

УДК 541(64+48):542.952

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ МОНОМЕРА НА ПРОЦЕСС  
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ПРИ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

***И. Г. Красносельская, В. М. Денисов, Б. Л. Ерусалимский,  
А. И. Колыцов.***

Изучена кинетика полимеризации в системах акрилонитрил — трибутилдимагнийиодид — толуол (I) и метилакрилат — трибутилдимагнийиодид — толуол (II) в присутствии тетраметилэтилендиамина (ТМД) и тетраглима (ТГ). Показано, что ТМД и ТГ увеличивают скорость процесса для системы I и уменьшают для системы II. Полученные факты обсуждены с точки зрения влияния комплексообразования ТМД и ТГ с магнийорганическими соединениями на процесс полимеризации.

Среди известных фактов влияния каталитических количеств электронодоноров D на анионную полимеризацию ненасыщенных мономеров в углеводородных средах наиболее часто встречается активирующее действие этих агентов, лишь в отдельных случаях обнаруживается обратный эффект [1]. Вместе с тем конечный результат любого акта общего вида



( $\text{M}_n$  — карбанионный компонент растущей цепи, Mt — противоион) может определяться суммарным действием противоположных по характеру факторов. Активирующая роль агентов D обусловлена повышением реакционноспособности связи C—Mt при переходе от растущих цепей I к цепям II. Но реакция (1) подавляет или исключает промежуточную стадию реакции роста, а именно образование координационного комплекса мономера M с противоионом



Отсутствие этой стадии, приводящей к существенному возрастанию электрофильтральности ненасыщенной связи мономера [2], может рассматриваться как отрицательный вклад в суммарный эффект.

Изменение кинетики полимеризации полярных мономеров, обусловленное присутствием агентов D, зависит также от их влияния на эффективность инициирования F. Величина F, обычно определяемая из отношения теоретического молекулярного веса полимера к экспериментальному [1], чаще всего отражает конкуренцию реакций инициирования и дезактивации инициатора. Скорость каждой из них ( $w_i$  и  $w_d$  соответственно) может возрастать под действием соединений D, решающим поэтому является изменение отношения  $w_i/w_d$ . Для установления действительных причин, ответственных за качественно различный характер влияния комплексообразующих соединений на сопоставляемые процессы полимеризации, необходимо учитывать все указанные выше факторы. Такая попытка предпринята

в настоящей работе, содержащей данные о полимеризации акрилонитрила (АН) и метилакрилата (МА) под действием инициирующих систем  $Bu_3Mg_2I-D$  ( $D$  — тетраглим (ТГ) и тетраметилэтилендиамин (ТМД)), которые ранее для этой цели не использовались). В обоих случаях агенты  $D$  уже при отношении  $D : Mg = 1$  вызывают существенный кинетический эффект, характер которого определяется природой мономера: он положителен в случае АН и отрицателен — для МА. Предложенная интерпретация этого различия основана из данных о молекулярных весах соответствующих полимеров.

Подготовка АН и толуола и приготовление  $Bu_3Mg_2I$  описаны в [3, 4]. Очистка МА описана в [5]. ТГ подвергали двукратной перегонке при пониженном давлении, чередующейся с осушкой двумя порциями гидрида кальция без доступа воздуха, после чего переконденсировали в сосуд Шленка. Для использования его в опытах по полимеризации готовили рабочий раствор с концентрацией 0,1 моль/л. ТМД готовили аналогичным образом, но дополнительно выдерживали его 0,5 часа над бутиллитием.

Проведение полимеризации АН и определение молекулярных весов ПАН описано в [3, 4]. Полимеризацию МА проводили аналогичным методом, характеристическую вязкость ПМА определяли в бензоле при 30°, молекулярный вес рассчитывали по формуле  $[\eta] = 8,630 \cdot 10^{-5} M^{0.725}$  [5].  $F$  рассчитывали из отношения теоретического молекулярного веса к экспериментальному [3].

Спектры ЯМР снимали на спектрометре JEOL C-60 HL с рабочей частотой 60 МГц при -75, -50 и 26°. Химические сдвиги измеряли в шкале  $\tau$  от внутреннего стандарта тетраметилсилона.

Полимеризацию проводили в толуоле при -75° и концентрациях мономеров 1,5 моль/л и инициатора 0,01 г-экв/л соответственно. Отношение  $D : Mg$  составляло 1 и 4 в случае ТМД и 1 — в случае ТГ. Противоположное действие комплексообразующих агентов на процессы полимеризации АН и МА иллюстрируют кинетические кривые на рис. 1, a, г. Как следует из данных рис. 1, в, е, существенный вклад в этот результат вносит изменение  $F$ : присутствие агентов  $D$  приводит к ее заметному возрастанию в случае полимеризации АН (что отмечалось нами ранее и для других оснований Льюиса [3, 6]), но вызывает понижение величины  $F$  для МА. Обращаясь сначала к данным, полученным при отношении  $D : Mg = 1$ , отметим еще одно различие между процессами полимеризации сопоставляемых мономеров. Молекулярные веса полимеров, образующихся за равные отрезки времени, оказываются значительно более высокими в случае АН по сравнению с величинами, свойственными полимеризации в отсутствие агентов  $D$ . Для МА изменение молекулярного веса в аналогичных условиях либо практически отсутствует (система с ТМД), либо сравнительно невелико (система с ТГ). Это обстоятельство свидетельствует в пользу существенного возрастания константы скорости реакции роста при переходе от растущих цепей типа I к цепям типа II для АН и о ее малой чувствительности к изменению типа активных центров при полимеризации МА. Не исключено, что это явление обусловлено различными относительными вкладами уже отмеченных нами факторов повышения реакционнспособности растущей цепи под действием агентов  $D$ , с одной стороны, и исключения активации мономера (вследствие подавления взаимодействия (2)) — с другой. С этой точки зрения при полимеризации в системах АН —  $D$  преобладает роль первого из указанных факторов, а в системах МА —  $D$  происходит их взаимная компенсация (наиболее полная в случае ТГ). Конечно, подобную интерпретацию можно было бы считать достаточно строгой при полном отсутствии реакций ограничения роста цепей. Вместе с тем некоторые из кривых на рис. 1, a, г свидетельствуют об их протекании\*. Следовательно, при сопоставлении молекулярных весов полимеров, образующихся в различных системах, необходимо также принимать во внимание изменение отношения скоростей роста  $w_r$  и дезактивации растущих

\* В случае АН основной причиной дезактивации является желатинизация реакционной смеси, обусловленная нерастворимостью полимера; подробнее это рассмотрено в [3, 6].

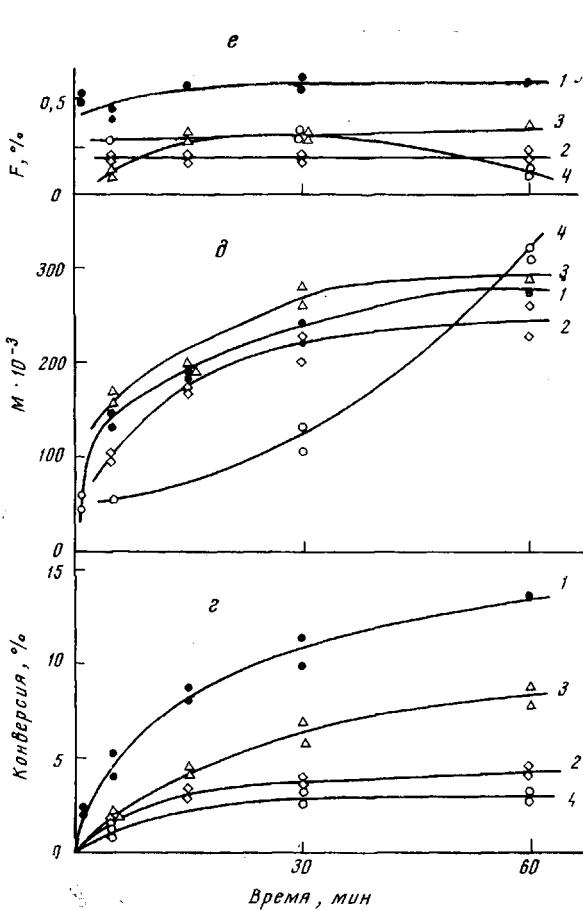
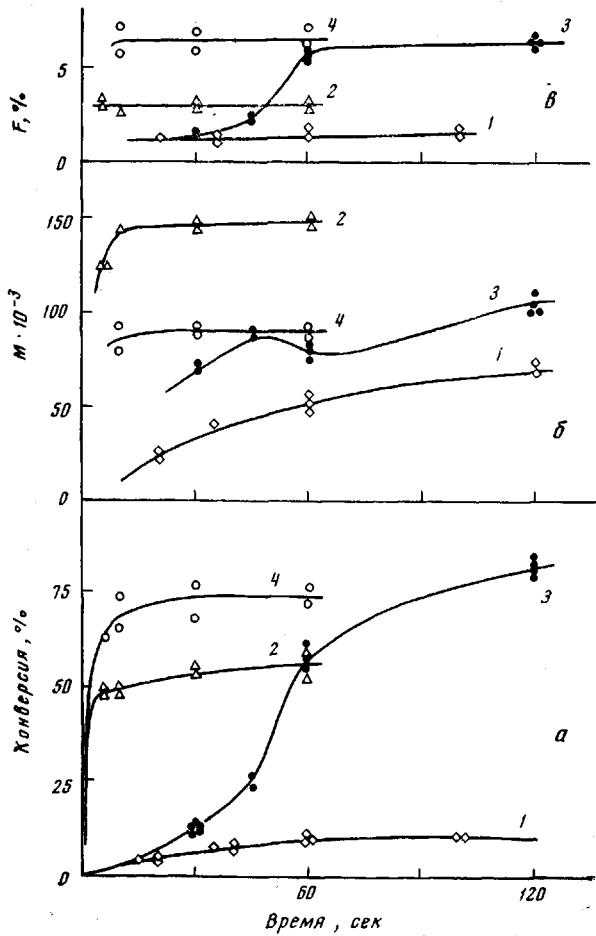


Рис. 1. Изменение конверсии (а, в), молекулярного веса  $M$  (б, в) и эффективности инициирования  $F$  (в, г) во времени при полимеризации при  $-75^{\circ}$  в системе  $\text{Bi}_3\text{Mg}_2\text{I}$  – толуол:

а – в – АН в отсутствие (1) и в присутствии ТМД (2, 4) и ТГ (3);  
г – в – МА в отсутствие (1) и в присутствии ТГ (3) и ТМД (2, 4). Концентрация мономера 1,5 моль/л, инициатора – 0,01 г-экв/л,  $D : Mg = 1$  (2, 3) и (4)

цепей  $w_d'$ . В принципе «эффект компенсации», проявляющийся в случае системы МА — ТМД, может быть приписан малому влиянию ТМД на отношение  $w_p/w_d'$ . Выбор между этими двумя возможностями пока сделать затруднительно. Можно лишь с уверенностью утверждать, что роль отношения  $w_p/w_d'$  становится определяющей при условии ТМД : Mg = 4. Особенно отчетливо это показывают данные для МА, согласно которым молекулярный вес полимера существенно возрастает во времени вне соответствия с ходом кинетической кривой (рис. 1, г, д) \*. Уменьшением отношения  $w_p/w_d'$  правомерно также объяснять данные для аналогичной системы с участием АН (рис. 1, а, б). По-видимому, повышенное содержание ТМД приводит к изменению конкретного типа комплексов общего вида RMt $\cdot$ nD.

Об относительной прочности использованных в настоящей работе комплексов позволяют судить данные ЯМР, на основе которых рассчитаны константы комплексообразования для системы Bu<sub>3</sub>Mg<sub>2</sub>I—D. На рис. 2 приведены кривые зависимости химического сдвига группы  $\alpha$ -CH<sub>2</sub> Bu<sub>3</sub>Mg<sub>2</sub>I от отношения D : Mg для ТМД, ТГ, а также для триэтиламина (ТЭА). Получение данных для ТЭА представляло интерес в связи с тем, что в условиях, отвечающих описанным выше, этот агент практически не оказывает влияния на полимеризацию АН [7]. На основании ЯМР-спектров группы  $\alpha$ -CH<sub>2</sub> магнийорганического инициатора в отсутствие электронодоноров (9,89 м.д.) и предельных значений химических сдвигов при увеличении отношения D : Mg были рассчитаны доли свободного и связанныго в виде комплекса металлоорганического соединения. Полученные величины приводят к константам комплексообразования для ТГ, ТМД и ТЭА  $K = 7 \pm 2$ ,  $10 \pm 2$  и  $13 \pm 2$  л/моль соответственно. Возможность полностью оправданного привлечения этих констант к обсуждению механизма рассмотренных нами процессов полимеризации ограничивается двумя обстоятельствами. Во-первых, величины  $K$  получены для высокой температуры ( $26^\circ$ ), во-вторых, они рассчитаны в предположении образования только комплексов состава D : Mg = 1. В случае ТМД возможно существование комплексов разного вида, в том числе и хелатного. При комнатной температуре оцененная константа является усредненной. Большой спектроскопический эффект при комплексовании с ТМД по сравнению с ТЭА свидетельствует о значительной доле комплексов хелатного типа, что при понижении температуры должно приводить к большой прочности комплекса Bu<sub>3</sub>Mg<sub>2</sub>I с ТМД. Расчет констант в этих условиях оказался невозможным из-за отсутствия четкого сигнала, отвечающего группам  $\alpha$ -CH<sub>2</sub> в системе, свободной от электронодонора. Поэтому можно констатировать, что ТМД и ТЭА проявляют весьма близкую склонность к комплексообразованию с Bu<sub>3</sub>Mg<sub>2</sub>I в модельных условиях. Существенное различие между ними, проявляющееся в процессе полимери-

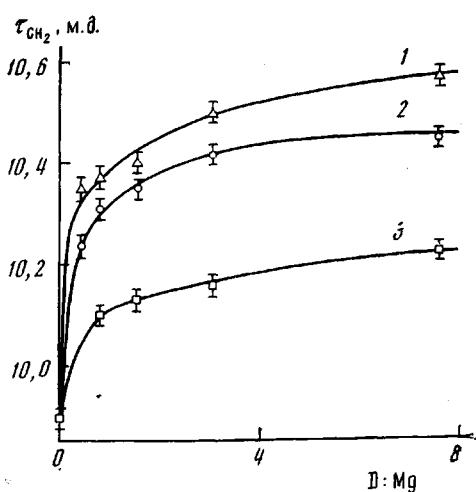


Рис. 2. Зависимость  $\tau_{\alpha\text{-CH}_2}$ -группы Bu<sub>3</sub>Mg<sub>2</sub>I от отношения D : Mg для ТГ (1), ТМД (2), ТЭА (3)

\* Такой ход свидетельствует о преимущественном обрыве за счет бимолекулярного взаимодействия активных центров со звенями полимерных цепей.

зации АН, может быть обусловлено разной степенью воздействия сопоставляемых агентов D на активную связь С – металл в растущей цепи. Не исключено также, что указанное различие вызвано обменным взаимодействием  $M_nMt \cdot D + AH \rightarrow M_nMt \cdot AH + D$ , роль которого велика лишь в случае ТЭА.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
24 I 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Л. Ерусалимский, Ионная полимеризация полярных мономеров, «Наука», 1970.
2. Ю. Е. Эйнер, Б. Л. Ерусалимский, Е. Б. Миловская, Polymer J. (Japan), 5, 1, 1973.
3. Б. Л. Ерусалимский, И. Г. Красносельская, Makromolek. Chem., 123, 80, 1969.
4. И. Г. Красносельская, Б. Л. Ерусалимский, Высокомолек. соед., A12, 2233, 1970.
5. В. Н. Красулина, Б. Л. Ерусалимский, Высокомолек. соед., B14, 868, 1972.
6. И. Г. Красносельская, Б. Л. Ерусалимский, Высокомолек. соед., B14, 550, 1972.
7. И. В. Кулевская, Б. Л. Ерусалимский, В. М. Алексеев, Высокомолек. соед., A9, 107, 1967.