

вые комплексы, поскольку образование последних связано с переходом W(VI) → W(IV) в одном химическом акте.

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

Поступила в редакцию  
14 VII 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Долгоплоск, Т. Г. Голенко, К. Л. Маковецкий, И. А. Орешкин, Е. И. Тинякова, Докл. АН СССР, 216, 807, 1974.
2. Т. Г. Голенко, Б. А. Долгоплоск, К. Л. Маковецкий, И. Я. Островская, Докл. АН СССР, 220, 863, 1975.
3. R. R. Schrock, J. Amer. Chem. Soc., 96, 6796, 1974.

УДК 541(64+127)

#### ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НЕПОЛЯРНЫХ МОНОМЕРОВ В ПОЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

А. Ф. Подольский, А. А. Таран, Р. Х. Дашикян,  
М. И. Бицленко

Большинство исследователей анионной полимеризации допускают рост полимерных цепей в электронодонорных растворителях на ионных парах и свободных карбанионах, образующихся в результате диссоциации ионных пар [1–4]. Наблюдаемую при этом прямо пропорциональную зависимость суммарной величины константы скорости роста  $k_p = F(n_0)^{-0.5}$  объясняют большим вкладом свободного карбаниона в суммарную реакцию роста полимерных цепей.

Гипотеза о возможности роста полимерных цепей через предварительное комплексообразование мономера с катионом щелочного металла с последующим внедрением мономера по связи  $\text{—C—Me}$  [5,6] рассматривает-

ается как несостоятельная [7]. Как основное возражение выдвигается идея о блокировании катиона щелочного металла сильным основанием Льюиса (электронодонором) и о невозможности вытеснения последнего неполярным мономером. С целью установления природы активного центра нами исследованы кинетики полимеризации  $\alpha$ -метилстирола, дивинила и изопрена щелочноорганическими соединениями (противоион  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ) в ТГФ и в смеси ТГФ+диметоксиэтан (ДМЭ – 10 об. %) в широком интервале начальных концентраций мономера  $m_0$  и катализатора  $n_0$ . При возбуждении полимеризации  $\alpha$ -метилстирола динатрийтетрамером  $\alpha$ -метилстирола (живым полимером) при  $-78^\circ$  кинетический порядок реакции по катализатору равен 0,8 (рис. 1, прямая 2), а по мономеру – возрастает с увеличением начальной концентрации живого полимера от 0,3 ( $n_0 = 0,001 \text{ моль/л}$ ) до 1,2 ( $n_0 = 0,05 \text{ моль/л}$ ).

Полимеры имеют небольшую полимолекулярность ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,05\text{--}1,1$ ), а экспериментальные молекулярные массы\* равны расчетным  $\bar{M}_n = M_0 \frac{m_0 X}{n_0}$ , где  $M_0$  – молекулярная масса мономера,  $X$  – глубина превраще-

ния мономера в полимер. При полимеризации  $\alpha$ -метилстирола  $n$ -бутиллитием в ТГФ кинетический порядок реакции по катализатору при  $-78^\circ$  оказался равным 0,5 (рис. 1, прямая 4), а по мономеру – 1,9 и 2,1 при  $-50$  и  $-78^\circ$  соответственно (рис. 2, прямые 1, 4). Эффективность использования  $n$ -бутиллития на рост полимерных цепей увеличивается с повышением  $m_0$  с

\* Определены с помощью светорассеяния, осмометрии и ГПХ.

2% ( $m_0=0,25$  моль/л) до 68% ( $m_0=5$  моль/л). Вследствие этого экспериментальные молекулярные массы при невысокой их полимолекулярности ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1,1-1,15$ ) \* значительно превышают расчетные.

Для полимеризации дивинила и изопрена при  $-78^\circ$  использовали живой полимер и нафталиннатрий. При полимеризации в чистом ТГФ порядок реакции по катализатору оказался равным 0,5 и 0,8 (рис. 1, прямые 1 и 3), а порядок реакции по мономеру 0 и 0,1 для дивинила и изопрена соответственно (рис. 3, прямые 2, 3). Экспериментальные ММ при невы-

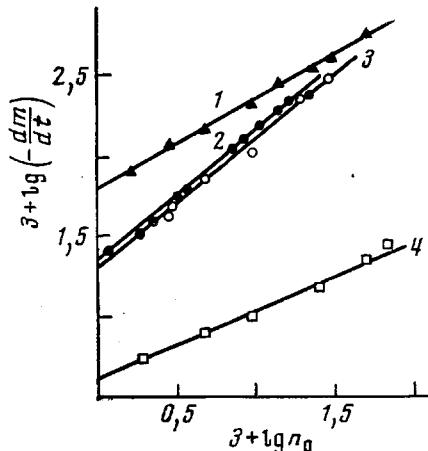


Рис. 1

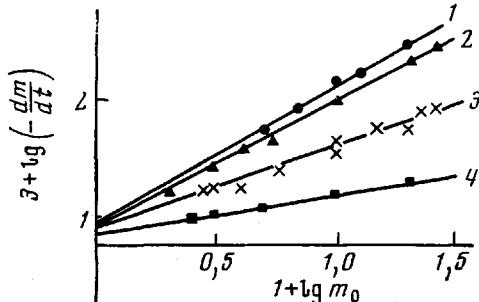


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость  $\lg (-dm/dt)$  от  $\lg n_0$  при полимеризации в ТГФ при  $-78^\circ$  живым полимером (противоион  $\text{Na}^+$ ) дивинила (1),  $\alpha$ -метилстиrolа (2), изопрена (3) и  $n$ -бутиллитием  $\alpha$ -метилстиrolа (4);  $m_0=2$  моль/л

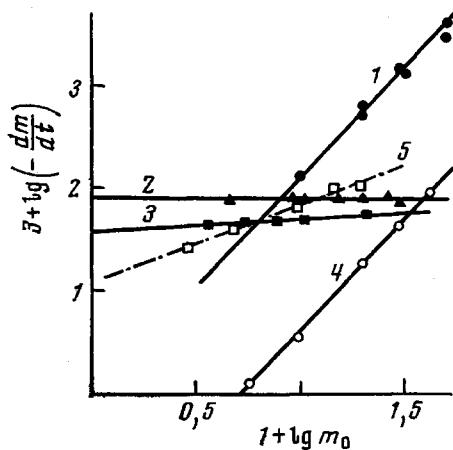


Рис. 3

соких  $n_0$  близки к расчетным и примерно в 2 раза превышают расчетные при  $n_0>0,01$  моль/л. В интервале начальных концентраций мономера 0,3–5 моль/л эффективность использования катализатора возрастает от 30 до 70%. Такая зависимость ММ от концентрации катализатора и мономера свидетельствует о большом различии констант инициирования и роста полимерных цепей [5].

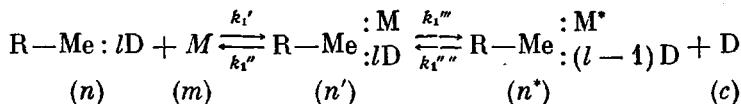
При полимеризации изопрена в смеси ТГФ+10% ДМЭ порядок реакции по мономеру оказался равным 0,8 (рис. 3, прямая 5), т. е. значительно выше такового для чистого ТГФ, а эффективность использования катализатора равна 100%. Невысокие энергии активации  $E$  и величины

\* Определены с помощью светорассеяния, осмометрии и ГПХ.

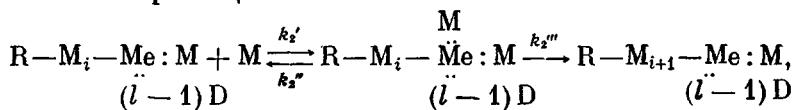
предэкспоненциальных множителей  $A$ , определенные для  $\alpha$ -метилстирола ( $E=0,8 \text{ ккал/моль}$  и  $A=1,6 \cdot 10^2 \text{ л/моль}\cdot\text{мин}$ ) и изопрена ( $E=3 \text{ ккал/моль}$  и  $A=6,8 \cdot 10^4 \text{ л/моль}\cdot\text{мин}$ ), дают основание говорить о наличии нескольких элементарных реакций в процессе роста полимерных цепей и об экранирующем влиянии молекул ТГФ и ДМЭ при взаимодействии ионных пар с мономером.

Кинетические зависимости, обнаруженные при полимеризации неполярных мономеров в сильном электронодонорном растворителе (ТГФ), можно объяснить, допуская образование комплекса мономера с катионом щелочного металла с обратимой реакцией вытеснения из такого комплекса молекул ТГФ и мономера согласно следующим элементарным реакциям.

### 1. Зарождение активных центров



### 2. Рост полимерных цепей



где  $M$  и  $D$  — молекулы мономера и электронодонора,  $\text{Me}$  — катион щелочного металла.

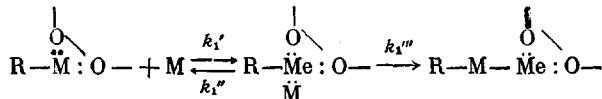
Из условия кажущейся стационарности процесса полимеризации на глубине превращения 20—70% суммарная скорость полимеризации определяется выражением

$$-\frac{dm}{dt} = \frac{k_1' k_1''' k_2' k_2''' m^2 n_0}{k_1' k_1''' k_2' m^2 + (k_2'' + k_2''') [k_1' k_1''' m + k_1''' c_0 (k_1'' + k_1' m)]} \quad (1)$$

Из уравнения (1) следует, что различное отношение скоростей образования и распада промежуточных комплексных соединений  $n'$  и  $r$  может определять разнообразные порядки реакции по мономеру (от 0 до 2) и катализатору.

Изменение порядка реакции по мономеру с изменением начальной концентрации катализатора (рис. 2) дает основание говорить о взаимодействии полимерных цепей в процессе роста. Порядок реакции по мономеру, близкий к единице, при полимеризации изопрена в смеси ТГФ+ДМЭ указывает на трудность вытеснения мономером молекулы бидентатного электронодонора из координационной сферы щелочного металла [8, 9].

Рост полимерной цепи в этом случае протекает согласно следующей схеме:



Тогда при медленном образовании промежуточного комплексного соединения и быстром внедрении молекулы мономера по связи С—Ме будет наблюдаться первый порядок по мономеру.

Полученные экспериментальные данные и их математическое описание показывают, что рост полимерных цепей в анионной полимеризации протекает через предварительное образование комплексных соединений неполярного мономера с катализатором, причем слабый электронодонор (мономер) может конкурировать с сильным электронодонором (ТГФ), вытесняя последний из координационной сферы щелочного металла [8—10]. Об этом свидетельствуют также экспериментальные данные по-

вышения устойчивости и полимеризующейся активности динатрийтетрамера  $\alpha$ -метилстирола в присутствии  $\alpha$ -метилстирола [11].

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
14 VII 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. D. N. Bhattacharrya, C. L. Lee, J. Smid, M. Szwarc, Polymer, 5, 54, 1964.
2. W. K. P. Barnikov, G. V. Schulz, Z. phys. Chem., 47, 89, 1965.
3. D. N. Bhattacharrya, C. L. Lee, J. Smid, M. Szwarc, J. Phys. Chem., 69, 612, 1965.
4. H. Hirohara, M. Nakayama, K. Tokaya, N. Ise, Trans. Faraday Soc., 66, 1165, 1970.
5. A. F. Podolsky, A. A. Korotkov, J. Polymer Sci., C16, 3667, 1968.
6. A. F. Podolsky, R. Ch. Daschkin, A. A. Korotkov, J. Polymer Sci., 9, A-1, 2259, 1971.
7. М. Шварц, Анионная полимеризация, «Мир», 1971, стр. 432.
8. A. Essel, R. Salle, Q.-T. Pham, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 13, 1869, 1975.
9. M. I. Bitsenko, A. F. Podolsky, G. M. Khvostik, V. N. Sokolov, J. Polymer Sci., 10, A-1, 3205, 1972.
10. А. Ф. Подольский, М. И. Биценко, Высокомолек. соед., 1971, 315, 1971.
11. A. F. Podolsky, A. A. Taran, J. Polymer Chem. Ed., 12, 2187, 1974.

УДК 541(64+127):543.422.4

#### ИЗУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ КИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОБРАЗОВАНИЯ ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТЧАТЫХ СИСТЕМ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Ж. Д. Чернова, К. К. Калнины, Г. П. Белоновская

Известно, что при полимеризации смеси диизоцианатов с полярными мономерами в отсутствие растворителей под влиянием третичных аминов образуется особый тип взаимопроникающих полимерных сетчатых систем (ВПС) [1]. Изучение кинетических параметров этого процесса химическими методами затруднено вследствие потери растворимости уже на ранних стадиях превращения.

В данной работе мы использовали метод ИК-спектроскопии для изучения некоторых закономерностей процесса образования ВПС на примере полимеризации смеси 2,4-толуилидендиизоцианата (ТДИ) с пропиленсульфидом (ПС) под влиянием тетраметилэтилендиамина (ТМЭДА).

ТДИ сушили цеолитом, перегоняли в вакууме и хранили в атмосфере сухого аргона, т. кип. 113°/7 тор,  $n_D^{25}$  1,5652 (лит. данные 1,5654 [2]). ПС синтезировали и очищали по описанной методике [3], т. кип. 74,4–74,6°/760 тор,  $n_D^{20}$  1,4750 (лит. данные 1,475 [3]).

ИК-спектры получены на ИК-спектрометре DS-301 фирмы «Ниппон — Бункю» в области 4000–660  $\text{cm}^{-1}$ .

Для изучения кинетики образования ВПС процесс проводили в термостатируемой герметичной кювете с окнами из КВг толщиной 25–30 мкм. Охлажденную до 0° смесь ТДИ, ПС (в концентрации 5 моль/моль ТДИ) и ТМЭДА (0,1–0,15 мол.% к сумме мономеров) вводили в кювету через тонкие тефлоновые трубы, вклешенные в окна кюветы.

Кинетические кривые полимеризации ТДИ рассчитывали по изменению интенсивности полосы поглощения 1610  $\text{cm}^{-1}$ , связанной с ароматическим кольцом, кинетические кривые полимеризации ПС построены по изменению интенсивности полосы поглощения 1065  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующей мономерному ПС.

Для изучения сорбции ПС полизоцианатной сеткой вначале проводили полимеризацию ТДИ в растворе оксида пропилена в запаянном полиэтиленовом мешочке, заключенном между окнами КВг. Оксис пропилена удаляли в вакууме при нагревании. Полученную тонкую пленку ПТДИ помещали в металлическую герметичную термостатирующую кювету, в которую вводили определенное количество ПС. Сорбцию ПС контролировали по появлению полосы поглощения 1065  $\text{cm}^{-1}$ .