

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 8

1976

УДК 541.64 : 547 (313+415)

О ПРИРОДЕ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ В СИСТЕМЕ БУТАДИЕН — *n*-БУТИЛЛИТИЙ — ТЕТРАМЕТИЛЭТИЛЕНДИАМИН — УГЛЕВОДОРОДНАЯ СРЕДА

Л. В. Виноградова, Н. И. Николаев, В. Н. Згонник

Под влиянием системы *n*-бутиллитий ($BuLi$) — N,N,N',N' -тетраметилэтилендиамин (ТМЭД) — петролейный эфир изучены кинетика полимеризации бутадиена и микроструктура образующихся полимеров, ИК- и УФ-спектры комплексов $BuLi$ и олигобутадиениллития (ОБЛ) с ТМЭД. Полученные результаты вместе с данными вискосиметрических измерений растворов «живого» полибутадиениллития в присутствии ТМЭД и дезактивированного продукта позволили высказать соображения о природе и реакционной способности активных центров в данной системе и причинах изменения микроструктуры образующихся полимеров.

Сведения о высокой инициирующей активности системы $BuLi$ — ТМЭД по отношению к различным мономерам, в том числе и к бутадиену, можно найти в ряде работ [1—4]. Однако высказываемые в приведенных работах заключения о природе активных центров, участвующих в реакциях инициирования и роста при полимеризации бутадиена под действием такой системы, противоречивы. Так, Лангер приписывает повышенную реакционную способность системы ионному характеру связи $C-Li$ [2], возникающей в результате образования хелатного мономерного комплекса $BuLi$ с ТМЭД. Напротив, авторы работы [4] подвергают сомнению образование хелатного комплекса и допускают, что активными центрами инициирования являются мономерные незакомплексованные с ТМЭД молекулы $BuLi$, а рост цепи осуществляется на разделенных ионных парах, с противоионом которых координируют две молекулы ТМЭД. С нашей точки зрения, представление о росте цепи на разделенной ионной паре и координации атома лития с двумя молекулами ТМЭД как для исходного $BuLi$, так и для ОБЛ является ошибочным.

В настоящей работе мы сосредоточили свое внимание на изучении кинетики полимеризации бутадиена на системе $BuLi$ — ТМЭД — гексан и микроструктуры полимеров в зависимости от мольного соотношения ТМЭД: $:BuLi$, а также на изучении физико-химических характеристик модельных комплексов $BuLi$ с ТМЭД и комплексов «живых» полимеров с ТМЭД.

Синтез ТМЭД проводили по методике, описанной в работе [5]. После ректификации его сушили над гидридом кальция, а затем разгоняли по ампулам (цена деления 0,01 $мл$) в цельнопаянной системе с концентрированного $BuLi$ для удаления следов влаги и CO-содержащих соединений. Комpleксы $BuLi$ с ТМЭД, используемые для полимеризации, готовили и вводили в реакционные смеси по описанной ранее методике [6]. Полимеризацию бутадиена проводили в среде петролейного эфира при 20° и при энергичном перемешивании в дилатометрах емкостью, не превышающей 20 мл . Концентрация мономера составляла $\sim 1,65$ моль/л, а концентрация $BuLi$ в использованном для полимеризации комплексе $\sim 0,001$ — $0,006$ моль/л. Растворитель и мономер дозировали в мерные ампулы с концентрированного $BuLi$ на цельнопаянных гребенках, предварительно вакуумированных до $5 \cdot 10^{-6} \text{ мм}$ при 250° . Раствор комплекса вводили в термостатированный дилатометр шприцем, снабженным пониусом с ценой деления $0,005 \text{ мм}$.

ОБЛ получали в цельнопаянной вакуумной системе из втор.-BuLi и бутадиена в растворе пентана, который затем заменяли изооктаном. Компоненты смешивали в соотношении бутадиен : втор.-BuLi = 8 при температуре -78° , которая постепенно повышалась до комнатной. Анализ ОБЛ и синтез втор.-BuLi проводили по методике, описанной в работе [7]. ИК-спектры получены на спектрофотометре UR-20 в области 400 – 1700 см^{-1} . Использовали проточные жидкостные кюветы из КВг толщиной 140 $\mu\text{мм}$, терmostатируемые в интервале $+20$ – -30° . Спектры ОБЛ снимали в растворе изооктана при концентрации 0,5 моль/л. УФ-спектры получены на приборе Specord (ГДР) в растворе изооктана при концентрации 0,003–0,005 моль/л.

Из экспериментальных данных, представленных на рис. 1, видно, что кинетические кривые, в отличие от систем, где инициатором служит один BuLi, не имеют индукционного периода. Это свидетельствует о том, что

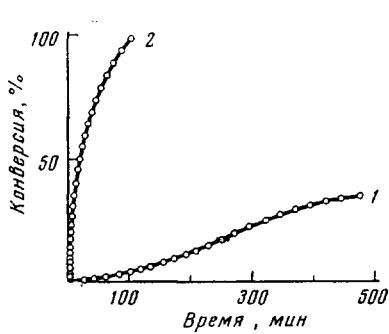


Рис. 1

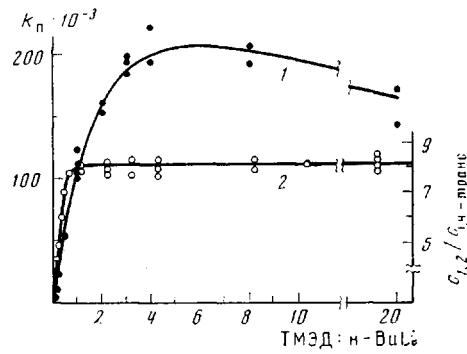


Рис. 2

Рис. 1. Кинетика полимеризации бутадиена в системе n -BuLi – петролейный эфир (1) и в системе n -BuLi – ТМЭД – петролейный эфир (2) при 20° ; $[C_4H_8]=2$ моль/л; $[C_4H_9Li]_0=0,003$ моль/л, соотношение ТМЭД: BuLi = 1 : 1

Рис. 2. Зависимость суммарной константы скорости полимеризации (1) и микроструктуры полимера (2) от соотношения ТМЭД: C_4H_9Li при 20° , растворитель – петролейный эфир; $[C_4H_8]=1,65$ моль/л, $[C_4H_9Li]_0=0,003$ моль/л

все молекулы исходного инициатора одновременно переходят в растущие цепи. Это подтверждают данные по сопоставлению экспериментально полученных и расчетных молекулярных масс, приведенные в таблице. Как видно, экспериментальные ММ примерно равны расчетным, что не имеет места при полимеризации диенов и стирола в алифатических углеводородах на BuLi.

Из рис. 2 видно, что уже в присутствии небольших количеств ТМЭД наблюдается резкое и значительное возрастание суммарной константы скорости полимеризации k_p и изменение микроструктуры образующегося полимера.

Максимальное содержание в полибутиддиене 1,2-звеньев ($\approx 85\%$) достигается при соотношении ТМЭД: BuLi = 1. Дальнейшее увеличение в системе концентрации амина не приводит к заметным изменениям микроструктуры полимера. Этот факт свидетельствует о том, что уже при соотношении ТМЭД: BuLi, близком к эквимольному, растущие цепи в основном связаны с амином в виде комплекса. Суммарная константа скорости полимеризации достигает максимального значения при соотношении ТМЭД: BuLi = 4. В интервале соотношения ТМЭД: BuLi = 4–20 значение k_p несколько падает и далее при увеличении этого соотношения, вплоть до проведения полимеризации в чистом амине, k_p становится не зависящей от концентрации амина.

Для объяснения наблюдавшихся эффектов нами изучено взаимодействие ТМЭД с BuLi и ОБЛ методом ИК- и УФ-спектроскопии, измерены вязкости растворов «живых» полимерных цепей в присутствии ТМЭД и их деактивированных продуктов. Ниже приведены для сравнения времена

**ММ полимеров, полученных на системе бутадиен – ТМЭД – гексан
при 20°**

ТМЭД : <i>n</i> -BuLi	[M] ₀ , моль/л	[C ₄ H ₉ Li] ₀ · 10 ⁻³ , моль/л	[η]	$\bar{M}_{\text{эксп}}$	$\bar{M}_{\text{расч}}$
1:1	1,48	4,65	0,336	17 140	18 600
1:1	1,54	0,78	1,170	106 500	103 400
3:1	1,85	2,87	0,722	34 800	34 060
3:1	1,77	2,99	0,715	32 000	33 500
4 : 1	1,78	5,90	0,451	16 360	16 300

истечения равных объемов растворов активного полибутадиениллития $t_{\text{акт}}$ с $M=100\ 000$ и его дезактивированного продукта $t_{\text{дз}}$ при 20°, соотношение ТМЭД : BuLi = 4, $[M]_0 = 1,23$ и $[C_4H_9Li] = 0,0007$ моль/л.

$t_{\text{акт}}$	2123	2244
$t_{\text{дз}}$	1849	1881
$t_{\text{акт}}/t_{\text{дз}}$	1,15	1,17

Отсюда следует, что «живые» цепи в присутствии ТМЭД находятся в основном в мономерной форме.

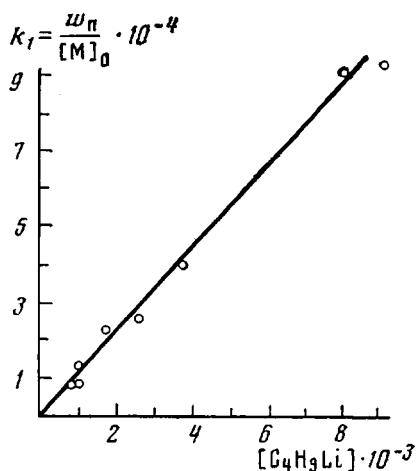


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость приведенной скорости полимеризации k_1 от концентрации C₄H₉Li при 20°, соотношение ТМЭД : C₄H₉Li = 4, растворитель – петролейный эфир

Рис. 4. УФ-спектры поглощения комплексов ОБЛ с ТМЭД. Соотношение ТМЭД : ОБЛ = 4. T, °С: 20 (1, 3), -70 (2); концентрация комплекса, моль/л: 0,005 (1, 2) и 0,001 (3)

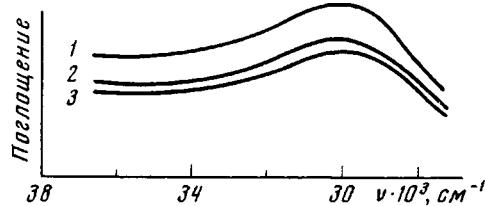


Рис. 4

Установление в этих условиях первого порядка реакции по инициатору (рис. 3) является подтверждением присутствия в системе мономерных лигандорганических соединений. Об этом также свидетельствуют данные по УФ-спектрам комплекса ОБЛ с ТМЭД.

Из рис. 4 следует, что в УФ-спектре комплекса (соотношение ТМЭД : ОБЛ = 4) наблюдается одна единственная полоса поглощения с максимумом при 320 нм, относимая нами к мономерной форме ОБЛ, закомплексованной с ТМЭД.

Приведенные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что при использовании для инициирования полимеризации системы BuLi – ТМЭД (ТМЭД : BuLi = 4) в реакционной среде присутствуют главным образом центры одного типа – закомплексованная с ТМЭД мономерная форма растущих цепей. Последние находятся в равновесии со сравнительно небольшим (по концентрации) количеством незакомплексованной мономерной формы. По-видимому, это количество незакомплексованной формы активных растущих цепей ответственно за появление в полимере примерно равных в процентном отношении *цис*- и *транс*-1,4-звеньев, если не отнести этот эффект за счет «сбоя» в стереорегулирующем действии комплекса.

са — растущая цепь ТМЭД. В связи со значительным влиянием, оказываемым ТМЭД как на скорость инициирования, так и на скорость роста, было изучено методом ИК-спектроскопии взаимодействие ТМЭД с BuLi и ОБЛ.

Нами были изучены также ИК-спектры комплекса, образованного при соотношении ТМЭД : BuLi = 4 (при котором k_n имело максимальное значение) и выдержанного при комнатной температуре в течение 1, 2, 7 и 14 суток. Как следует из рис. 5, с увеличением длительности выдержки (старения) раствора комплекса в ИК-спектре наблюдаются заметные изменения: уменьшается интенсивность полосы поглощения 500 cm^{-1} и эта полоса уширяется.

Мы полагаем, что наблюдаемые изменения в ИК-спектре при старении комплекса обусловлены либо реакцией металляции ТМЭД

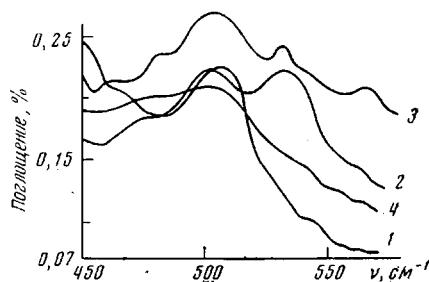
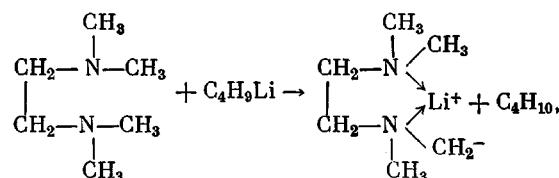


Рис. 5. ИК-спектры поглощения комплекса C_4H_9Li с ТМЭД. Соотношение ТМЭД : $C_4H_9Li = 4$, 20° , концентрация $0,51$ моль/л:



приводящей к образованию нового металлоорганического соединения, обладающего меньшей реакционноспособностью по сравнению с исходным комплексом [2], либо другой реакцией взаимодействия BuLi с ТМЭД, приводящей к образованию менее активной в актах инициирования ковалентной связи Li—N, что находит отражение в снижении k_n при увеличении длительности выдержки комплекса ($k_n = 190 \cdot 10^{-3}$ л/моль·сек при выдержке в течение 1 суток и $95 \cdot 10^{-3}$ л/моль·сек — 14 суток). По-видимому, аналогич-

ные реакции имеют место в случае увеличения соотношения ТМЭД : BuLi, т. е. концентрации амина (рис. 2).

На рис. 6 представлены ИК-спектры «живого» полимера в присутствии ТМЭД. В качестве модели «живого» полимера использовали ОБЛ со степенью полимеризации 8. Из рисунка видно, что уже при соотношении ТМЭД : ОБЛ = 1 в ИК-спектре ОБЛ наблюдаются существенные изменения. Полосы 435 и 485 см^{-1} , отвечающие валентным колебаниям связи C—Li в ассоциате ОБЛ, исчезают и появляется полоса 440 см^{-1} . Полоса 600 см^{-1} , отвечающая колебаниям CH₂-группы при атоме Li, смещается до 585 см^{-1} и, кроме того, появляется новая полоса 680 см^{-1} . Полосы 775 и 890 см^{-1} , имеющиеся в ИК-спектре ОБЛ, отсутствуют в спектре комплекса ОБЛ с ТМЭД. Наблюдаемые в ИК-спектре чистого ТМЭД полосы

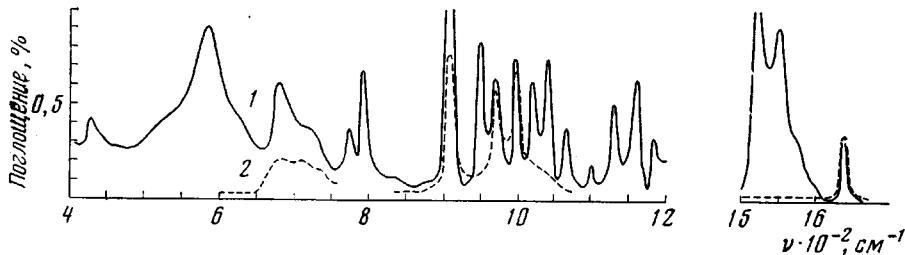


Рис. 6. ИК-спектры комплекса ОБЛ с ТМЭД (1) и продукта его гидролиза (2) при -30° , соотношение ТМЭД : ОБЛ = 1, концентрация 0,51 моль/л

1037 и 1045 см^{-1} (с большей и меньшей интенсивностью соответственно) также исчезают при комплексообразовании. Как и в случае комплексообразования ТМЭД с BuLi, в ИК-спектре комплекса ТМЭД с ОБЛ появляются полосы 950 см^{-1} и полосы 1023 и 1040 см^{-1} ; первая из них изменяется при увеличении соотношения ТМЭД : ОБЛ только до 1, вторая и третья перекрываются полосой свободного амина при 1037 с плечом при 1045 см^{-1} . Наконец, полоса 1600 см^{-1} , отвечающая валентным колебаниям связи C=C концевого активного звена ОБЛ, также исчезает при комплексообразовании. При соотношении ТМЭД : ОБЛ = 1 появляются две полосы 1525 и 1550 см^{-1} . При увеличении соотношения компонентов комплекса до 4 и больше изменения интенсивностей этих полос и дальнейшего их смещения не наблюдается. В ИК-спектре появляются полосы, отвечающие свободному амину. Отнесение полос поглощения 1525 и 1550 см^{-1} к валентным колебаниям связи C=C концевого звена ОБЛ, закомплексованного с ТМЭД, подтверждается тем, что в гидролизованном продукте, когда связь C—Li разрушена, эти полосы исчезают (рис. 6).

Таким образом, установленный из ИК-спектров стехиометрический состав комплекса BuLi и ОБЛ с ТМЭД в предельном случае отвечает соотношению 1 : 1 вне зависимости от избытка последнего. При этом из сравнения ИК-спектров ТМЭД, вошедшего в комплекс и свободного, видно, что молекула электронодонора претерпевает серьезные изменения, которые мы относим за счет перехода *транс-транс-транс*-конформера в *транс-гоштранс*, что облегчает образование комплекса хелатной структуры, где оба атома азота координируются с одним атомом лития.

Это находит отражение в большой устойчивости комплекса ТМЭД с BuLi и ОБЛ. Тот факт, что изменением соотношения ОБЛ : ТМЭД интенсивность полос в области 1525 и 1550 см^{-1} не изменяется, позволяет, учитывая работу [9], объяснить их существование скорее разной геометрией концевого звена ОБЛ (*цикло- и транс-*), чем существованием комплексов разной структуры. Сопоставляя наблюдаемые частоты с поглощением двойной связи аллиллития в ТГФ в области 1525–1530 см^{-1} [10], можно полагать, что наблюданное поглощение свидетельствует в пользу замет-

ной делокализации электронов связи C=C концевого звена ОБЛ в комплексе с ТМЭД. Хелатная структура комплекса, по-видимому, подтверждается и тем фактом, что скорость полимеризации в концентрированном растворе триэтиламина (2 моль/л) на порядок ниже, чем в случае данной системы при ТМЭД : BuLi=4 [11]. Исходя из достаточно высокого значения энергии активации (~ 9 ккал/моль) и независимости константы скорости полимеризации от исходной концентрации инициатора, мало вероятно, что в процессе полимеризации участвуют свободные ионы или разделенные ионные пары. В последнем случае, как показано Арест-Якубовичем [12], наблюдаемая величина энергии активации близка к нулю и даже может иметь отрицательное значение. Таким образом, активный центр представляет собой, по-видимому, до некоторой степени поляризованную контактную ионную пару, в которой координационная ненасыщенность лития в значительной мере компенсирована взаимодействием с неподеленными электронными парами двух атомов азота, что определяет стереорегулирующее действие активного центра. Рассматриваемые активные центры существуют, как следует из вязкости «живущих» и дезактивированных полимеров, в мономерной форме. В литературе рассматривается ряд факторов, определяющих активность комплексов RLi с электронодонорами: разрушение ассоциатов и связанное с этим увеличение числа активных центров [13–16], участвующих в процессе в единицу времени; изменение поляризации связи C–Li [2, 17, 18], которое должно увеличить активность контактной ионной пары. Но, по мнению ряда авторов [13–16], при этом уменьшается координационная ненасыщенность противоиона, что и уменьшает общую активность ионной пары. Согласно представлениям большинства авторов, только мономерная форма активна в процессе полимеризации. Константа диссоциации ПБЛ на мономерную форму в случае тримера имеет величину $k_3 = 2,98 \cdot 10^{-9}$ моль²/л², а в случае гексамиера — $k_6 = 2,76 \cdot 10^{-20}$ моль⁵/л⁵ [19]. Величина константы скорости роста для изучаемой системы составляет величину примерно в 10 раз большую, чем наблюдаемая константа скорости, рассчитанная для системы в отсутствие ТМЭД. Учитывая реальное число центров, принимающее участие в актах роста, можно прийти к выводу, что первый фактор имеет в данном случае превалирующее значение, поскольку в настоящей работе показано, что практически все центры одновременно участвуют в стадии роста (таблица).

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
17 VII 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. G. G. Eberhard, W. A. Butte, J. Organ. Chem., 29, 2928, 1964.
2. А. Лангер, Химия и технол. полимеров, 1967, 25.
3. T. A. Antkowiak, A. E. Oberster, A. F. Halasa, D. P. Tate, J. Polymer Sci., 10, A-1, 1319, 1972.
4. J. N. Hay, J. F. McCabe, J. Polymer Sci., 10, A-1, 3452, 1972.
5. В. Н. Згонник, Н. И. Николаев, Е. Ю. Шадрина, Л. В. Никонова, Высокомолек. соед., Б15, 684, 1973.
6. В. Н. Згонник, Н. И. Николаев, К. К. Калниньш, Н. В. Смирнова, Высокомолек. соед., Б14, 518, 1972.
7. В. Н. Згонник, К. К. Калниньш, Х. Б. Цветанов, Н. И. Николаев, Высокомолек. соед., А15, 900, 1973.
8. В. Н. Згонник, К. К. Калниньш, Н. И. Николаев, Е. Ю. Шадрина, Изв. АН СССР, Серия химич., 1972, 1937.
9. E. J. Lanpher, J. Amer. Chem. Soc., 79, 5578, 1957.
10. P. West, J. I. Purmort, S. V. McKinley, J. Amer. Chem. Soc., 90, 797, 1968.
11. Ю. Л. Спирин, Д. К. Поляков, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 2, 1082, 1960.
12. А. А. Арест-Якубович, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 167, 1069, 1966.
13. S. Bywater, D. J. Worsfold, Canad. J. Chem., 40, 1564, 1962.
14. S. Bywater, I. J. Alexander, J. Polymer Sci., 6, A-1, 3407, 1968.
15. A. Essel, R. Salle, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 13, 1869, 1975.