

УДК 541.64 : 547(538.141+315+254.31)

**ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА  
СО СТИРОЛОМ ПОД ДЕЙСТВИЕМ *бис*-ТРИФЕНИЛМЕТИЛБАРИЯ  
В ТЕТРАГИДРОФУРАНЕ**

***P. В. Басова, Б. И. Нахманович, А. А. Арест-Якубович***

При исследовании полимеризации в присутствии *бис*-трифенилметилбария (ТФМ-Ва) в ТГФ впервые для процессов анионной полимеризации, инициированных соединениями непереходных металлов, обнаружено влияние природы связанный с инициатором алкильной группы на элементарные акты роста цепи. Показано, что составы начальных сополимеров, образующихся под действием ТФМ-Ва, близки к составам исходной мономерной смеси, в то время как сополимеры, полученные под действием других барийорганических инициаторов в аналогичных условиях, значительно обогащены стиролом. Рассмотрение полученных результатов совместно с данными о кинетике раздельной полимеризации показывает, что присутствие в составе активного центра трифенилметильной группы резко понижает скорость элементарных актов, протекающих с участием мономерного стирола.

Как следует из общепринятых представлений и многочисленных экспериментальных данных, в процессах анионной полимеризации, инициированных соединениями щелочных металлов  $R_oM$ , природа исходной углеводородной группы инициатора  $R_o$  оказывает влияние только на стадию инициирования и не влияет на стадию роста полимерной цепи. Это является очевидным следствием того, что после присоединения первой же молекулы мономера группа  $R_o$  отодвигается на конец цепи и теряет связь с активным центром.

Новая ситуация возникает в процессах, протекающих под действием соединений щелочноземельных металлов. В этом случае атом металла в инициаторе связан с двумя группами  $R_o$ , что создает принципиально новую возможность сохранения одной из инициирующих групп в составе активного центра. Впервые такой эффект был недавно обнаружен на примере полимеризации стирола под действием *бис*-трифенилметилбария (ТФМ-Ва), где было показано, что присутствие трифенилметильной группы в составе активного центра оказывает существенное влияние на ход всего процесса полимеризации [1]. Настоящая работа посвящена дальнейшему исследованию поведения нового инициатора — ТФМ-Ва — в процессах анионной полимеризации.

Мономеры и растворитель очищали по обычным для анионной полимеризации методикам [2], обрабатывая в конечной стадии порошком этиллития или сплавом калия с натрием. ТФМ-Ва получали реакцией гексафенилэтана с металлическим барием в среде ТГФ [3].

Сополимеризацию проводили при концентрации инициатора  $3 \cdot 10^{-3}$  г-экв/л и суммарной концентрации мономеров 3 моль/л при 25°. Начальные составы сополимеров определяли при конверсии, не превышающей 15%. Составы и структуру сополимеров определяли методом ИК-спектроскопии.

**Составы и структура начальных сополимеров.** Как показывают полученные данные (табл. 1), начальные составы сополимеров бутадиена со

стиролом близки к составу исходной мономерной смеси при всех соотношениях мономеров. На диаграмме составов (рисунок) экспериментальные точки располагаются вблизи диагонали, что соответствует константам сополимеризации  $r_1 \approx r_2 \approx 1$ .

Выравнивание констант сополимеризации мономеров, обычно резко различающихся по своей активности в анионной полимеризации в сольватирующих средах, оказалось неожиданным. Подобное явление в анионной полимеризации обнаружено впервые и является спецификой действия ТФМ-Ва. При сополимеризации в среде ТГФ под действием стерически незатрудненных инициаторов барийдифенилэтилена [4], а также дибензилбария, как обычно для процессов анионной полимеризации, стирол намного активнее бутадиена (рисунок).

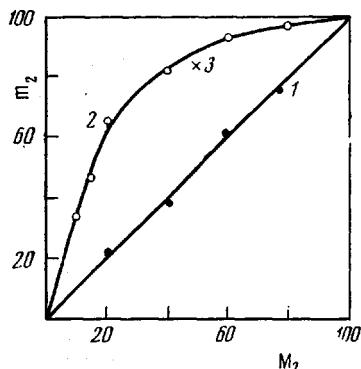


Диаграмма составов сополимеров бутадиена со стиролом, полученных на различных барийорганических инициаторах в ТГФ при 25°:

1 — ТФМ-Ва, 2 — барийдифенилэтилен, 3 — дибензилбарий,  $m_2$  и  $M_2$  — содержание стирола (мол.%) в сополимере и исходной смеси соответственно

ТФМ-Ва и дибензилбария, где рост цепи происходит по обеим группам инициатора (табл. 2). Величины констант перекрестного роста  $k_{12}$  и  $k_{21}$  рассчитаны из значений  $r_1$  и  $r_2$  и констант гомополимеризации.

Приведенные в табл. 2 данные показывают, что присутствие в активном центре объемистой трифенилметильной группы существенно влияет на кинетику элементарных актов, протекающих с участием стирола, и в меньшей степени — на реакции бутадиена: резко понижается скорость присоединения стирола как к «своему»  $k_{22}$ , так и к бутадиеновому  $k_{12}$  активным центрам, несколько понижается скорость присоединения бутадиена к стирольному активному центру, а константа  $k_{11}$  остается практически неизменной.

Наличие трифенилметильной группы в активном центре влияет и на микроструктуру бутадиеновых звеньев в сополимере. В то время как сополимеры, полученные под действием барийдифенилэтилена или дибензилбария, отличаются значительно повышенным по сравнению с гомополимером содержанием 1,2-звеньев [4], в случае ТФМ-Ва структура бутадиеновых звеньев в сополимере соответствует структуре гомополимера (табл. 1). По-видимому, наличие значительных пространственных затруднений в акте роста благоприятствует 1,4-присоединению бутадиена, подобно тому как это было обнаружено для сополимеризации бутадиена со стерически затрудненными мономерами [5].

**Сополимеризация до высоких степеней превращения.** Как было показано ранее, при гомополимеризации стирола под действием ТФМ-Ва образуются полимеры низкой молекулярной массы ( $[\eta] = 0,13 \text{ дL/g}$ ), что было объяснено протеканием передачи цепи на мономер при реакции на активных центрах, содержащих трифенилметильную группу. В то же время полимеры бутадиена имели близкую к расчетной молекулярную массу [1].

Спектрофотометрический контроль за расходом инициатора в ходе реакции показывает, что при сополимеризации бутадиена со стиролом, как и при гомополимеризации стирола [1], степень превращения трифенилметильных групп инициатора не превышает 50 %. Таким образом, большая часть активных центров в начальном периоде содержит связанный с противоионом трифенилметильную группу, что и вызывает наблюдаемое изменение констант сополимеризации.

Количественную характеристику влияния трифенилметильной группы в актах роста цепи можно получить при сопоставлении констант скорости элементарных актов, протекающих под действием

Таблица 1

**Составы и структура сополимеров бутадиена со стиролом, образующихся в начальной стадии полимеризации на ТФМ-Ва в ТГФ при 25°**

Содержание стирола, мол. %		Структура звеньев бутадиена, %		
в исходной смеси	в сополимере	1,2-	цис-1,4	транс-1,4
0	—	20	31	49
19,4	22	18	28	54
40,0	39	16	25	59
59,0	61	15	23	62
77,0	76	—	—	—

Таблица 2

**Значения кинетических констант при сополимеризации бутадиена ( $M_1$ ) и стирола ( $M_2$ ) под действием барийорганических инициаторов в среде ТГФ при 25°**  
 (Концентрация инициатора  $3 \cdot 10^{-3}$  г-экв./л)

Инициатор	$r_1$	$r_2$	Константы, л/моль·сек			
			$k_{11}$	$k_{12}$	$k_{22}$	$k_{21}$
ТФМ-Ва	1,0	1,0	0,01 *	0,01	0,015 *	0,015
Дибензилбарий	0,1	8,0	0,01	0,10	0,30	0,04

\* По данным работы [1].

Таблица 3

**Молекулярно-массовые характеристики сополимеров бутадиена со стиролом, полученных на ТФМ-Ва в ТГФ при 25°**

Содержание звеньев стирола в сополимере, мол. %	[ $\eta$ ] *, дЛ/г	$\bar{M}_\eta \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3} **$
40	0,9	—	—
59	0,7	—	—
77	0,8	—	39
95	0,7	170 ***	33
95	0,8	210 ***	—

\* В толуоле при 30°.

\*\* Определено методом измерения тепловых эффектов конденсации.

\*\*\* Рассчитано по формуле для ПС [6].

При проведении сополимеризации бутадиена со стиролом до степени превращения 70% и выше были выделены сополимеры, имеющие довольно высокую характеристическую вязкость при относительно низкой среднечисленной молекулярной массе (табл. 3). Приближенная оценка средневязкостной молекулярной массы для наиболее богатых стиролом сополимеров по формуле для чистого ПС показывает, что полученные сополимеры отличаются высокой полидисперсностью ( $\bar{M}_v/\bar{M}_n \approx 6$ ). Такое высокое отношение  $\bar{M}_v/\bar{M}_n$ , необычное в гомогенной анионной полимеризации, характерно для процессов, протекающих с участием активных центров разного типа.

Кроме того, сополимеры, полученные при глубокой конверсии, отличаются от начальных повышенным содержанием стирола и увеличением доли 1,2-звеньев (до 30–35%), т. е. как бы сдвинуты в сторону «обычного» сополимера.

Такое поведение может быть объяснено следующим образом. Скорость присоединения бутадиена к ТФМ-Ва выше, чем стирола [1]. В соответствии с этим, как указано в предыдущем разделе, в системе бутадиен – стирол в реакцию вовлекается до 50% трифенилметильных групп инициатора, в то время как при гомополимеризации стирола только 20–30% (здесь интересно отметить, что уже в присутствии 5% бутадиена скорость инициирования существенно повышается, приближаясь к скорости для чистого бутадиена).

Таким образом, на глубоких стадиях процесса наряду с центрами, содержащими трифенилметильную группу, возможно появление небольшого числа центров с двумя растущими цепями, что должно приводить к резкой неоднородности сополимера как по составу, так и по ММР. Центры с двумя растущими цепями должны вызывать образование «обычного» высокомолекулярного сополимера, обогащенного стиролом и 1,2-звеньями бутадиена, в то время как ТФМ-центры, как и в случае гомополимеризации стирола, образуют низкомолекулярный статистический сополимер с преобладанием 1,4-звеньев. Ориентировочная оценка показывает, что наблюдаемые значения средних молекулярных масс могут быть получены при относительно небольшой доле центров с двумя растущими цепями (~10%), что не противоречит спектрофотометрическим данным.

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
12 XI 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Б. И. Нахманович, В. А. Королев, А. А. Арест-Якубович, Высокомолек. соед., A18, 1480, 1976.
2. М. Шварц, Анионная полимеризация, «Мир», 1971.
3. R. Masthoff, Пат. ГДР 76975, 1970.
4. Р. В. Басова, В. Н. Свиридович, Е. Е. Малкера, А. А. Арест-Якубович, Докл. АН СССР, 212, 1131, 1973.
5. H. Yuki, Y. Okamoto, Bull. Chem. Soc. Japan, 43, 148, 1970.
6. J. M. G. Cowie, D. J. Worsfold, S. Bywater, Trans. Faraday Soc., 57, 705, 1961.