

УДК 541.64:546.314

**СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ЩЕЛОЧНЫЕ МЕТАЛЛЫ**

B. C. Глуховской, Ю. А. Литвин, И. Ф. Гайнулин

Взаимодействием полидифениленэтила с щелочными металлами получены полимерные металлоорганические соединения (ПМС) натрия, калия, рубидия и цезия ион-радикальной структуры, растворимые в полярных и ароматических растворителях. Последовательным металлированием полидифениленэтила сначала втор- C_4H_9Li , а затем калием получен полилитийполидифениленэтилкалий (ЛКП) с различной природой связи углерод – металл. Изучена кинетика полимеризации бутадиена и изопрена в присутствии литированного полидифениленэтила, K-ПМС, Li-производного полидифениленэтила в смеси с K-ПМС и ЛКП. Показано, что при полимеризации бутадиена на смешанном инициаторе Li-содержащий полимер + K-ПМС не происходит изменения структуры полибутадиена по сравнению с полимером, полученным в присутствии только Li-содержащего полимера. Использование в качестве инициатора полимеризации ЛКП приводит к увеличению содержания в полибутадиене 1,2-звеньев. При полимеризации изопрена в присутствии ЛКП образуется полизопрен со структурой, аналогичной полимеру, полученному на литий-содержащем полимере.

В настоящее время имеется сравнительно небольшое число работ по синтезу полимерных металлоорганических соединений (ПМС) прямым контактом полимера, содержащего полиядерные структуры, с щелочным металлом [1, 2]. В качестве растворителей для синтеза обычно используются полярные соединения. В то же время применение металлоорганических соединений в качестве инициаторов полимеризации диенов для получения блок-сополимеров и стереорегулярных полимеров исключает присутствие в реакционной среде полярных веществ. Замена полярного растворителя углеводородами не только сложна, но и малоэффективна, так как они образуют прочные комплексы с металлоорганическими соединениями [3]. Процесс синтеза в среде полярных растворителей может сопровождаться побочными реакциями металлоорганических соединений с этими растворителями [4, 5]. Представляло интерес изучить условия синтеза ПМС, растворимых как в полярных, так и в неполярных растворителях. В настоящем сообщении приведены результаты работы по синтезу ПМС натрия, калия, рубидия и цезия взаимодействием металлов с полидифениленэтилом как в среде бензола, так и в ТГФ, а также данные о каталитической активности при полимеризации диенов некоторых из полученных ПМС.

Для синтеза ПМС использовали полидифениленэтил, полученный поликонденсацией дифенила с 1,2-дихлорэтаном в присутствии $AlCl_3$. Полимер имел молекулярный вес 1170 и т. пл. 82° .

Синтез ПМС проводили в ампулах, в которые загружали бензольный раствор полимера и металла. Заполнение ампул осуществляли в среде инертного газа или в вакууме. Смесь реагентов нагревали до температуры плавления металла, встряхивали для получения дисперсии металла размером 1,0–1,5 μm и выдерживали 25 – 80° . После завершения реакции дисперсию металла отделяли от раствора металлоорганического соединения фильтрованием, а затем определяли концентрацию ПМС в растворе титрованием раствором соляной кислоты.

Кинетику полимеризации диенов исследовали дилатометрически с использованием высокого вакуума и обработкой дилатометров перед полимеризацией литийорганическим соединением, аналогично методике [6]. Полимеризацию диенов проводили в бензоле, в котором растворимы инициаторы и получаемые полимеры.

При взаимодействии полидифениленэтила в растворе бензола в среде инертного газа с натрием, калием, рубидием и цезием металлизование протекает уже при комнатной температуре. Калий, рубидий и цезий значительно активнее реагируют с полидифениленэтилом и образуют достаточно концентрированные растворы. Из рис. 1 видно, что степень металлизации полимера калием выше, чем натрием. Однако количество звеньев

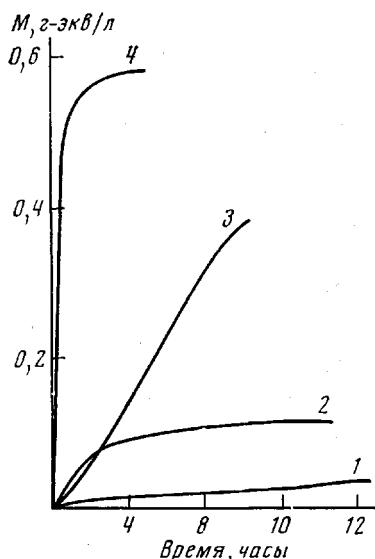
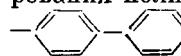


Рис. 1

Дальнейшее металлизование приводит к образованию нерастворимого металлокомплекса, который выпадает из раствора в виде липкой массы. При взаимодействии щелочного металла с полидифениленэтилом в бензоле изменения молекулярного веса полимера не происходит. С увеличением молекулярного

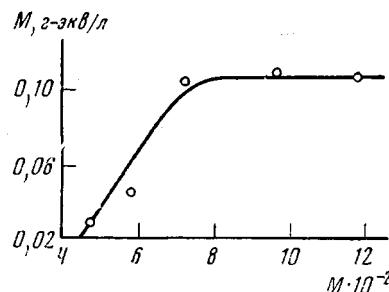


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость степени металлизации полидифениленэтила натрием (1, 3) и калием (2, 4) в среде бензола (1, 2) и ТГФ (3, 4). Концентрация полимера 0,3 г/мл; количество металла 0,07 г/г полимера; 80°. М – содержание активного металла в растворе

Рис. 2. Зависимость степени металлизации от молекулярного веса полимера. Условия эксперимента те же, что и на рис. 1

веса полимера степень металлизации возрастает (рис. 2). Все полученные ПМС интенсивно окрашены. Растворы калий-, рубидий- и цезий-ПМС дают при комнатной температуре симметричный сигнал ЭПР (табл. 1) с g -фактором $2,001 \pm 0,003$ без признаков сверхтонкой структуры (СТС). Не обнаружен сигнал ЭПР у натрий-ПМС. Бензольные растворы всех ПМС неопределенно долго стабильны при хранении. Известно [5, 7], что ион-радикальные комплексы дифенила и щелочного металла совершенно нерастворимы в неполярных углеводородах. Полученные нами комплексы растворимы в ароматических углеводородах за счет части макромолекулы, не связанной с металлом. Растворимость ПМС определяется соотношением металла : дифениленовый остаток, которое не превышает 1 : 10, т. е. 1 атом металла на молекулу полимера.

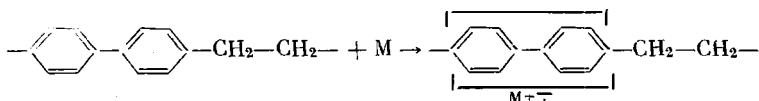
Значительно активнее протекает взаимодействие полидифениленэтила со щелочными металлами в ТГФ. Как видно из рис. 1, при этом образуются более концентрированные растворы ПМС. Раствор К-ПМС в ТГФ при комнатной температуре дает спектр ЭПР, состоящий из девяти линий СТС. Ион-радикальные комплексы Na-, Rb- и Cs-ПМС, полученные в ТГФ,

Таблица 1

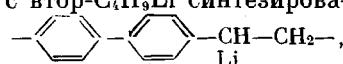
Металл	Растворитель	T, °C	Количество металла на элементарное звено, г-атом	Ширина линии ЭПР, э	Металл	Растворитель	T, °C	Количество металла на элементарное звено, г-атом	Ширина линии ЭПР, э
Na	Бензол	80	0,032	—	Na	ТГФ	80	0,39	6,5
K		80	0,14	9,8	K		80	0,63	CTC
Rb		28	0,06	11,7	Rb		25	0,58	5,2
Cs		25	0,13	13,0	Cs		25	0,53	4,8

дают спектры ЭПР, представляющие собой, как и в случае синтеза в бензоле, симметричные синглеты, но с более узкой шириной линии (табл. 1).

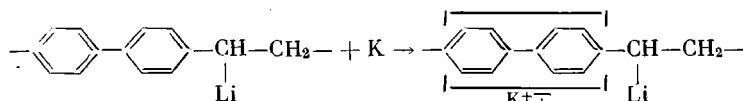
На основе полученных данных можно представить следующую схему металлизации полидифениленэтила:



Способность полидифениленэтила образовывать растворимые в бензole ион-радикальные комплексы с щелочными металлами позволяет получать ПМС, содержащие различные металлы в цепи полимера. Для этого вначале взаимодействием полидифениленэтила с втор.- C_6H_5Li синтезировали полилитийполидифениленэтил [8]



а затем калием металлизировали бензольный раствор Li-производного по методике, описанной выше. Так был получен полилитийполидифенилен-этилкалий (ЛКП)



Для подтверждения присутствия лития в ЛКП последний карбонизовали по методике [5]. Выделенный полимер содержал группу COOH, связанную с этиленовым мостиком: ИК-спектр карбонизованного полимера содержал полосу 1700 см^{-1} , принадлежащую группе $\text{C}=\text{O}$, и полосу в области $3600\text{--}3400 \text{ см}^{-1}$, свидетельствующую о наличии OH-группы. О ион-радикальном характере связи полимер — калий в ЛКП свидетельствует сигнал ЭПР его бензольного раствора (ширина линии сигнала $\Delta H = -9,8 \text{ э}, g=2,001$), аналогичный сигналу ЭПР К-ПМС (табл. 1). После металлизации Li-производного полидифениленэтила калием суммарная концентрация металла в растворе в виде металлоорганического соединения возрастает на 30 %. При этом содержание калия в ЛКП достигает той же величины, что и в К-ПМС, т. е. 1 атома калия на 10 элементарных звеньев полимера.

Известно, что скорость полимеризации диенов и винилароматических соединений на литийорганических катализаторах значительно возрастает при добавке в реакционную массу бутилата калия [9, 10]. Причем изменение мольного соотношения K/Li в интервале 0,1–0,3 практически не изменяет структуру полибутадиена. В связи с этим представляло интерес выяснить влияние добавок калийорганического соединения на скорость полимеризации и структуру полибутадиена. В качестве катализаторов ис-

Таблица 2

**Полимеризация бутадиена и изопрена в присутствии Li-полидифениленэтила
и К-ПМС**

(Растворитель — бензол; концентрация мономера — 1,35 моль/л; $[Li] = 1,7 \cdot 10^{-3}$,
 $[K] = 0,64 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

Мономер	Инициатор	$T, ^\circ C$	$M \cdot 10^{-3}$ (найден по $[\eta]$)	$k \cdot 10^{-3} *$, мин $^{-1}$	Структура полимеров, %			
					1,4-цис	1,4-транс	1,2-	3,4-
Бутадиен	Литиевый	40	394	8,0	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	43,0	11,4	—
Изопрен	То же	25	1085	—	76,0	16,2	1,0	7,8
		40	905	10,8	76,0	15,8	1,0	8,2
		50	830	34,5	66,0	26,1	1,0	7,9
		60	845	76,0	65,0	27,0	1,0	8,0
		70	795	157,0	65,0	26,5	1,0	8,5
Бутадиен	К-ПМС	30	428	8,8	19,4	40,6	40,6	—
		40	366	33,0	24,4	37,6	38,0	—
		50	321	87,5	25,9	37,6	36,5	—
		60	288	175,0	22,8	39,8	37,5	—
Изопрен	К-ПМС	25	49	—	6,5	61,3	—	32,2
		40	41	3,0	8,5	58,0	—	33,5
		50	40	6,7	11,5	56,0	—	31,5
		60	37	39,0	9,5	59,5	—	31,5
		70	21	62,0	9,0	60,1	—	30,9

* k — константа скорости полимеризации.

Таблица 3

**Полимеризация бутадиена и изопрена в присутствии ЛКП и смеси
литий-полидифениленэтила с К-ПМС**

(Растворитель — бензол; $K/Li = 0,4$; концентрация мономера — 1,35 моль/л;
 $[Li] = 1,7 \cdot 10^{-3}$ и $[K] = 0,68 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

Мономер	Инициатор	$T, ^\circ C$	$M \cdot 10^{-3}$ (найден по $[\eta]$)	$k \cdot 10^{-3}$, мин $^{-1}$	Структура полимера, %			
					1,4-цис	1,4-транс	1,2-	3,4-
Бутадиен	Смесь Li-поли- мера и К-ПМС	40	378	8,2	49,4	38,0	12,6	—
		50	395	20,3	44,4	42,5	13,0	—
		60	401	52,8	48,0	39,0	13,0	—
		70	424	135,0	43,5	42,5	14,5	—
Изопрен	ЛКП	25	1060	—	69,5	22,4	1,0	8,6
		40	745	10,0	75,0	16,5	1,0	8,6
		50	700	33,0	68,0	23,5	1,0	9,5
		60	570	80,5	68,5	22,0	1,0	9,5
		70	575	170,0	68,0	23,0	1,0	8,6
Бутадиен	ЛКП	40	264	11,5	37,4	37,7	24,9	—
		50	237	35,5	37,4	37,8	24,8	—
		60	238	73,2	38,8	37,0	21,2	—
		70	234	158,0	39,8	39,2	21,0	—

пользовали катализитическую систему, состоящую из Li-производного полидифениленэтила в смеси с К-ПМС, а также ЛКП. Мольное соотношение K/Li в катализитической смеси и в ЛКП было одинаково и составляло 0,4. Для сравнения получены результаты по полимеризации бутадиена и изопрена раздельно в присутствии литированного полидифениленэтила и К-ПМС.

Полимеризация бутадиена и изопрена в присутствии Li-содержащего полимера протекает так же, как и под влиянием *n*-бутиллития [5] с образованием полимеров аналогичной структуры (табл. 2). Полимеризация же указанных мономеров в присутствии К-ПМС отличается тем, что наблюдается индукционный период (рис. 3), величина которого зависит от тем-

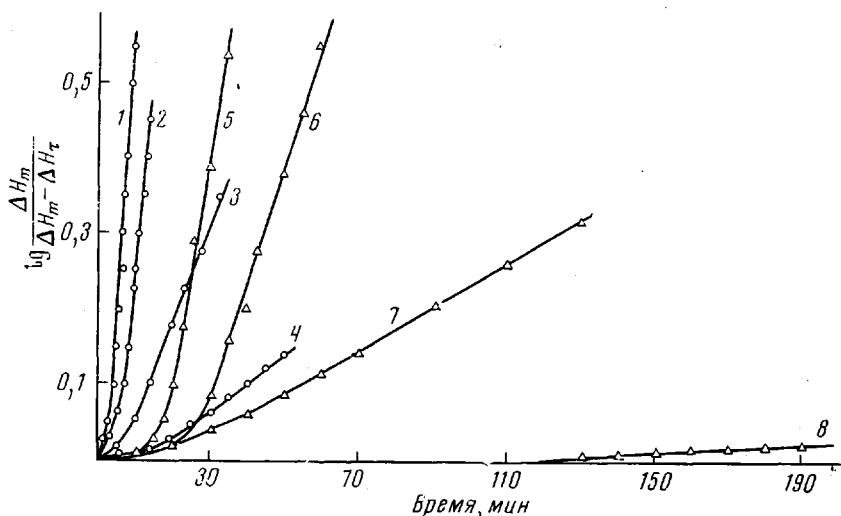


Рис. 3. Кинетические кривые полимеризации бутадиена (1–4) и изопрена (5–8) в присутствии К-ПМС при 60 (1, 6); 50 (2, 7); 40 (3, 8); 30 (4) и 70° (5)

Здесь и на рис. 4 ΔH_m — максимальная усадка при полимеризации в дилатометре, ΔH_t — усадка в момент времени t

пературы реакции. Молекулярный вес полимеров при повышении температуры полимеризации уменьшается (табл. 2). В связи с тем, что К-ПМС инициирует полимеризацию с образованием бианионов, молекулярные веса полимеров определяются соотношением $M=2m/c$, где M — мол. вес, m — количество заполимеризованного мономера, c , s — количество инициатора, моли.

Уменьшение индукционного периода и молекулярного веса с ростом температуры в начальный период полимеризации можно объяснить изменением количества активных центров. При повышении температуры реакции количество активных центров, участвующих в инициировании и росте цепи, возрастает. Если в случае бутадиена, судя по молекулярному весу полибутадиена, передачи цепи в процессе реакции не наблюдается, то при полимеризации изопрена в присутствии К-ПМС происходит значительная передача цепи, в результате чего молекулярный вес полизопрена падает в 5–10 раз против расчетного (табл. 2). Передача цепи протекает, по-видимому, на мономер, так как известно [11], что бензол является очень слабым передатчиком цепи в условиях реакции. Микроструктура полибутадиена и полизопрена такая же, как и у полимеров, синтезированных в присутствии других типов калийорганических соединений [12]. Применение каталитической системы литий-полидифениленэтил+К-ПМС в качестве инициатора полимеризации бутадиена показало, что скорость реакции, молекулярный вес и структура полимера практически не изменяются, по сравнению с использованием только литированного полимера (табл. 2, 3). Из кинетических кривых рис. 4, а видно, что индукционный период отсутствует в отличие от полимеризации бутадиена с использованием К-ПМС (рис. 3). Скорость полимеризации бутадиена на каталитической смеси оказалась ниже, чем на одном только К-ПМС. Это можно объяснить, как и в случае использования каталитической системы алкиллитий+трет.-бутилат калия [9], образованием исходными компонентами смеси ассоциированного комплекса с пониженной активностью.

Другая картина наблюдается при полимеризации бутадиена в присутствии ЛКП. Скорость полимеризации (табл. 3) возрастает в 1,4 раза по сравнению с процессом в присутствии литированного полидифениленэтила (табл. 2). На кинетических кривых рис. 4, а обнаруживается индукционный период, молекулярный вес полимера уменьшается с увеличением тем-

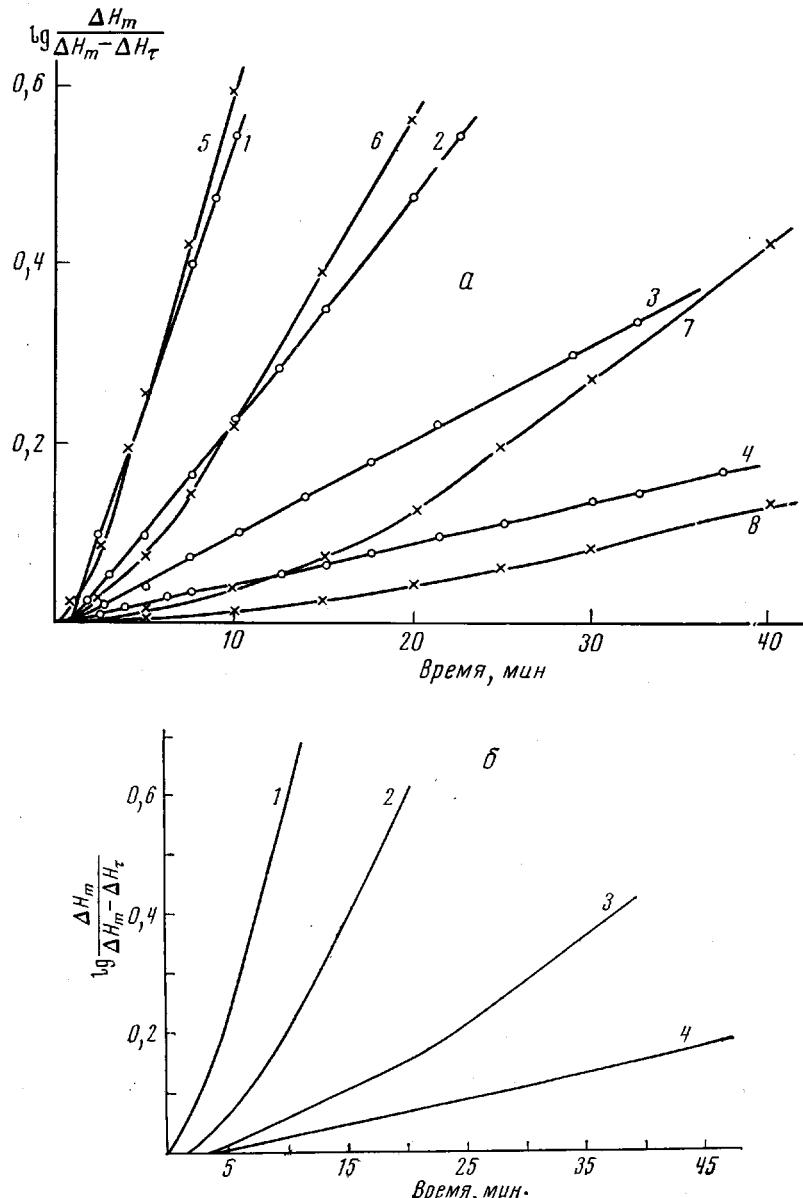


Рис. 4. Кинетические кривые полимеризации бутадиена в присутствии смеси литированного полимера и К-ПМС (1–4) и ЛКП (5–8) (а) и изопрена в присутствии ЛКП (б) при температурах 70 (1, 5), 60 (2, 6), 50 (3, 7), 40° (4, 8)

пературы, а структура полибутадиена изменяется в сторону увеличения количества 1,2-звеньев. Следовательно, процесс протекает так же, как и в присутствии К-ПМС. На основании полученных данных можно считать, что инициирование и рост цепи полимера в присутствии ЛКП идет на активных центрах лития и калия раздельно и, очевидно, образуется меха-

ническая смесь полибутадиенов. Значительно меньшее влияние оказывает ион-радикальный калиевый активный центр ЛКП на полимеризацию изопрена (рис. 4, б). Структура полизопрена практически та же, что и у полимера, синтезированного в присутствии литированного полидифениленэтила (табл. 2, 3). Скорость полимеризации возрастает незначительно, молекулярный вес полизопрена уменьшается при повышении температуры (табл. 3). Передачи цепи при полимеризации изопрена в присутствии ЛКП в отличие от процесса, протекающего на К-ПМС, не наблюдается. По видимому, инициирование и рост цепи полимера протекают в основном на литиевых активных центрах, а калиевые центры ввиду их низкой активности, оказываются неиспользуемыми.

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

Поступила в редакцию
17 V 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Rempp, Bull. Soc. Chem. France, 4, 1605, 1968.
2. A. Rembaum, J. Meacanin, Polymer Letters, 1, 41, 1963.
3. A. A. Арест-Якубович, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 3, 1003, 1961.
4. М. И. Терехова, Л. Н. Курковская, Э. С. Петров, Н. Н. Шапелько, А. И. Шатеншнейдер, Ж. органич. химии, 6, 2359, 1970.
5. Т. В. Талалаева, К. А. Кочешков, Методы элементоорганической химии. Литий, натрий, калий, рубидий, цезий, т. 1, 2, «Наука», 1971.
6. В. П. Шаталов, И. Ю. Кирчевская, А. Р. Самоцветов, Н. П. Проскурина, Высокомолек. соед., А15, 2049, 1973.
7. П. С. Шантарович, О. Б. Саламатина, Ж. общ. химии., 34, 2298, 1964.
8. В. С. Глуховской, Ю. А. Литвин, Б. В. Щавлев, В. П. Шаталов, Высокомолек. соед., Б15, 820, 1973.
9. H. L. Hsich, C. F. Wofford, J. Polymer Sci., 7, A-1, 449, 1969.
10. Р. В. Басова, З. Ф. Диденко, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., Б14, 272, 1972.
11. Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул, «Наука», 1968.
12. Р. В. Басова, А. А. Арест-Якубович, Д. А. Соловых, Н. В. Десятова, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 149, 1067, 1963.