек. соед., A15, 2042, 1973.
4. Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул, «Наука», 1968.
5. P. Rempp, Bull. Soc. Chem. France, 4, 1605, 1968.

УДК 541(183.13+64):542.913

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЗМА ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ИОНИТОВ ТИПА ИА-1

B. A. Вакуленко, I. V. Самборский, E. П. Кузнецова

Применение *m*-фенилендиамина (ФДА) для синтеза ионитов известно давно, однако изучение процесса поликонденсации ФДА с формальдегидом носило эмпирический характер [1], не затрагивая существа химических превращений и химическую структуру получаемых продуктов.

ФДА при поликонденсации с формальдегидом дает гидрофильные гели в кислой среде. Нами исследован процесс поликонденсации ФДА с формальдегидом по изменению значения pH водного раствора до наступления гелеобразования. Поликонденсация ФДА с формальдегидом проходит в две стадии. Сначала при взаимодействии ФДА с метиленгликолем, в виде ко-

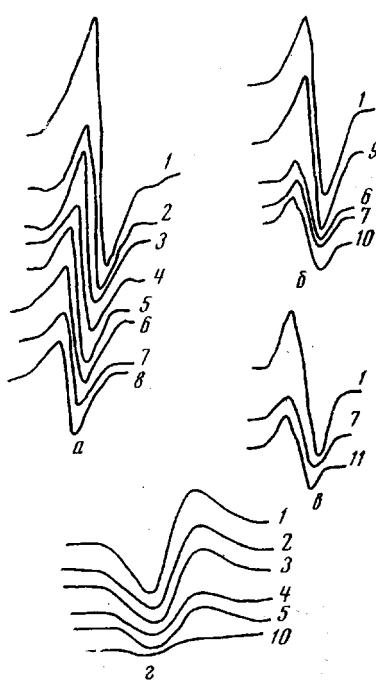


Рис. 4