

УДК 541.64:547.538.14

УСТОЙЧИВОСТЬ «ЖИВОГО» ПОЛИМЕРА В ТЕТРАГИДРОФУРАНЕ
В ПРИСУТСТВИИ α -МЕТИЛСТИРОЛА*Подольский А.Ф., Таран А.А., Шаманин В.В.,
Калниш К.К.*

С помощью ИК-спектроскопии исследована устойчивость «живого» полимера (динатрийтетрамера α -метилстирола) при 20° в чистом тетрагидрофуране и в присутствии α -метилстирола. Определены величины констант скоростей исчезновения полос поглощения 1585, 1000, 1330 и 965 см⁻¹, характеризующих основную структуру живого полимера. Обнаружено, что разрушение живого полимера резко замедляется в присутствии α -метилстирола при его невысоких концентрациях ($m_0 \leq 0,7$ моль/дм³). Полученные результаты рассмотрены при допущении образования более стабильных по сравнению с исходным живым полимером донорно-акцепторных комплексов мономера с динатрийтетрамером α -метилстирола.

Органические соединения щелочных металлов (ОСЩМ) нестабильны при хранении и претерпевают необратимые изменения во времени со скоростями, зависящими от природы соединения, растворителя и температуры [1–6].

На примере полистирил- и поли- α -метилстирилнатрия были предложены следующие реакции, ведущие к разрушению ОСЩМ в ТГФ [2, 7–9]:

1) выделение гидрида щелочного металла с образованием ненасыщенного соединения вида $\sim\text{CH}=\text{CH}(\text{Ph})$; 2) взаимодействие этого соединения с исходным ОСЩМ, ведущее к образованию неактивного в полимеризации аддукта аллильного типа с полосой поглощения в более длинноволновой области относительно исходного соединения; 3) металлация ТГФ с образованием тетрагидрофуранилнатрия, распадающегося в дальнейшем в неактивное соединение (аллоксид щелочного металла).

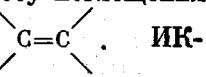
При исследовании устойчивости в ТГФ динатрийтетрамера α -метилстирола (ДНТМС) (полоса поглощения $\lambda_{\text{макс}}=340$ нм) показано его разрушение наряду с частичной трансформацией (~20%) в новое соединение с полосой поглощения $\lambda_{\text{макс}}=430$ нм [6, 8, 10]. Определены суммарные величины, характеризующие процесс разрушения ДНТМС: константа скорости разрушения $k_1=2,5 \cdot 10^{-6}$ с⁻¹, энергия активации $E_1=50$ кДж/моль и предэкспоненциальный множитель $A_1=4,3 \cdot 10^{-3}$ с⁻¹ [10]. Установлено также, что в присутствии небольших добавок α -метилстирола ($m_0 \leq 0,7$ моль/дм³) происходит резкое замедление разрушения ДНТМС в ТГФ (величина $k_2=1,2 \cdot 10^{-7}$ с⁻¹), зависящее от соотношения α -метилстирол : ДНТМС. В процессе разрушения ДНТМС и в этом случае основное соединение с полосой поглощения $\lambda_{\text{макс}}=340$ нм трансформируется в новое соединение с полосой поглощения $\lambda_{\text{макс}}=430$ нм. Однако при этом наблюдали количественную трансформацию ДНТМС в новое соединение с величинами $E_2=88$ кДж/моль и $A_2=1,7 \cdot 10^8$ с⁻¹ [10]. Такое действие α -метилстирола не связано с понижением диэлектрической постоянной среды: замена α -метилстирола бензолом не приводит к снижению скорости разрушения [10].

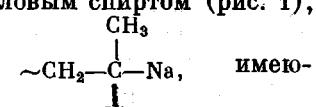
Создается впечатление, что тормозящее действие α -метилстирола связано с возможностью образования в системе ДНТМС + α -метилстирол в ТГФ более устойчивых к разрушению аддуктов ОСЩМ с мономером.

В настоящей работе с помощью ИК-спектроскопии предпринята попытка изучить роль α -метилстирола как ингибитора процесса разрушения ДНТМС.

Очистка α -метилстирола, ТГФ и приготовление ДНТМС (живого полимера) приведены в работах [10, 11]. Взаимодействие ДНТМС с α -метилстиролом и олигомеры α -метилстирола исследовали при 20° на ИК-спектрометре DS-301 (Япония) с использованием жидкостной кюветы NaCl толщиной 0,014–0,015 см. Приготовленный заранее раствор живого полимера с α -метилстиролом хранили в отдельных специальных ампулах, снабженных устройством для вакуумирования и промывки аргоном. Отбор проб из ампулы и введение в кювету раствора осуществляли с помощью шприца специальной конструкции, позволяющей проводить работу с живым полимером в атмосфере сухого аргона. После снятия ИК-спектров раствор живого полимера дезактивировали метиловым спиртом и продукты исследовали с помощью ГПХ высокого разрешения¹. Исследование проводили в толуоле при концентрации вещества 1 г/дм³ на жидкостном хроматографе ХЖ-1302. Разделение олигомеров осуществляли в двух последовательно соединенных стеклянных колонках размером 120×0,8 см («Сефадекс-ЛН-20», фракция 0,004–0,005 см). Анализ выходящих фракций осуществляли с помощью дифференциального рефрактометра на чувствительности по $\Delta n=2 \cdot 10^{-4}$ ед. рефракции на всю шкалу самописца.

Хроматографическая эффективность колонок для стирола при указанных условиях составляла 1600 теоретических тарелок, что обеспечивало разделение низкомолекулярных олигомеромолов.

В ИК-спектрах α -метилстирол и его олигомеры (степень олигомеризации 4–8) характеризуются полосами поглощения 700, 780, 890 (900), 1000 (0), 1025, 1070, 1375, 1440, 1495, 1600 см⁻¹ с коэффициентами экстинции $\varepsilon=240, 155, 154 (10), 11, 32 (23), 9 (25), 30, 40, 45, 11 (22)$ соответственно². Кроме того, α -метилстирол имеет также полосу поглощения 1625 см⁻¹ с величиной $\varepsilon=43$, характерной для связи . ИК-спектр живого полимера в ТГФ характеризуется полосами поглощения 965, 1000, 1330 и 1585 см⁻¹ с коэффициентами экстинции 230, 160, 300 и 860. Эти полосы исчезают при дезактивации метиловым спиртом (рис. 1),

что дает основание отнести их к группировке  имеющей

щай в электронном спектре основную полосу поглощения 340 нм. При разрушении живого полимера в чистом ТГФ, сопровождающемся исчезновением в электронном спектре полосы поглощения 340 нм и появлением соединения с полосой поглощения $\lambda_{\text{макс}}=430$ нм [10], в ИК-спектре наблюдали постепенное уменьшение интенсивности полос 965, 1000 и 1330 см⁻¹ с величиной константы скорости $k_1=1,3 \cdot 10^{-6}$ с⁻¹, близкой по величине к константе, определенной ранее при исследовании устойчивости живого полимера в электронном спектре [10, табл. 1]. Однако основная полоса поглощения 1585 см⁻¹ убывает с величиной константы $k'_1=1,7 \cdot 10^{-7}$ с⁻¹, т. е. значительно медленнее, чем остальные полосы поглощения (рис. 2, кривая 2). Это связано, по-видимому, с образованием при разрушении живого полимера нового соединения, полоса поглощения которого лежит в области 1585 см⁻¹, но имеет несколько меньший коэффициент экстинции.

Таким образом, наблюдается корреляция разрушения живого полимера в чистом ТГФ в электронном [10] и ИК-спектрах.

¹ Авторы благодарят П. П. Нефедова и Т. П. Жмакину за проведенное исследование олигомеров.

² Полосы поглощения 890–1070 см⁻¹ получены в ССl₄, остальные в ТГФ. Цифры в скобках относятся к олигомеру.

Уменьшение полос поглощения 965, 1000, 1330 и 1585 см⁻¹, характеризующее процесс разрушения живого полимера, сопровождается появлением новой структуры, характеризующейся в ИК-спектре полосами поглощения 985 и 1310 см⁻¹ (рис. 3, кривые 1, 3).

Введение в раствор живого полимера n_0 в ТГФ небольшой порции α -метилстирола ($m_0 \leq 0,7$ моль/дм³) приводит к появлению в ИК-спектре дополнительных полос, характерных для α -метилстирола (рис. 4). После введения α -метилстирола в ИК-спектре наблюдали стабилизацию основных полос поглощения живого полимера: величины констант исчезновения полос поглощения 965, 1000, 1330 и 1585 см⁻¹ близки к нулю длительное время в зависимости от соотношения m_0/n_0 (например, при

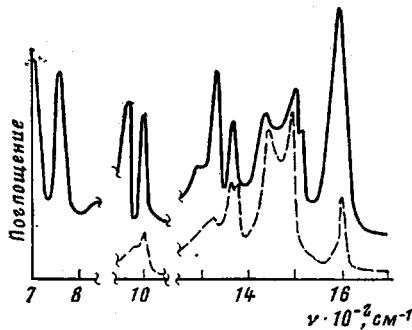


Рис. 1

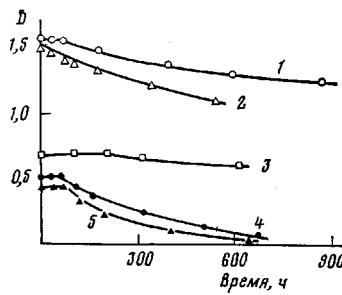


Рис. 2

Рис. 1. ИК-спектры поглощения ДНТМС (сплошная кривая) и дезактивированного (пунктирная кривая) ДНТМС в ТГФ при 20° ($n_0=0,1$ моль/дм³)

Рис. 2. Уменьшение оптической плотности полос поглощения 1585 (1) – (3), 1330 (4) и 965 см⁻¹ (5) растворов ДНТМС+ТГФ (2) и ДНТМС+ α -метилстирол+ТГФ (1, 3–5). Начальные концентрации ДНТМС и α -метилстирола: 1, 4, 5 – 0,14; 0,65; 2 – 0,14; 0; 3 – 0,04; 0,5 моль/дм³

$m_0/n_0=5$ полосы стабильны ~ 60 ч (рис. 2, кривые 1, 3–5)). Необходимо отметить, что полосы поглощения 985 и 1310 см⁻¹ в системе живой полимер+ α -метилстирол в ТГФ в этом случае не появляются.

Нами обнаружено, что в период стабильности основных полос поглощения живого полимера в системе живой полимер+ α -метилстирол в ТГФ исчезают полосы поглощения, характерные для свободного α -метилстирола (рис. 3, 5). Время их полного исчезновения зависит от соотношения m_0/n_0 : при $m_0/n_0=3$ оно равно 80 ч, при $m_0/n_0=60$ оно значительно больше 1000 ч (рис. 5, прямые 1, 5). Интересно отметить при этом, что при смешении α -метилстирола с живым полимером сразу же происходит резкое уменьшение начальной концентрации мономера, по величине равное однодвукратному значению n_0 (рис. 5). Такое явление может быть связано с присоединением молекул α -метилстирола к живому полимеру [12]. Дальнейший расход α -метилстирола прямо пропорционален времени, т. е. порядок реакции расхода α -метилстирола по глубине процесса равен нулю.

После почти полного исчезновения свободного α -метилстирола в системе живой полимер + ТГФ+ α -метилстирол происходит уменьшение основных полос поглощения живого полимера 965, 1000 и 1330 см⁻¹ с величиной $k_2=10^{-6}$ с⁻¹ (для случая $m_0/n_0=5$ через 60 ч) и одновременное появление нового соединения с полосами поглощения 985 и 1310 см⁻¹ со скоростью, равной скорости их появления в системе живой полимер + ТГФ (рис. 3, кривые 1, 2, и 3, 4).

Таким образом, из полученных нами результатов следует, что как на убыль основных полос поглощения живого полимера, так и на образование нового соединения в системе живой полимер+ α -метилстирол в ТГФ

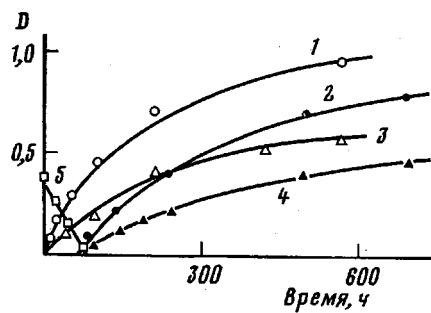


Рис. 3

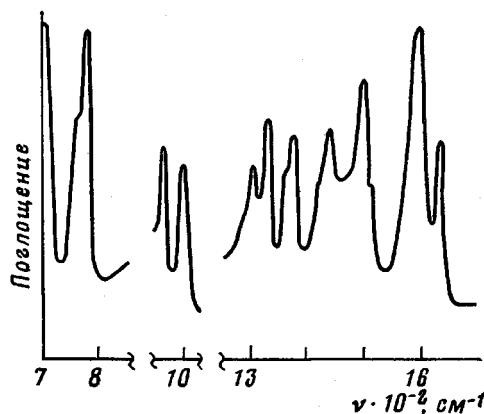


Рис. 4

Рис. 3. Изменение оптической плотности полос поглощения 1310 (1, 2), 985 (3, 4) и 1625 см⁻¹ (5) для растворов ДНТМС+ТГФ (1, 3) и ДНТМС+ α -метилстирол+ТГФ (2, 4, 5). Начальные концентрации ДНТМС и α -метилстирола 0,23 и 0,68 моль/дм³; 20°

Рис. 4. ИК-спектр поглощения раствора ДНТМС+ α -метилстирол+ТГФ через 1,5 ч после смешения. Начальные концентрации ДНТМС и α -метилстирола 0,1 и 0,6 моль/дм³; 20°

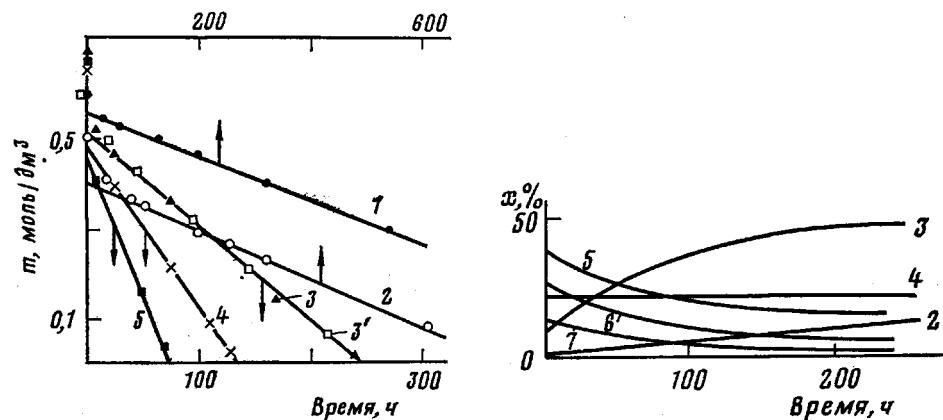


Рис. 5

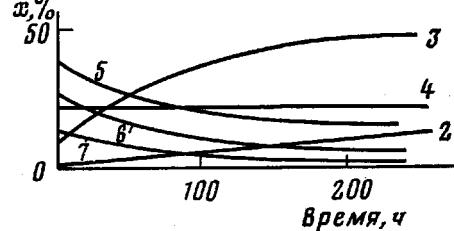


Рис. 6

Рис. 5. Скорость исчезновения α -метилстирола в системе ДНТМС+ТГФ+ α -метилстирол для следующих концентраций ДНТМС и α -метилстирола: 1 — 0,04; 0,6; 2 — 0,04; 0,51; 3 — 0,1; 0,6; 3' — 0,1; 0,69; 4 — 0,14; 0,65; 5 — 0,23; 0,68 моль/дм³; 20°

Рис. 6. Изменение состава олигомеров x в системе ДНТМС+ α -метилстирол+ТГФ в зависимости от времени выдержки системы. Цифры на кривых соответствуют степени олигомеризации. Начальные концентрации ДНТМС и α -метилстирола 0,1 и 0,69 моль/дм³ соответственно

влияет имеющийся в этой системе свободный α -метилстирол, оказывающий ингибирующее действие как на разрушение натрийорганического соединения, так и на появление в результате такого разрушения нового соединения. Возникает вопрос, какой трансформации при этом подвергается сам α -метилстирол в системе живой полимер+ α -метилстирол в ТГФ. С помощью эксклюзионной хроматографии установлено, что исходный живой полимер состоит в основном из тетрамера (88%) с небольшой примесью три- и пентамиера (9 и 3% соответственно). После смешения живого полимера в ТГФ с α -метилстиролом количество тетрамера в системе резко уменьшается (с 88 до 22%), одновременно значительно (с 3 до 38%) увеличивается содержание пентамиера (рис. 6). Кроме того, в заметных количествах образуются гекса- и гептамиеры. В дальнейшем по мере убыли α -метилстирола картина относительного распределения олигомеров

Образование олигомеров α -метилстирола при выдерживании системы живой полимер + α -метилстирол в ТГФ при 20° $(n_0=0,1; m_0=0,69 \text{ моль/дм}^3)$

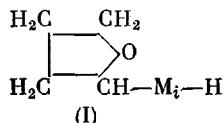
Время выдержки, ч	Масса олигомеров, кг в 1 дм ³ раствора *	Выход олигомеров, %	
		по массе	по данным ИК-спектроскопии
1,0	0,0136	16,7	16,3
20,5	0,0217	26,7	27,4
74,0	0,0400	49,0	46,6
168,0	—	—	80,0
240,0	0,0740	91,0	92,0

* Масса α -метилстирола в 1 дм³ исходного раствора составляет 0,0813 кг.

постепенно меняется: количество тетрамера остается примерно неизменным и равным 22%, количество пента-, гекса- и гептамеров уменьшается, а содержание димеров и особенно тримеров резко возрастает.

Таким образом, в системе живой полимер+ α -метилстирол в ТГФ ($m_0 \leq 0,7$ моль/дм³) при положительной температуре α -метилстирол превращается в олигомеры со степенью олигомеризации 2–7 (таблица).

Казалось бы, можно допустить, что процесс олигомеризации α -метилстирола протекает на металлорганических соединениях, возникающих в результате металляции ТГФ молекулами живого полимера. При таком допущении в результате присоединения α -метилстирола M к образовавшемуся тетрагидроуранилнатрию могли бы возникнуть олигомеры следующей структуры:



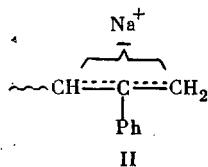
с характерными для ТГФ полосами поглощения в ИК-спектре 920 и 1075 cm^{-1} с величиной $\epsilon=200$.

Экспериментально такие полосы поглощения в олигомерах, полученных в системе живой полимер- α -метилстирол в ТГФ, не обнаружены, так же как и полоса поглощения 1625 см^{-1} , относящаяся к двойной связи в олигомере. Кроме того, как следует из данных ИК-спектроскопии, структура олигомеров, полученных в результате взаимодействия α -метилстирола при 20° в ТГФ с металлическим натрием и с анионрадикальным инициатором нафтилиннатрием, аналогична структуре олигомеров, полученных в системе живой полимер- α -метилстирол в ТГФ. Эти результаты свидетельствуют об отсутствии реакции металлации ТГФ в процессе выдерживания исследованной нами системы до полного исчерпания α -метилстирола.

Это и установленный при олигомеризации нулевой порядок убыли α -метилстирола по ходу процесса (рис. 5) свидетельствуют о более сложном процессе олигомеризации. Таким образом, проведенная нами работа по выявлению роли α -метилстирола при разрушении живого полимера в ТГФ при исследовании как электронных, так и ИК-спектров, позволяет прийти к заключению: 1) в присутствии α -метилстирола сильно замедляется исчезновение полос поглощения, характеризующих основную структуру живого полимера в ТГФ 340 нм в электронном спектре [10] и 965, 1000, 1330 и 1585 см^{-1} в ИК-спектрах (время такого замедления зависит от соотношения m_0/n_0); 2) исчезновение основной структуры живого полимера сопровождается появлением новых соединений с полосами поглощения $\lambda_{\text{макс}}=430$ нм в электронном спектре и 985 и 1310 см^{-1} в ИК-спектре. Так как первое из них образуется в присутствии α -метилстирола

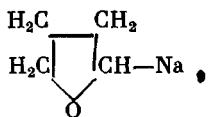
[10], а второе — после превращения α -метилстирола в олигомеры, то можно предположить, что эти соединения различны.

В работах [6, 8, 10] высказано предположение, что соединение с полосой поглощения в электронном спектре с $\lambda_{\text{макс}}=430$ нм представляет собой неактивное в полимеризации соединение аллильного типа



образующееся в результате металлации соединения с двойной связью или α -метилстирола [13]. Вероятно, основные полосы поглощения такого соединения в ИК-спектре незначительно отличаются от полос поглощения исходного живого полимера, что не позволяет охарактеризовать его в ИК-спектре в виде индивидуального соединения. В пользу такого предположения может свидетельствовать тот факт, что при разрушении живого полимера убыль полосы поглощения 1585 см^{-1} происходит со скоростью, резко отличающейся от скорости убыли других полос поглощения, $965, 1000$ и 1330 см^{-1} .

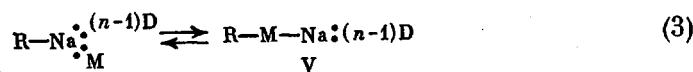
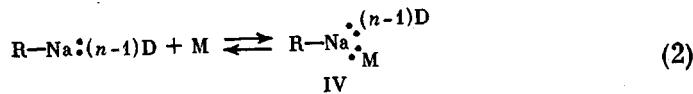
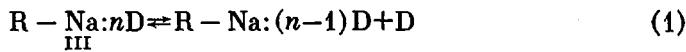
С другой стороны, можно полагать [6, 8, 10], что основная часть живого полимера в чистом ТГФ расходуется на металлацию последнего с образованием тетрагидроуралинатрия, трансформирующегося в дальнейшем в неактивное в полимеризации соединение. Исследование электронных спектров [10] и структуры образующихся олигомеров (см. выше) свидетельствуют об отсутствии этой реакции в системе живой полимер + α -метилстирол в ТГФ. Протекание ее возможно лишь после полной трансформации α -метилстирола в олигомеры. Тогда логично предположить, что соединение с полосами поглощения в ИК-спектре 985 и 1310 см^{-1} является соединением



в котором вышеуказанные полосы относятся к колебаниям, связанным с группировкой $-\text{CH}-\text{Na}$ в α -положении к кислороду. Это соединение не должно проявляться в исследованном нами диапазоне электронного спектра (300 — 700 нм), а в дальнейшем, вероятно, претерпевает необратимое изменение с трансформацией в неактивное в полимеризации соединение $\sim \text{CH}_2-\text{ONa}$ [6, 8].

На основании вышеизложенного можно считать, что α -метилстирол как непредельное соединение замедляет процесс разрушения живого полимера.

Причину его ингибирующего действия следует искать, вероятно, в характере донорно-акцепторных равновесий вида



Мы не рассматриваем здесь химическую природу донорно-акцепторных комплексов IV, используя для их формального написания обозначение, принятое в наших предыдущих публикациях [10, 11, 13].

Отметим только, что равновесия (2) и (3) можно рассматривать как промежуточные ступени более общего, полимеризационно-деполимеризационного равновесия. Вхождение мономера в донорно-акцепторный комплекс, вероятно, должно уменьшать полярность связи $\sim \text{C}-\text{Na}$ в соединении IV по сравнению с исходным соединением III. Опыты по изменению эквивалентной электропроводности β живого полимера в ТГФ в присутствии небольших добавок α -метилстиrola подтверждают это. Если при 20° для исходного живого полимера ($n_0=0,2$ моль/дм 3) $\beta_1=-0,25 \cdot 10^{-6}$, то для системы живой полимер + α -метилстиrol ($n_0=0,2$, $m_0=0,65$ моль/дм 3) значение $\beta_2=0,07 \cdot 10^{-6}$ см 2 /Ом·моль.

Возможно, именно уменьшением полярности связи $\sim \text{C}-\text{Na}$ и экспонированием натрия молекулой мономера обусловлено возрастание устойчивости комплекса IV по сравнению с исходным живым полимером III.

При таком представлении полученные нами экспериментальные результаты по увеличению устойчивости живого полимера в ТГФ в присутствии α -метилстиrola находят свое объяснение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gourdenne A., Sigwalt P. Stability of Living Polymers of Dienes in Relation with the Preparation of blok Copolymers.— *Europ. Polymer J.*, 1967, v. 3, № 3, p. 481.
2. Spach G., Levy M., Szwarc M. Spontaneous Slow Transformation in the Living Polystyrene System.— *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 355.
3. Bywater S., Johnson A. F., Worsfold D. I. The Electronic Spectra of Some Anionic Polymerization Systems.— *Canad. J. Chem.*, 1964, v. 42, № 6, p. 1255.
4. Поляков Д. К. Исследование природы активных центров в процессах анионной и анионно-координационной полимеризации: Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1969, с. 23.
5. Medvedev S. S., Gantmacher A. R. Directed Growth of Chains in Anionic-coordination Polymerization.— *J. Polymer Sci. C*, 1963, v. 4, p. 173.
6. Schmitt B. J. Die spontane Desaktivierung beim oligomeren α -Methylstyryl-Natrium in Tetrahydrofuran.— *Makromolek. Chem.*, 1972, B. 156, S. 243.
7. Barriac J., Fontanille M., Sigwalt P. Etude de la transformation des carbanions du polystyroléne vivant.— *Bull. Soc. Chim.*, 1969, № 10, p. 3487.
8. Schulz G. V., Böhm L. L., Chmelir M., Löhr G., Smitt B. J. States and Reactions of the Carbanion in the Anionic Polymerization of Styrene: IUPAC intern. Symp. Macromolec. Chem., Budapest: Acad. kiadó, 1971, p. 223.
9. Comyn J., Glasse M. D. The transformation of living α -methylstyryl tetramers.— *Makromolek. Chem.*, 1974, B. 175, № 2, S. 695.
10. Podolsky A. F., Taran A. A. Interaction of Organo-alkali Compounds with Unsaturated Hydrocarbons.— *J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed.*, 1974, v. 12, p. 2187.
11. Podolsky A. F., Dashkin R. Ch., Korotkov A. A. Polymerization of α -methylstyrene by Living Polymer in Tetrahydrofuran.— *J. Polymer Sci. A*, 1971, v. 9, № 1, p. 2259.
12. Шварц М. Анионная полимеризация. М.: Мир, 1971, с. 120.
13. Коротков А. А., Подольский А. Ф. Катализическая полимеризация виниловых мономеров. Л.: Наука, 1973, с. 205.

Институт высокомолекулярных соединений АН ССР

Поступила в редакцию
28.VIII.1980

STABILITY OF «LIVING» POLYMER IN TETRAHYDROFURAN IN THE PRESENCE OF α -METHYLSTYRENE

*Podol'skii A. F., Taran A. A., Shamanin V. V.,
Kalnits'kii K. K.*

Summary

The stability of «living» polymer (disodium tetramer of α -methylstyrene) at 20° in pure THF and in the presence of α -methylstyrene has been studied with the aid of IR-spectroscopy. The rate constants of the disappearance of absorption bands 1585, 1000, 1330 and 965 cm $^{-1}$ characterizing the main structure of living polymer were determined. The sharp retardation of the degradation of living polymer in the presence of α -methylstyrene at its small concentrations ($m_0 \leq 0,7$ mol/dm 3) was found. These results are discussed from the view-point of the formation of more stable (comparing with initial living polymer) donor-acceptor complexes of monomer with disodium tetramer of α -methylstyrene.