

УДК 541.64 : 547.253

**О НЕКОТОРЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
УГЛЕВОДОРОДНЫХ МОНОМЕРОВ В ПРИСУТСТВИИ  
ЛИТИЙАЛКИЛОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ТРЕТ. БУТИЛАТОМ  
КАЛИЯ**

***И. Ю. Кирчевская, А. Р. Самоцветов, Н. П. Середина,  
Н. И. Уразов, В. П. Шаталов***

Исследована дилатометрическим методом кинетика полимеризации стирола,  $\alpha$ -метилстирола, бутадиена и изопрена в присутствии и- и втор.-бутиллития, модифицированных добавками трет.-бутилата калия. Изучены ММ, ММР и микроструктура полимеров. Отмечено резкое влияние на кинетику полимеризации, ММР и ММ полистирола типа применяемого литийалкила. Показано, что при полимеризации  $\alpha$ -метилстирола и изопрена добавка трет.-бутилата калия к литийалкилу не вызывает увеличения скорости полимеризации. Сделан вывод, что на кинетику полимеризации определяющее влияние оказывают вторичные реакции активных центров, содержащих калий-углеродные связи.

Применение литийорганических инициаторов в комбинации с небольшими добавками алcoxидов щелочных металлов [1] дает возможность не только резко повысить скорость полимеризации стирола и бутадиена [2], но и синтезировать статистические бутадиен-стирольные сополимеры без существенного изменения микроструктуры бутадиеновых звеньев [3]. Исследование влияния добавок трет.-бутилата калия на электронные спектры поглощения «живущих» полимеров лития позволило выдвинуть некоторые представления о механизме образования статистических сополимеров бутадиена со стиролом [4]. Однако кинетика полимеризации в присутствии таких комбинированных инициирующих систем недостаточно исследована, что, вероятно, связано с экспериментальными трудностями, обусловленными высокой чувствительностью реакций к примесям и низкой растворимостью трет.-бутилата калия в углеводородах.

Нами дилатометрическим методом изучена кинетика полимеризации стирола, бутадиена, изопрена и  $\alpha$ -метилстирола, инициированной n-BuLi и втор.-BuLi с добавками трет.-бутилата калия в растворе циклогексана.

Мономеры и растворители после предварительной осушки многократно обрабатывали раствором окрашенного литийорганического соединения и дегазировали, замораживая жидким азотом и вакуумируя до  $10^{-4}$  тор. Бутиллитий подвергали дистилляции в высоком вакууме [5], разбавляли до нужной концентрации циклогексаном и дозировали по стеклянным шарикам. Трет.-бутилат калия, полученный известным способом [6], сушили в высоком вакууме и возгоняли при  $50-60^\circ$  и давлении  $10^{-4}$  тор, затем растворяли в бензоле и дозировали по стеклянным шарикам.

Все операции по очистке и дозировке компонентов полимеризационной системы, а также полимеризационные опыты проводили в цельнопаянной стеклянной аппаратуре, вакуумированной при нагревании до  $10^{-5}$  тор. Полимер выделяли этиловым спиртом, сушили в вакууме до постоянного веса. ММ рассчитывали из значений характеристической вязкости в толуоле при  $30^\circ$  по формулам

$$\begin{aligned} [\eta] &= 1.6 \cdot 10^{-4} M^{0.74} \quad (\text{для полистирола}) \quad [7] \\ [\eta] &= 2.7 \cdot 10^{-4} M^{0.725} \quad (\text{для полибутадиена}) \quad [8] \\ [\eta] &= 5.02 \cdot 10^{-4} M^{0.687} \quad (\text{для полизопрена}) \quad [9] \\ [\eta] &= 1.16 \cdot 10^{-4} M^{0.714} \quad (\text{для поли-}\alpha\text{-метилстирола при } 25^\circ) \quad [10] \end{aligned}$$

Микроструктуру полимеров изучали с помощью ИК-спектроскопии.

ММР полимеров определяли методом скоростной седиментации в ультрацентрифуге МОМ-120 (Будапешт). Седиментационный анализ проводили в обычной двухсекторной кювете при скорости вращения ротора 40 000 об./мин и  $35 \pm 0,1^\circ$  в циклогексане.

Поправка на диффузию была получена экстраполяцией результатов на нулевое время. Поправку на эффект давления не вводили, поскольку она при этих условиях меньше 1% [11]. Соотношение между константой седиментации и ММ было взято из работы [12]. Отношение  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  определяли статистическим анализом седиментационных диаграмм.

Полимеризацию стирола в присутствии н-BuLi или втор.-BuLi с добавкой трет.бутилата калия проводили в растворе циклогексана при 0° до 30–40% конверсии, так как при большой глубине превращения полимер выпадает в осадок.

Таблица 1  
Полимеризация стирола в присутствии катализитической системы BuLi + трет.-BuOK

Опыт, №	BuLi	$[Li] \cdot 10^3$ , моль/л	$[K]/[Li]$	$T, ^\circ C$	ММ		$\frac{1}{[M]} \cdot \frac{d[M]}{dt} \cdot 10^4$ , сек <sup>-1</sup>
					вычислено	найдено по $[\eta]$	
1	н	1,97	0,1	0	80 000	347 000	4,28
2	втор	2,20	0,11	0	49 000	126 000	2,28
3	н	0,93	0,1	0	73 500	325 800	3,20
4	втор	0,76	0,1	0	84 300	95 000	1,43
5	н	0,65	0,1	0	84 000	412 000	1,84
6	втор	0,41	0,1	0	110 000	113 000	1,53
7	н	0,206	0,098	0	308 000	552 000	0,96
8	втор	0,19	0,1	0	309 000	326 000	0,665
9	н	0,388	0,11	-4	112 000	504 700	0,653
10	»	0,380	0,11	0	115 000	504 700	0,886
11	»	0,410	0,11	4	111 000	412 000	1,310
12	»	0,416	0,11	6	106 000	412 000	1,550
13	»	0,400	0,11	9	126 000	368 100	2,080
14	втор	0,287	0,124	0	308 000	209 000	0,993
15	»	0,287	0,254	0	252 000	227 000	2,29
16	»	0,282	0,500	0	279 000	326 000	10,20
17	»	0,294	1,00	0	398 000	326 000	18,15
18	»	0,202	2,2	0	480 000	601 000	9,47

Как следует из полученных результатов (табл. 1), введение небольших количеств трет.бутилата калия (мольное отношение  $[K]/[Li]=1/10$ ) вызывает резкое возрастание скорости полимеризации. При этом сочетание бутилата калия с бутиллитием нормального строения приводит к большему увеличению скорости полимеризации, чем в случае применения бутилата калия с втор.-BuLi (табл. 1, опыты 1 и 2, 3 и 4). Обычно скорость полимеризации в присутствии втор.-BuLi выше, чем в присутствии н-BuLi, что обусловлено значительно более высокой эффективностью инициирования в первом случае [13].

Опыты, в которых в качестве литийорганических соединений были применены предварительно синтезированные низкомолекулярные полистириллитий и полибутадиениллитий (рис. 1), подтверждают предположение, что более высокая скорость полимеризации достигается в случае применения модифицированных алкоголятами калия литийорганических соединений с литием у первичного углеродного атома.

По-видимому, это связано с возрастанием роли необратимых реакций дезактивации активных центров с калий-углеродной связью в случае, если металл связан с вторичным или третичным углеродным атомом. Так, по данным Лохмана [1], при взаимодействии нормального алкиллития с трет.бутилатом натрия образуется натрийорганическое соединение высокой

степени чистоты, но при применении вторичного литийалкила образующееся вещество загрязнено продуктами разложения из-за нестабильности металлоорганического соединения с натрием у вторичного углеродного атома. В случае применения трет.бутилата калия это взаимодействие еще более осложнено из-за высокой активности образующейся калий-углеродной связи [14, 15]. Это предположение подтверждается опытами по изучению влияния продолжительности выдерживания каталитического комплекса BuLi+трет.-BuOK на полимеризацию стирола (табл. 2). При инициировании стирола н-BuLi с добавкой трет.бутилата калия скорость полимеризации практически не зависит от того, приготовлен ли комплекс *in situ*, или

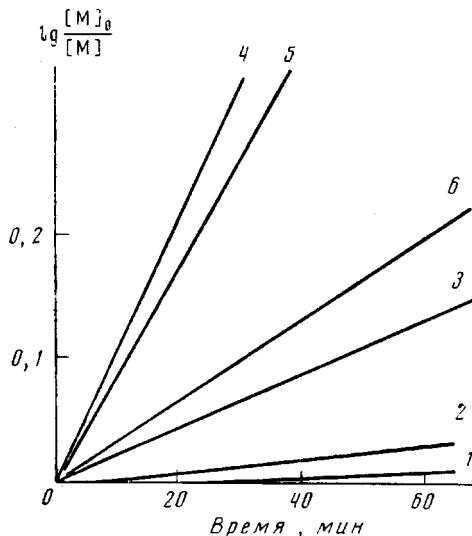


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации стирола при 0° в присутствии различных инициаторов, моль/л:

1 —  $[n\text{-BuLi}] = 2,13 \cdot 10^{-3}$ ; 2 — [втор.-BuLi] =  $2,01 \cdot 10^{-3}$ ; 3 — втор.-BuLi+трет.-BuOK;  $[Li] = 1,97 \cdot 10^{-3}$ ;  $[K]/[Li] = 0,133$ ; 4 — н-BuLi+трет.-BuOK;  $[Li] = 1,97 \cdot 10^{-3}$ ;  $[K]/[Li] = 0,133$ ; 5 — полибутадиенил-Li+трет.-BuOK;  $[Li] = 1,96 \cdot 10^{-3}$ ;  $[K]/[Li] = 0,133$ ; 6 — полистирол-Li+трет.-BuOK;  $[Li] = 2,09 \cdot 10^{-3}$ ;  $[K]/[Li] = 0,129$

же предварительно выдержан в течение 24 час. при комнатной температуре (табл. 2, опыты 1—4). Это свидетельствует о том, что скорость взаимодействия обоих компонентов каталитического комплекса достаточно велика, и равновесие устанавливается довольно быстро. Однако при замене

Таблица 2

Влияние времени выдерживания каталитического комплекса BuLi + трет.-BuOK на полимеризацию стирола

Опыт, №	$[Li] \cdot 10^3$ , моль/л	BuLi	Время выдерживания каталитического комплекса, часы	$\frac{1}{[M]} \cdot \frac{d[M]}{dt} \cdot 10^4$ , сек <sup>-1</sup>	ММ	
					вычислено	найдено по $[\eta]$
1	0,65	н	0	1,84	84 000	412 000
2	0,61	»	2	1,84	95 000	305 000
3	0,55	»	6	1,95	114 000	412 000
4	0,58	»	24	1,95	99 000	389 000
5	0,76	втор	0	1,43	84 000	95 000
6	0,68	»	2	0,805	95 000	110 000
7	0,78	»	6	0,433	65 000	101 000
8	0,66	»	24	0,128	127 000	223 000

нормального бутиллития вторичным выдерживание каталитического комплекса в течение суток приводит к значительному уменьшению скорости полимеризации и увеличению ММ полимеров (табл. 2, опыты 5—8).

ММ полистиролов, полученных с применением модифицированного трет.бутилатом калия втор.-BuLi, близки к расчетным, а в случае н-BuLi в 3—4 раза превышают значения, рассчитанные из взятых количеств моно-

мера и инициатора (табл. 1, опыты 3 и 4; 5 и 6 и т. д.). По-видимому, это обусловлено большей разницей в скоростях инициирования и роста цепи при инициировании металлоорганическими соединениями нормального строения по сравнению с соответствующими соединениями, содержащими металл у вторичного углеродного атома. Действительно, полимеры, синтезированные в присутствии трет.бутилата калия и втор-BuLi, характеризуются более узким ММР, чем полимеры, полученные в аналогичных условиях, но с применением н-BuLi (рис. 2).

По аналогии со стиролом можно было ожидать, что применение исследуемой каталитической системы для полимеризации  $\alpha$ -метилстирола также

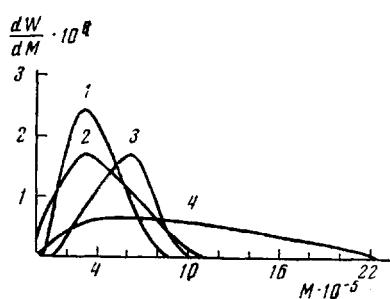


Рис. 2

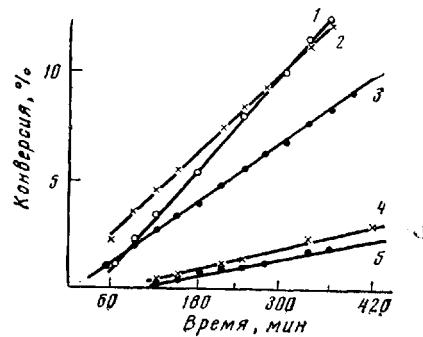


Рис. 3

Рис. 2. ММР полистиролов, полученных в присутствии н-BuLi (2, 4) и втор-BuLi (1, 3) с добавками трет.бутилата калия:  
 $[Li] \cdot 10^{-3} = 0,287$  (1), 0,68 (2), 0,091 (3), 0,086 моль/л (4);  $[K]/[Li] = 0,1$  (1), 0,102 (2), 0,103 (3), 0,099 (4);  $M_w/M_n = 1,1$  (1), 1,46 (2), 1,14 (3), 1,45 (4)

Рис. 3. Кинетические кривые полимеризации  $\alpha$ -метилстирола в растворе циклогексана при 0°. Номера кривых соответствуют номерам опытов в табл. 3

приведет к увеличению скорости полимеризации. Однако полимеризация  $\alpha$ -метилстирола в присутствии инициирующей системы BuLi – бутилат калия характеризовалась даже более низкими скоростями, чем в присутствии одного втор-BuLi (рис. 3). В то же время молекулярные массы поли- $\alpha$ -метилстиролов, полученных в присутствии системы н-BuLi – трет.бутилата калия, значительно выше значений, рассчитанных из взятых количеств мономера и инициатора (табл. 3).

Таблица 3

**Полимеризация  $\alpha$ -метилстирола в растворе циклогексана  
в присутствии инициатора BuLi – трет.бутилат калия**

Опыт, №	BuLi	$[Li] \cdot 10^3$ , моль/л	$[K]/[Li]$	ММ	
				вычислено	найдено по $[\eta]$
1	втор	6,6	–	33 700	36 300
2	»	10,8	0,090	18 000	20 300
3	»	6,7	0,160	34 400	54 900
4	н	6,7	0,155	30 000	93 300
5	»	2,26	0,460	98 000	123 000

Очевидно, при полимеризации  $\alpha$ -метилстирола в присутствии литий-алкилов с трет.бутилатом калия резко возрастает вероятность протекания побочных необратимых реакций дезактивации активных центров [16, 17] из-за значительного увеличения реакционной активности поли- $\alpha$ -метилстирольного карбаниона при замене литиевого противоиона на калиевый [4, 18].

Эта же причина, вероятно, обусловливает разницу, наблюдаемую при полимеризации бутадиена и изопрена в присутствии этой системы.

Если для бутадиена наблюдается увеличение скорости полимеризации с ростом мольного отношения  $[K]/[Li]$  до оптимального значения (табл. 4), то в случае изопрена добавки бутилата калия приводят к значительному уменьшению скорости полимеризации (рис. 4).

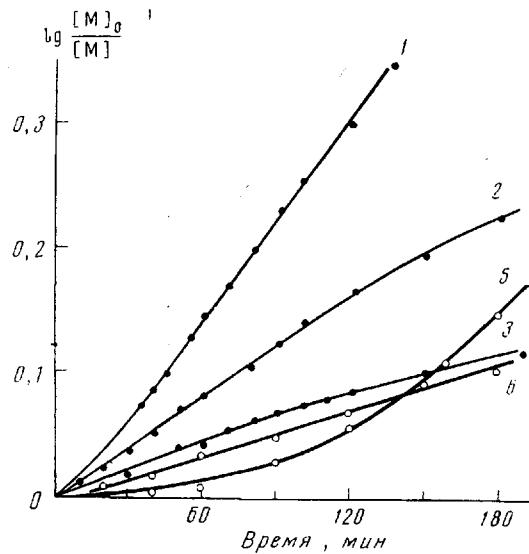


Рис. 4. Кинетические кривые полимеризации изопрена в растворе гептана при 30° в присутствии различных инициаторов. Номера кривых соответствуют номерам опытов в табл. 5.

Как следует из данных, приведенных в табл. 5, на микроструктуру полизопрена значительно большее влияние оказывает сочетание трет.бутилата калия с н-бутиллитием, нежели с втор.-BuLi. Это можно понять, если принять во внимание нестабильность соединений с калий-углеродными связями у вторичных углеродных атомов, образующихся при взаимодействии втор.-BuLi с бутилатом калия.

Таблица 4

Полимеризация бутадиена в присутствии инициирующей системы  
BuLi + трет.-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OK при 20° в растворе циклогексана ( $[Li]=0,43 \cdot 10^{-3}$  моль/л)

BuLi	$[K]/[Li]$	$\frac{1}{[M]} \cdot \frac{d[M]}{dt} \cdot 10^6$ , сек <sup>-1</sup>	ММ		Микроструктура, %		
			вычислено	найдено по $[\eta]$	1,4- <i>цис</i>	1,4- <i>транс</i>	1,2-
н	--	1,12	153 000	263 000	47,7	45,6	6,7
»	0,1	1,08	189 000	268 000	43,9	39,9	16,2
»	0,3	1,15	159 000	174 000	27,0	37,2	35,8
»	0,6	8,99	171 000	346 000	17,6	30,3	52,1
»	0,6*	8,63	196 000	489 000	18,2	32,6	49,2
»	1	19,1	176 000	240 000	20,9	35,6	44,5
»	2	15,7	172 000	272 000	15,8	32,2	49,0
втор	--	1,40	188 000	288 000	55,1	39,0	5,9
»	0,1	1,2	178 000	328 000	54,5	38,6	6,9
»	0,3	1,1	183 000	368 000	46,4	37,3	16,3
»	0,6	9,00	180 000	280 000	13,9	31,2	54,9
»	0,6*	7,8	173 000	359 000	23,0	34,9	42,1
»	1	11,5	215 000	471 000	13,7	32,8	53,5
»	2	9,6	210 000	217 000	21,0	27,7	51,3

\* Комплекс выдержан 24 часа при 20°.

Таблица 5

Полимеризация изопрена в присутствии катализитической системы  
BuLi + трет.-BuOK

Опыт, №	BuLi	[Li] · 10 <sup>3</sup> , моль/л	[K]/[Li]	ММ		Микроструктура, %			
				вычис- лено	найдено по [η]	1,4-чес	1,4-транс	3,4-	1,2-
1	втор	0,12	—	505 000	380 000	88,0	5,9	5,6	0,5
2	»	0,124	0,25	490 000	621 000	74,6	17,6	7,3	0,5
3	»	0,126	0,5	464 000	482 000	61,3	22,7	15,4	0,6
4	»	0,120	1:1	Полимеризация не идет					
5	и	0,114	—	575 000	643 000	83,0	14,7	5,8	0,5
6	»	0,120	0,49	501 000	458 000	28,3	52,5	26,5	3,0
7	»	0,125	0,88	490 000	1 040 000	15,4	48,7	36,1	5,8

Участие калий-углеродных связей в актах роста цепи осложняет рост полимерных цепей вторичными реакциями активных центров. Роль этих реакций особенно возрастает при полимеризации мономеров с соответствующими разветвленными карбанионами, таких как  $\alpha$ -метилстирол и изопрен.

Таким образом, на кинетику полимеризации в присутствии литийорганических инициаторов, модифицированных добавками трет.алкоксида калия, определяющее влияние оказывают равновесная реакция обмена между алкоксидом калия и алкиллитием, приводящая к образованию сложных комплексных центров полимеризации с литий- и калий-углеродными связями, а также вторичные реакции этих активных центров, протекающие параллельно с реакцией роста цепи.

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

Поступила в редакцию  
22 IX 1975

## ЛИТЕРАТУРА

1. L. Lochmann, J. Pospíšil, D. Lim, Tetrahedron Letters, 7, 257, 1966.
2. H. L. Hsieh, C. F. Wofford, J. Polymer Sci., 7, A-1, 449, 1969.
3. C. F. Wofford, H. L. Hsieh, J. Polymer Sci., 7, A-1, 461, 1969.
4. Р. В. Басова, З. Ф. Диденко, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., А14, 272, 1972.
5. В. П. Шаталов, В. С. Глуховской, Ю. А. Литвин, Э. С. Костин, А. Р. Самоцветов, Л. В. Ковтуненко, Ж. общ. химии, 41, 1921, 1971.
6. А. Е. Арбузов, Избранные труды, Изд-во АН СССР, 1952.
7. R. Waack, A. Rembaum, J. D. Coombes, M. Szwarc, J. Amer. Chem. Soc., 79, 2026, 1957.
8. И. И. Жуков, И. Я. Поддубный, А. В. Лебедев, Сб. Исследования в области высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1949, стр. 238.
9. R. L. Scott, W. C. Carter, M. Magat, J. Amer. Chem. Soc., 71, 220, 1949.
10. M. Baer, J. Polymer Sci., A2, 429, 1964.
11. M. Wales, S. Renfeld, J. Polymer Sci., 62, 179, 1962.
12. T. Fujimoto, N. Ozaki, M. Nagasawa, J. Polymer Sci., A3, 2259, 1965.
13. H. L. Hsieh, J. Polymer Sci., A3, 163, 1965.
14. L. Lochmann, D. Lim, J. Organomet. Chem., 28, 153, 1971.
15. W. J. Trepka, J. A. Favre, R. J. Sonnenfeld, J. Organomet. Chem., 55, 221, 1973.
16. D. Margerison, V. A. Nyss, J. Chem. Soc., 1968, 3065.
17. А. Р. Самоцветов, И. Ю. Кирчевская, Л. А. Григорьева, В. П. Шаталов, Высокомолек. соед., А15, 1839, 1973.
18. Р. В. Басова, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 158, 876, 1964.