

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1977

Том (A) XIX

№ 9

УДК 541.64 : 547 (315+538.141)

ИЗУЧЕНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ РЕАКЦИОННОСТИ
И МИКРОСТРУКТУРЫ ЦЕПИ ПРИ АНИОННОЙ
СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИЕНОВ СО СТИРОЛОМ
И *n*-ХЛОРСТИРОЛОМ В ГЕКСАМЕТИЛФОСФОРТИАМИДЕ

Бейлин С. И., Воллерштейн Е. Л., Долгоплоск Б. А.,
Кофман В. Л.

Исследована сополимеризация бутадиена и изопрена со стиролом и *n*-хлорстиролом под влиянием RLi в среде гексаметилфосфортиамида. Рассчитанные константы сополимеризации составляют соответственно для пар бутадиен — стирол (M_2) $r_1=1$, $r_2=0,9$, изопрен — стирол (M_2) $r_1=0,8$, $r_2=1,5$; и бутадиен — *n*-хлорстирол (M_2) $r_1=0,18$, $r_2=5,5$. Микроструктура диеновых звеньев в сополимерах не отличается от микроструктуры гомополимеров соответствующих диенов.

Хорошо известно, что при сополимеризации диенов со стиролом в углеводородных средах под влиянием литийорганических соединений вначале полимеризуется в основном диен и только после его исчерпания полимеризуется стирол [1, 2]. Поведение этой же пары мономеров в сольватирующих средах (ТГФ, эфир и др.) приводит к обращению активностей: сначала полимеризуется стирол, а затем диен [3, 4]. Полимеризация же бутадиена со стиролом в системах, в которых решающую роль играют свободные анионы и особо реакционные ионные пары, например RLi в гексаметилфосфортиамиде (ГМФТА) [5], характеризуется специфическими особенностями, в частности, равными константами сополимеризации [6, 7].

В настоящей работе изучены относительные реакционности и микроструктура цепи при сополимеризации диенов со стиролом и *n*-хлорстиролом в ГМФТА.

Бутадиен (99,8%) сушили свежепрокаленной окисью алюминия. Изопрен (99,7%) отмывали щелочью, сушили хлористым кальцием и окисью алюминия. Оба мономера переконденсировали в вакууме с бутиллития. Стирол (99,9%) перегоняли в вакууме с твердого едкого кали и сушили последовательно окисью алюминия и молекулярными ситами 4 Å. Стирол дозировали переконденсацией из мерника в вакууме. *n*-Хлорстирол марки ч.д.а. перегоняли в вакууме и отбирали фракцию с температурой кипения 56°/6—7 тор, сушили над прокаленной окисью алюминия и дозировали в мерники путем перегонки в вакууме. ГМФТА первоначально выдерживали над прокаленной окисью алюминия, затем многократно перегоняли в вакууме на активированные молекулярные сита 4 Å. Использовали фракцию с температурой замерзания +7,3°. Растворитель очищали по методике, принятой при работе с металлоорганическими инициаторами. Этиллитий синтезировали по методике [8], содержание его в растворе определяли двойным титрованием [9]. В связи с чрезвычайно высокой скоростью процесса полимеризации в ГМФТА низкую глубину полимеризации достигали введением в систему этиллитий — ГМФТА, находящуюся в ампуле, мономерной смеси в ГМФТА, содержащей добавку метанола (0,9—1,1 молей от R₀Li) в качестве обрывателя. Соотношение обрывателя:инициатор оказывает влияние на выход полимера, не изменяя состав сополимера и микроструктуру диеновой части цепи. Для ввода смеси мономеров и обрывателя разбивали стеклянную перегородку.

Состав сополимеров изопрена со стиролом, бутадиена со стиролом, бутадиена с *n*-хлорстиролом и стирола с *n*-хлорстиролом определяли методом ИК-спектроскопии, элементного анализа на содержание хлора, путем определения непредельности по бромным числам и радиохимическим методом по C^{14} -бутадиену.

Для определения состава сополимеров методом ИК-спектроскопии была разработана методика для растворов сополимеров в сероуглероде. Были определены мольные коэффициенты поглощения K для аналитических полос: 1370 см^{-1} (δCH_3), характерной для изопреновых звеньев, 700 см^{-1} (пеплоские деформационные колебания CH в кольце $\delta_{\perp}\text{CH}$), характерной для стирольных звеньев, 827 см^{-1} ($\delta_{\perp}\text{CH}$), характерной для звеньев *n*-хлорстирола, а также полос 910, 888 ($\delta_{\perp}\text{CH}$) и для 857 см^{-1} ($\delta_{\perp}\text{CH}$, полоса с максимумом 840 см^{-1}), по которым проводили расчет микроструктуры изопреновой части сополимера с учетом взаимного поглощения. Состав сополимеров изопрена и стирола (мол. %) определяли из уравнений (1) — (3)

$$D_{700} = K_{\text{ст}}^{700} l c_{\text{ст}} \quad (1)$$

$$D_{1370} = K_{\text{и}}^{1370} l c_{\text{и}} + K_{\text{ст}}^{1370} l c_{\text{ст}} \quad (2)$$

$$c_{\text{ст}} + c_{\text{и}} = 100\%, \quad (3)$$

где D — оптическая плотность при соответствующем волновом числе, l — толщина кюветы, c — концентрация соответствующих звеньев сополимера, K — мольный коэффициент поглощения для различных типов звеньев при волновом числе ν , индексы здесь и далее б — бутадиен, и — изопрен, ст — стирол, Cl-ст — *n*-хлорстирол.

Состав сополимеров бутадиена с *n*-хлорстиролом (мол. %) определяли из уравнений (4) — (8)

$$D_{827} = K_{\text{Cl-ст}}^{827} l c_{\text{Cl-ст}} \quad (4)$$

$$D_{740} = K_{\text{иuc-б}}^{740} l c_{\text{иuc-б}} + K_{\text{Cl-ст}}^{740} l c_{\text{Cl-ст}} \quad (5)$$

$$D_{910} = K_{1,2-\text{б}}^{910} l c_{1,2-\text{б}} + K_{\text{Cl-ст}}^{910} l c_{\text{Cl-ст}} + K_{\text{иuc-б}}^{910} l c_{\text{иuc-б}} \quad (6)$$

$$D_{967} = K_{\text{транс-б}}^{967} l c_{\text{транс-б}} + K_{\text{Cl-ст}}^{967} l c_{\text{Cl-ст}} + K_{\text{иuc-б}}^{967} l c_{\text{иuc-б}} + K_{1,2-\text{б}}^{967} l c_{1,2-\text{б}} \quad (7)$$

$$c_{\text{Cl-ст}} + c_{\text{транс-б}} + c_{\text{иuc-б}} + c_{1,2-\text{б}} = 100\% \quad (8)$$

Состав сополимеров стирол — *n*-хлорстирол рассчитывали из уравнений (9), (10)

$$D_{827} = K_{\text{Cl-ст}}^{827} l c_{\text{Cl-ст}} \quad (9)$$

$$D_{700} = K_{\text{ст}}^{700} l c_{\text{ст}} \quad (10)$$

Определение проводили по методу базовых линий, причем для полос 700 и 827 см^{-1} базовую линию проводили по плечам полос, для полосы 1370 см^{-1} — по минимуму поглощения в области 1120 см^{-1} , для полос 888, 910 и 857 см^{-1} — по плечам полос 910 и 840 см^{-1} , для полос 910, 967 и 740 см^{-1} (бутадиеновые звенья) — по минимуму поглощения в области 860 см^{-1} .

Мольные коэффициенты поглощения приведены в табл. 1.

Для проверки методики определяли состав искусственных смесей соответствующих гомополимеров, при этом ошибка не превышала 5% (относительных), а данные по составу сополимеров, полученные методом ИК-спектроскопии и другими ранее указанными методами, находятся в хорошем соответствии.

ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-20.

Радиоактивность толуольных растворов измеряли с помощью сцинциляционного счетчика УСС-1 в присутствии жидкого сцинцилятора ЖС-3. Для контроля за эффективностью счета использовали внутренний стандарт — циклогексан C^{14} . Бромные числа сополимеров определяли по методу [10]. Значения констант сополимеризации были рассчитаны по методу [11].

В табл. 2 приведены данные по составу и микроструктуре цепи при сополимеризации бутадиена и изопрена со стиролом и *n*-хлорстиролом в ГМФТА.

Ранее [6, 7] нами была изучена сополимеризация бутадиена со стиролом в среде ГМФТА под влиянием RLi. Опубликованные в этих работах

Таблица 1

Мольные коэффициенты поглощения растворов полимеров в сероуглероде

Волновое число, см^{-1}	ПС	Поли- <i>n</i> -хлор- стирол	Полизопрен			Полибутадиен		
			1,2-	3,4-	1,4-	1,2-	1,4- <i>cis</i>	1,4- <i>транс</i>
700	272							
740	14,2	5,0					32,7	
827	3,1	78,3						
857	2,1					10,5	0,8	1,5
888	2,3		4,5	139			0,5	0,4
910	8,3	9,2	115	5,4			133,8	3,9
967	7,3	3,6					15,7	1,4
1370	9,2		27	27	27		3,2	124,9
							3,2	5,7

Таблица 2

Состав и микроструктура цепи при сополимеризации диенов (M_1) со стироломи *n*-хлорстиролом под влиянием C_2H_5Li в ГМФТА при 20° ([C_2H_5Li]= $6 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[M_1+M_2]$: 1,5 моль/л для опытов 1–4, 2,4 моль/л для опытов 5–9 и 3 моль/л для опытов 10–15)

Опыт, №	Мономеры		Содержание M_2 в смеси мономеров, мол. %	Конверсия, %	Содержание в сополи- мере, мол. %	Микроструктура диеновой части цепи, %				Константы сополимери- зации	
	M_1	M_2				1,4- <i>cis</i>	1,4- <i>транс</i>	1,2-	3,4-	r_1	r_2
1	Бутадиен	Стирол	0	100		0	23	77			
2			30	4	25	0	23	77			
3			50	7	49	0	25	75			
4			70	7	64	0	25	72			
5	Изопрен	»	0	100		5	40	55			
6			25	3	50	5	41	54			
7			50	3	69	5	40	55			
8			75	9	90	5	43	52			
9			95	10	100						
10	Бутадиен	<i>n</i> -Хлор- стирол	25	6	65	0	30	70			
11			27	5	77	0	27	73			
12			50	3	90	0	30	70			
13			50	4	85	0	30	70			
14			75	5	94	0	30	70			
15	Стирол	»	50	3	76						

данные по микроструктуре бутадиеновой части цепи при тщательной проверке оказались ошибочными. В табл. 2 (опыты 1–4) приведены вновь полученные результаты. Состав сополимеров, установленный в данной работе с помощью ИК-спектроскопии и подтвержденный методом бромных чисел и радиохимическим методом с использованием бутадиена C^{14} , и константы сополимеризации полностью совпали с таковыми в работах [6, 7]. Они очень близки: $r_1=1$ и $r_2=0,9$. Эти величины сильно отличаются от известных для обычных сольватирующих сред (для системы RLi в ТГФ $r_1=0,2$, $r_2=8$).

Микроструктура бутадиеновой части цепи сополимеров при всех исследованных соотношениях мономеров остается практически неизменной и отвечает микроструктуре гомополимеров бутадиена, полученного в таких же условиях. При сополимеризации изопрена со стиролом (опыты 5–9, табл. 2) сополимер несколько обогащен звенями стирола при равном исходном соотношении мономеров. Относительные реакционности изопрена и стирола также близки ($r_1=0,8$, $r_2=1,5$).

Микроструктура изопреновой части цепи сополимеров почти не отличается от микроструктуры гомополимеров. В табл. 3 (опыты 10–14) приведены также данные по сополимеризации *n*-хлорстирола с бутадиеном в среде ГМФТА. Ранее [1] было показано, что при полимеризации *n*-хлорстирола в среде ГМФТА под влиянием RLi образуется высокомолекулярный поли-*n*-хлорстирол с количественным выходом. В настоящей работе установлено, что при любых соотношениях мономеров в среде ГМФТА сополимеризация бутадиена с *n*-хлорстиролом протекает при 20° практически мгновенно с образованием высокомолекулярного полимера, аналогично тому, как это имеет место при сополимеризации бутадиена со стиролом и изопрена со стиролом в среде ГМФТА. При гомополимеризации *n*-хлорстирола под влиянием RLi в углеводородной среде процесс быстро обрывается за счет реакции Вюрца. Аналогичные результаты были получены при сополимеризации бутадиена с *n*-хлорстиролом. Высокая молекулярная масса гомо- и сополимеров *n*-хлорстирола в ГМФТА свидетельствует о значительном увеличении отношения констант роста и обрыва при полимеризации под влиянием анионных активных центров в ГМФТА.

Сравнение констант сополимеризации бутадиен — *n*-хлорстирол с парой бутадиен — стирол указывает на более высокую относительную активность *n*-хлорстирола. Об этом свидетельствуют также данные опыта 15 табл. 2. Микроструктура бутадиеновой части цепи сополимеров и в этом случае остается практически неизменной и не отличается от микроструктуры гомополимеров, полученных в аналогичных условиях.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
11 I 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. A. A. Коротков, Н. Н. Чесноков, Высокомолек. соед., 2, 365, 1960.
2. A. A. Коротков, Г. В. Ракова, Высокомолек. соед., 3, 1482, 1961.
3. A. A. Коротков, С. П. Миценгендлер, К. М. Алиев, Высокомолек. соед., 2, 1811, 1960.
4. Yu. L. Spirin, A. A. Arrest-Yakubovich, D. K. Polyakov, A. R. Gantmacher, S. S. Medvedev, J. Polymer Sci., 58, 4181, 1962.
5. B. Levresse, E. Franta, P. Rempp, Comp. rend., C 267, 374, 1968.
6. Е. Л. Воллерштейн, С. И. Бейлин, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 209, 847, 1973.
7. B. A. Dolgoplosk, S. I. Beilin, E. L. Vollerstein, M. P. Teterina, Europ. Polymer J., 11, 287, 1975.
8. H. Gilman, W. Landham, E. Moore, J. Amer. Chem. Soc., 62, 2327, 1940.
9. H. Gilman, F. K. Cartledge, S. Y. Synn, J. Organ. Chem., 1, 8, 1963.
10. И. П. Лосев, О. Я. Федотова, Практикум по химии высокомолекулярных соединений, Госхимиздат, 1959, стр. 70.
11. M. Fineman, S. D. Ross, J. Polymer Sci., 5, 269, 1950.
12. А. Х. Багдасарьян, С. И. Бейлин, Е. Л. Воллерштейн, В. М. Фролов, Препринты Международного симпозиума по макромолекулярной химии, Будапешт, 2, 111, 1969.