

УДК 541 (64+127+128):547 (431+254.31)

**ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА
АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ
СОЕДИНЕНИЙ БАРИЯ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ
В СРЕДЕ ТЕТРАГИДРОФУРАНА**

Нахманович Б. И., Арест-Якубович А. А.

Спектрофотометрическим методом показано, что дибензилбарий, а также полибутилдиенил- и полистиролбарий при длительной выдержке подвергаются изомеризации, сопровождающейся смешением максимумов поглощения в длинноволновую область. Скорость полимеризации бутадиена под действием различных соединений бария пропорциональна концентрации инициатора, что объясняется преимущественным протеканием реакции на недиссоциированных формах активных центров. Скорость полимеризации стирола под действием дибензилбараия не зависит от концентрации последнего. Этот необычный результат объясняется определяющей ролью свободных ионов с учетом равновесий между свободными ионами, ионными парами и «тройниками». При полимеризации стирола под действием бис-трифенилметилбараия определяющую роль играют ионные пары, что приводит к первому порядку реакции роста цепи по концентрации активных центров. Таким образом, впервые в анионной полимеризации обнаружено влияние алкильной группы инициатора на природу активных центров и механизм реакции роста цепи.

Исследования процессов полимеризации, развивающихся под действием металлов второй группы, в частности бария, в определенной мере лимитируются сравнительно малой разработанностью методов синтеза соответствующих инициаторов. Изученные ранее инициаторы — бариевые соли димерных дианионов дифенилэтилена (Ba-ДФЭ) [1, 2] и α -метилстирола (Ba-МС) [3], а также бис-трифенилметилбараий [4] — обладают рядом специфических особенностей (первые вследствие бифункциональности, последний — вследствие низкой активности), которые оказывают существенное влияние на характер процессов полимеризации. Благодаря синтезу нового активного монофункционального инициатора — дибензилбараия (Bz_2Ba) удалось получить картину процесса, не осложненного специфической строения инициатора, и систематизировать ранее полученные данные.

Методика очистки реагентов и проведения опытов описана в предыдущих статьях [1, 4]. Инициатор — дибензилбараий получали согласно сообщению [5] путем реакции дибензилпротиида с зеркалом бария в среде ТГФ. Ввиду нестойкости Bz_2Ba ампулы с его растворами хранили при -78° и припаивали к установке непосредственно перед опытом, чтобы время выдержки при комнатной температуре не превышало 6—8 час. Электронные спектры поглощения инициатора и живущих полимеров снимали в цельнопаянных кварцевых кюветах на приборе СФ-16. Кинетику полимеризации исследовали дилатометрическим методом.

Исследование стабильности активных центров. Как известно, живущие полимеры стирола и бутадиена (противоион — щелочной металл) подвергаются постепенной изомеризации с образованием малоактивных и неактивных продуктов, скорость которой существенно зависит от природы противоиона [6]. Растворы Bz_2Ba в ТГФ при комнатной температуре также нестабильны, и уже при выдержке в течение 30—40 час. становится за-

метным частичное разложение, сопровождающееся выпадением темно-серого осадка. При более длительной выдержке наблюдается постепенный переход основного максимума поглощения (355 нм, рис. 1, а) в более длинноволновый (415 нм). Обнаружено, что устойчивый инициатор полимеризации может быть получен путем присоединения α -метилстирола к дibenзилбарии. Такой инициатор может храниться без видимых изменений и без потери активности в течение длительного времени. По своей активно-

**Кинетика полимеризации под действием дibenзилбария в среде ТГФ
(Концентрация мономера 2,5–3,5 моль/л)**

T, °C	$c_0 \cdot 10^3$, г-экв/л	$k' \cdot 10^5$, сек ⁻¹	$k_p \cdot 10^3$, л/г-экв·сек	T, °C	$c_0 \cdot 10^3$, г-экв/л	$k' \cdot 10^5$, сек ⁻¹	k_p , набл., л/г-экв·сек
Мономер – бутадиен				Мономер – стирол			
30	0,8	0,64	8,0	10	2,4	0,5	0,22
30	2,2	1,8	8,2	30	0,7	1,3	1,90
30	2,6	2,2	8,4				
30	3,5	3,0	8,5*	30	2,1	1,4	0,67
30	8,6	6,9	8,0	30	4,7	1,1	0,23
30	15,0	12,0	8,0	30	7,0	1,0	0,14*
30	24,0	18,0	7,5	30	20,0	1,0	0,05
50	0,8	2,5	31,0	50	13,0	2,6	0,2
50	3,8	13,7	36,0*				
50	8,0	30,0	38,0	70	8,0	6,9	0,86*
50	24,0	85,0	35,0				
70	15,0	180,0	120,0				
90	3,2	110,0	340,0				

* Инициатор получен присоединением α -метилстирола к дibenзилбарию.

сти стабилизованный инициатор не отличается от дibenзилбария, и возможное присутствие небольших количеств α -метилстирола не влияет на последующий процесс полимеризации.

Живущие барий-полистирол (рис. 1, б) и барий-полибутадиен (рис. 1, в) также подвергаются постепенной изомеризации, в ходе которой, как и в случае щелочных металлов, основные максимумы поглощения (370 нм для стирола, 330 нм для бутадиена) переходят в более длинноволновые (стирол — 420 и 480 нм, бутадиен — 385 нм).

Кинетика полимеризации. При полимеризации бутадиена и стирола под действием Bz_2Ba реакция инициирования протекает быстро с участием обеих групп инициатора; процесс развивается стационарно и хорошо следует закону первого порядка по мономеру. Найденные величины констант первого порядка ($k' = -1/[M] \cdot d[M]/dt$) приведены в таблице. Суммарная энергия активации полимеризации бутадиена равна 13,6, стирола — 8,4 ккал/моль. Молекулярные массы полибутадиена и полистирола близки к расчетным.

Скорость полимеризации бутадиена под действием Bz_2Ba , как и при применении бис-трифенилметилбария (Tr_2Ba) [4], пропорциональна концентрации активных центров (которая в данном случае равна начальной концентрации инициатора c_0). Следовательно, при полимеризации бутадиена под действием различных барийорганических инициаторов, так же как и в случае щелочных металлов [7], определяющую роль в актах роста цепи играет не диссоциированная на свободные ионы форма активных центров. Микроструктура полимера (до 80% 1,4-звеньев по сравнению с преимущественно 1,2-полибутадиеном, образующимся в ТГФ под действием щелочных металлов [8]) указывает на то, что полибутадиенилбарийевые активные центры, по-видимому, существуют в форме поляризованной связи барий — углерод.

Обращает на себя внимание необычная для анионной полимеризации независимость скорости полимеризации стирола от концентрации активных центров, вследствие которой величина наблюдаемой константы скорости роста цепи растет с разбавлением (таблица). Аналогичный результат был недавно получен французскими авторами при исследовании полимеризации стирола в ТГФ под действием другого инициатора – Ва-МС

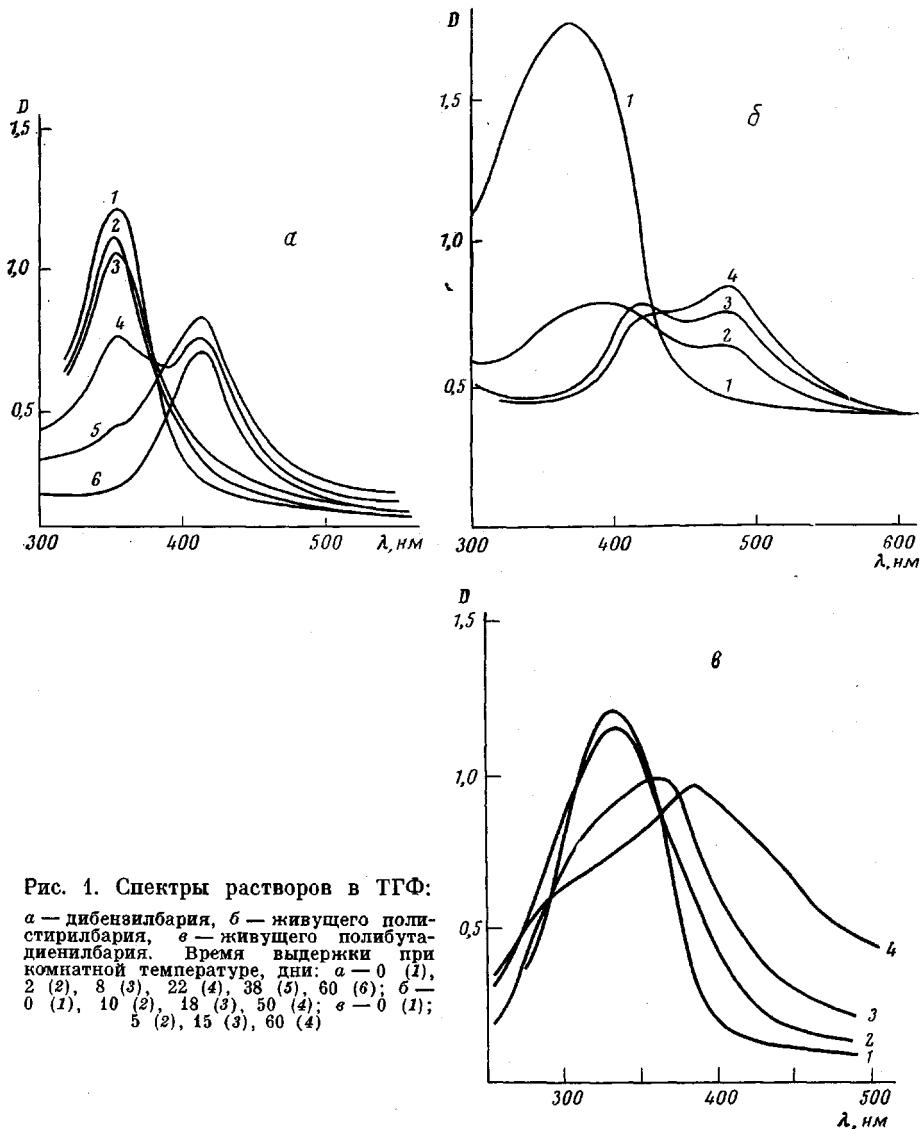


Рис. 1. Спектры растворов в ТГФ:

α — дифенилбария, *δ* — живущего полистирилбария, *δ'* — живущего поливинилбария. Время выдержки при комнатной температуре, дни: *α* — 0 (1), 2 (2), 8 (3), 22 (4), 38 (5), 60 (6); *δ* — 0 (1), 10 (2), 18 (3), 50 (4); *δ'* — 0 (1), 5 (2), 15 (3), 60 (4)

[3]. Однако предложенное ими объяснение (ассоциация активных центров, аналогичная ассоциации литийорганических соединений в углеводородных средах) представляется совершенно неправомерным, так как нами было показано [9], что полистирилбарий не ассоциирован даже в среде бензола.

Для того чтобы понять появление нулевого порядка по инициатору, рассмотрим возможные в данной системе равновесия между различными формами активных центров. Ранее было показано [2], что барийорганические соединения в ТГФ ведут себя как 1–1 электролиты и диссоциируют

только по первой ступени (уравнение (1)):



Кроме того, необходимо учесть образование более сложных агрегатов, которые по аналогии с системами на основе щелочных металлов можно назвать «ионными тройниками». Наиболее вероятно образование «тройника» типа $[\text{BaSt}_3]^-$ за счет присоединения сравнительно небольшого полистирильного аниона St^- к ионной паре BaSt_2 (уравнение (2)). Возникновение громоздкого положительного агрегата (присоединение катиона $[\text{BaSt}]^+$ к ионной паре) представляется маловероятным. Образование ионных тройников хорошо известно для соединений щелочных металлов в средах с низкой диэлектрической проницаемостью [6, 10]; в электролитах с многозарядным центральным ионом эти эффекты выражены в еще большей степени [10]. Уравнения (1) и (2) дают для концентрации свободных ионов c_- выражение

$$c_- = \{K_d \cdot c_0 / (1 + K_t \cdot c_0)\}^{1/2}, \quad (3)$$

из которого следует, что при условии смещения равновесия (2) в сторону образования «тройников» ($K_t \cdot c_0 \gg 1$) концентрация свободных ионов не зависит от c_0

$$c_- = (K_d / K_t)^{1/2} \quad (4)$$

Таким образом, если принять установленное ранее для систем на основе щелочных металлов положение об определяющей роли свободных ионов в полимеризации стирола [6], то независимость скорости реакций от c_0 находит естественное объяснение. Рост цепи на ионных парах в исследованных условиях, по-видимому, не дает существенного вклада в кинетику процесса. Следовательно, реакционная способность ионных пар типа BaSt_2 значительно ниже, чем соответствующих ионных пар, образованных щелочными металлами [6].

Кондуктометрические исследования растворов дибензилбария, моделирующего активные центры живущего полистирилбария, подтвердили правильность предложенного объяснения кинетических результатов [11]. Точно к таким же выводам пришли недавно Шварц и сотр. в своей статье [12], которая появилась после завершения этой части нашей работы и направления в печать предварительного сообщения [11].

С точки зрения изложенных представлений, наблюдающееся при применении бифункциональных инициаторов (Ва-ДФЭ или Ва-МС) самоускорение реакции по ходу процесса [1, 11, 13] хорошо объясняется тем, что концентрация свободных ионов в таких системах увеличивается с ростом молекулярной массы живущего полимера. Этот эффект обусловлен спецификой строения бифункциональных барийорганических соединений и подтвержден кондуктометрическими измерениями [2].

Совершенно другой тип кинетического поведения был обнаружен нами ранее при исследовании полимеризации стирола под действием Tr_2Ba , которая вследствие низкой скорости инициирования развивается с возрастанием числа активных центров во времени [4]. Полученные в работе [4] данные удовлетворяли кинетической схеме, предполагавшей первый порядок реакции роста цепи по концентрации активных центров c_a . В связи с установленным впоследствии для Bz_2Ba нулевым порядком реакции эти результаты были подвергнуты дополнительному анализу. Для этого рассматривали систему уравнений (5), (6), описывающих процесс с медлен-

ной стадией инициирования, при произвольном порядке n реакции роста цепи по концентрации активных центров (первый порядок реакции инициирования по концентрации инициатора c_i был установлен экспериментально [4]). Если

$$\frac{dc_a}{dt} = k_i c_i [M] \quad (5)$$

$$-\frac{dM}{dt} = k_p \cdot c_a^n \cdot [M], \quad (6)$$

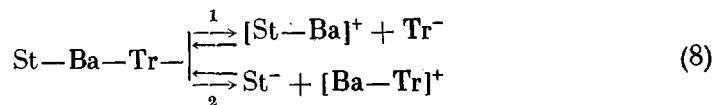
в уравнении (5) положить $c_i = c_0$ и $[M] = [M]_0$ (что допустимо для начальной стадии процесса ввиду малого изменения концентрации реагентов [4]), то система приводит к выражению

$$\lg \left(\lg \frac{1}{1-\alpha} \right) = \lg A + (n+1) \lg t$$

$$A = \frac{k_p (k_i c_0 [M]_0)^n}{2,3(n+1)} \quad (7)$$

(α — выход полимера), которое позволяет графически определить величину n в пределах каждого опыта. Соответствующие построения, выполненные для ряда типичных опытов (рис. 2), дают значение n в пределах 1,05–1,2. Таким образом, в отличие от описанной выше полимеризации под действием Bz_2Ba при применении Tr_2Ba реакция роста цепи имеет первый порядок по концентрации активных центров.

Как указывалось ранее [4], в этой системе вследствие низкой скорости инициирования большая часть активных центров имеет строение $St-Ba-Tr$, т. е. содержит связанный с противоионом трифенилметильную группу. Поскольку связь $Ba-Tr$ значительно более полярна, чем $Ba-St$ (по данным кондуктометрии величина K_d для Tr_2Ba на четыре порядка выше, чем для St_2Ba [2, 11]), то активные центры будут диссоциировать преимущественно по направлению 1 (схема (8)).



Кроме того, в системе присутствует сильный электролит с одноименными ионами (непрореагировавший Tr_2Ba). Все это резко понижает содержание ионов St^- (по сравнению с полимеризацией в присутствии Bz_2Ba); вклад ионных пар становится определяющим, что приводит к заметному снижению скорости и изменению порядка реакции роста цепи.

Таким образом, полимеризация стирола под действием барийорганических соединений в ТГФ представляет собой впервые наблюдавший в

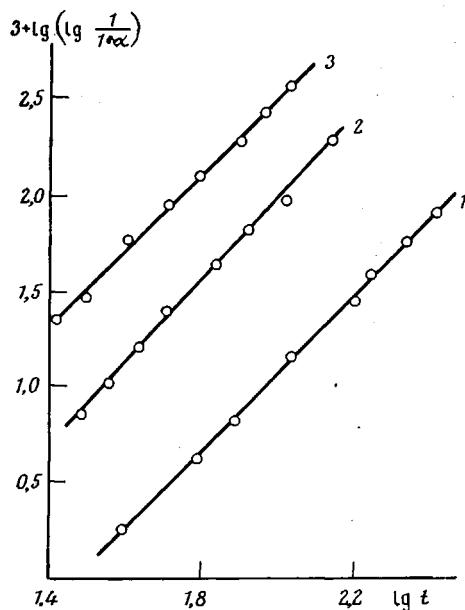


Рис. 2. Кинетика полимеризации стирола в ТГФ под действием Tr_2Ba в координатах уравнения (7), $T, ^\circ C$: 50 (1), 70 (2), 80 (3)

анионной полимеризации случай, когда строение алкильной группы инициатора (моно- или бифункциональность, прочность связи с противоионом) оказывает существенное влияние не только на кинетику инициирования, но и на природу активных центров и механизм стадии роста цепи.

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

Поступила в редакцию
7 IX 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Арест-Якубович, Л. Н. Москаленко, Высокомолек. соед., *A13*, 1242, 1971.
2. Б. И. Нахманович, А. М. Сахаров, А. А. Арест-Якубович, Докл. АН СССР, *212*, 137, 1973.
3. C. Mathis, L. Christmann-Lamande, B. Francois, Makromolek. Chem., *176*, 931, 1975.
4. Б. И. Нахманович, В. А. Королев, А. А. Арест-Якубович, Высокомолек. соед., *A18*, 1480, 1976.
5. P. West, M. C. Woodville, Пат. США 3718703, 1973.
6. М. Шварц, Анионная полимеризация, «Мир», 1971.
7. А. А. Арест-Якубович, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, *167*, 1069, 1966.
8. А. Р. Гантмахер, Сб. Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул, «Наука», 1966, стр. 173.
9. З. М. Байдакова, Б. И. Нахманович, А. А. Арест-Якубович, Докл. АН СССР, *230*, 114, 1976.
10. Р. Робинсон, Р. Стокс, Растворы электролитов, Изд-во иностр. лит., 1963.
11. Б. И. Нахманович, А. А. Арест-Якубович, Докл. АН СССР, *228*, 131, 1976.
12. B. De Groof, M. van Beylen, M. Szwarc, Macromolecules, *8*, 396, 1975.
13. C. Mathis, L. Christmann-Lamande, R. Nuffer, B. Francois, Compt. rend., *280C*, 941, 1975.