

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXV

1983

№ 10

УДК 541.64:547 (538.141+315.2+253.4)

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В СИСТЕМЕ БУТАДИЕН — СТИРОЛ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЛИТИЙОРГАНИЧЕСКИХ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ В ПРИСУТСТВИИ СУБКАТАЛИТИЧЕСКИХ КОЛИЧЕСТВ ТЕТРАМЕТИЛЭТИЛЕНДИАМИНА

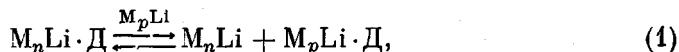
*Ерусалимский Б. Л., Давидян А. А., Николаев Н. И.,
Згонник В. Н., Беленъкий Б. Г., Красиков В. Д.,
Нестеров В. В., Кононенко М. Л.*

Изучен фракционный состав продуктов, образующихся при низкотемпературной полимеризации в системе бутадиен — стирол — олигобутадиениллитий в присутствии субкаталитических количеств тетраметилэтилендиамина. Показано, что комплексообразование с тетраметилэтилендиамином понижает реакционную способность мономерных форм активных центров, но активирует их ассоциаты.

В работах [1—3], посвященных изучению полимеризации изопрена под действием литийорганических соединений в неполярной среде в присутствии субкаталитических количеств сильных электронодоноров (\bar{D}), т. е. при отношении $D:RLi \ll 1$, была обнаружена структурная неоднородность фракционного состава полимеров, обусловленная ограниченным обменом активных центров (АЦ) электронодонором [4]. Полученные результаты позволили констатировать, что мономерные формы растущих цепей M_nLi отличаются от их комплексов с электронодонором повышенной реакционной способностью, и предположить, что на ассоциированные формы $(M_nLi)_m$ комплексообразование оказывает противоположное (т. е. активирующее) действие.

Второе из этих заключений с еще большей определенностью вытекает из настоящей работы, сосредоточенной на исследовании действия субкаталитических количеств тетраметилэтилендиамина (ТМД) на полимеризацию в системе бутадиен — стирол — олигобутадиениллитий (ОБЛ) — толуол; самые первые из полученных данных были кратко изложены в работе [5].

При постановке работы мы стремились создать условия, способствующие ограничению обменов типа



и тем самым выявлению вкладов АЦ, различающихся своей реакционной способностью и избирательностью по отношению к сомономерам. В случае реализации этих условий можно было предвидеть одновременное образование полибутадиена (блок А) под действием ОБЛ, статистического сополимера бутадиен — стирол (блок Б) под действием комплексов растущих цепей с ТМД [6] и блок- или мультиблок-сополимеров А—Б и А—Б—А—Б... вследствие одно- или многократных обменов типа (1).

Наряду с качественным подтверждением этих предположений удалось сделать ряд дополнительных выводов относительно природы и специфики поведения агентов, действующих в рассматриваемой системе.

Подготовку основных реагентов и полимеризацию проводили в цельнокаянной высоковакуумной системе при 10^{-6} тор. Стирол со степенью чистоты 99,99% (получен из ВНИИМ им. Д. И. Менделеева) подвергали форполимеризации под действием

олигостириллития. Концентрацию стирола в толуоле определяли методом ИК-спектроскопии по полосе поглощения 1630 см^{-1} [6]. Бутадиен (товарный продукт) обрабатывали окисью алюминия и подвергали формолимеризации под действием α -бутиллития. ТМД марки ч. (ТУ 14 П - 858-68) сушили гидридом кальция и бутиллитием. α -Бутиллитий синтезировали из бутилхлорида и металлического лития в изооктане при 317 К. ОБЛ со степенью полимеризации, равной восьми, получали по методике [7].

ИК-спектры снимали на приборе UR-20. Молекулярно-массовые характеристики получали методом ГПХ на скоростном жидкостном хроматографе ХЖ-1304. Использовали систему из четырех колонок длиной 0,33 и внутренним диаметром 0,008 м, заполненных силикатным сорбентом с линейной молекулярно-массовой калибровочной зависимостью в диапазоне $M = 5 \cdot 10^2 - 8 \cdot 10^5$. Эффективность хроматографической системы 20 000 теоретических тарелок на 1 м длины. В качестве элюента применяли ТГФ при 295 К.

Измерение среднечисленных ММ проводили в толуоле на мембранным осмометре фирмы «Hewlett Packard» (США); их значения вычисляли экстраполяцией приведенной величины осмотического давления к нулевой концентрации.

Фракционный состав продуктов реакции, образующихся в рассматриваемой системе при малой конверсии, приведен в табл. 1 и дополнен данными ММР на рисунке. Сумма этих результатов позволяет судить о гене-

Таблица 1

**Фракционный состав продуктов, образующихся в системе
бутадиен - стирол - ОБЛ - ТМД при суммарной конверсии мономеров 10%**
(Концентрация бутадиена и стирола $0,5 \cdot 10^{-3}$ моль/м³,
мольное отношение ТМД : ОБЛ = 0,01)

T, K	Концентрация ОБЛ, моль/м ³	Фракция	Весовая доля, %	$\bar{M}_p \cdot 10^{-1}$ *	M_w/M_n^{**}	Содержание стирола, мол. %
243	1,6	I	14	60	1,7	0
		II	71	20	1,7	5,5
		III	15	8	1,7	2,6
231	2,0	I	15	180	5,5	0
		II	73	50	5,5	11,5
		III	12	8	5,5	2,6

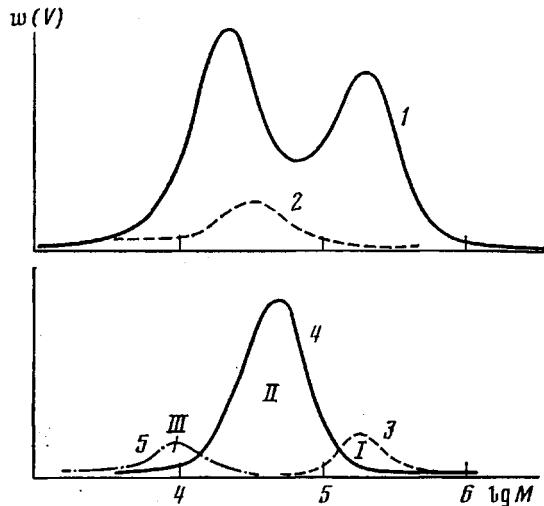
* Среднее «пиковое» значение ММ по данным ГПХ.

** Данные для нефракционированных полимеров.

зисе фракций, различающихся по составу и величинам M_p . Наибольшая ММ фракции I и отсутствие в ней стирола приводят к заключению о ее образовании за счет неассоциированных цепей полибутадиениллития (ПБЛ), свободных от ТМД. Напротив, из содержания стирола во фракции II следует, что в ее образовании участвовали комплексы ПБЛ·ТМД. Несоответствие состава этой фракции азеотропному (который достигается при соотношении ТМД : литий ~ 1 [6]) легко объяснить блочкой структурой данной фракции, обусловленной обменами (1). Ответственность за возникновение фракции III следует приписать комплексам ассоциированных форм ПБЛ с ТМД, что требует более подробного обоснования по двум причинам.

Во-первых, необходимо считаться с обменами между мономерными и ассоциированными формами ПБЛ, неполнота которых (возможная при низкой температуре и малой конверсии) также могла бы проявиться в образовании продуктов, отвечающих характеристикам фракции III. Однако в опыте по гомополимеризации бутадиена под действием ОБЛ, проведенном нами в отсутствие ТМД и стирола при -30° и конверсии 7%, был получен полимер с $M_p = 20\,000$ при $M_w/M_n = 1,2$. Следовательно, большое различие в тех же характеристиках фракций I и III обусловлено присутствием субкатализического количества ТМД и, возможно, стирола. Во-вторых, включение рассматриваемых комплексов в число действующих АЦ равносильно утверждению об их повышенной реакционной способности по сравнению с исходными ассоциатами, что кажется противоречащим выводу о противоположном действии ТМД на активность мономерных форм ли-

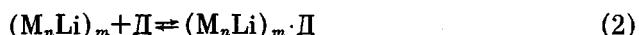
тийполидиенильных цепей. Такое сомнение нетрудно устраниТЬ при учете основной особенности обсуждаемой системы, а именно присутствия в ней лишь субкатализического количества ТМД. Это обстоятельство ограничивает состав комплексов-ассоциатов стехиометрией $(M_nLi)_m$: ТМД=1, где наиболее вероятно значение $m=4$. При этом условии в комплексах тетramerов ПБЛ бидентатным донором связано не более двух атомов лития. Конечно, в подобном неполноту закомплексованном ассоциате «свободные» от электронодонора атомы лития не являются строго фиксированными, но в каждый данный момент в таком ассоциате существуют связи



Экспериментальные хроматограммы нефракционированного образца, образовавшегося в системе бутадиен – стирол – ТМД – толуол, и продукты его фракционирования методом ГПХ: 1 – кривая, зарегистрированная рефрактометром (регистрирует только суммарную концентрацию компонентов образца), 2 – спектрофотометром (избирательно регистрирует только полистирольный компонент образца), 231 К; 3 – фракция I, 4 – фракции II, 5 – фракция III. Кривые 3–5 зафиксированы рефрактометром, $w(V)$ – функция концентрации от удерживаемого объема

$\text{C}-\text{Li}$ и $\text{C}-\text{Li}\cdot\text{Д}$. Следствием этого может быть разрыхление всей системы связей углерод – литий, повышение суммарной активности ассоциата и появление у него способности к присоединению стирола за счет связей $\text{C}-\text{Li}\cdot\text{Д}$.

Обратим внимание на существенную зависимость состава фракции II от температуры образования соответствующих полимеров при отсутствии подобного явления у фракции III. Причину этого можно видеть в значительном различии концентраций литийорганических соединений, участвующих в равновесиях (для краткости мы не включаем в рассмотрение равновесие между ассоциатами и мономерными формами ПБЛ)



Выбранное исходное отношение ТМД : Li=0,01 распространяется только на компоненты равновесия (2). Точная оценка соотношения между компонентами равновесия (3) не представляется возможной. В качестве приближенной величины для него может быть принята единица, если вместе с литературными данными о формах существования ПБЛ в углеводородной среде [8] и использованными нами экспериментальными условиями учитывать, что основная часть ТМД должна быть связана с находящимися в большом избытке ассоциатами ПБЛ. Допустимо, что вследствие этого только положение равновесия (3), концентрация каждого из

участников которого, по-видимому, лежит в области 10^{-7} – 10^{-6} моль/л, проявляет чувствительность к температуре в отмеченном интервале. С этой точки зрения, обогащение стиролом фракций II при уменьшении температуры обусловлено сдвигом равновесия (3) вправо.

Таблица 2

Микроструктура бутадиеновых участков в отдельных фракциях продуктов, образующихся в системе стирол – бутадиен (1:1) – ТМД – толуол при 231 К
(Концентрация бутадиена и стирола $0,5 \cdot 10^{-3}$ моль/м³;
мольное отношение ТМД : ОБЛ = 0,01)

Фракция	Содержание звеньев, %			Содержание стирола, %
	1,2	1,4- <i>цис</i>	1,4- <i>транс</i>	
I	40	48	12	0
II	30	30	40	11,5
III	70	12	18	2,6

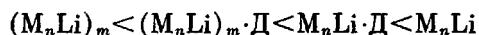
Общим следствием понижения температуры полимеризации является уменьшение числа обменов между ассоциированными и мономерными формами ПБЛ (как «свободными», так и закомплексованными), о чем свидетельствуют молекулярно-массовые характеристики отдельных фракций и степень полидисперсности нефракционированных полимеров (табл. 1).

Вывод об ответственности ассоциатов $(M_nLi)_m \cdot D$ за образование низкомолекулярной фракции хорошо согласуется с существенно повышенным содержанием в ней звеньев 1,2-полибутадиена (табл. 2). Тенденция к образованию таких звеньев отличает ассоциаты ПБЛ от соответствующих мономерных форм растущих цепей [8].

Неожиданным оказалось заметное обогащение теми же звеньями фракции I по сравнению со структурой, известной для полибутадиена, образующегося под действием литийорганических соединений в углеводородной среде при комнатной температуре (~10% 1,2-звеньев).

Более детальный анализ механизма процесса в изученной системе чрезвычайно затруднителен. Даже те данные, которые вошли в табл. 1 и рисунок, потребовали синтеза и исследования большого числа специально «номенклатурированных» реперных образцов (~20); их ГПХ-характеристики составят предмет отдельной статьи. Кроме этого, полимеризация в выбранных концентрационных и температурных условиях связана с постановкой весьма длительных экспериментов¹.

Тем не менее итог выполненной работы достаточен для формулирования следующего ряда активности литийорганических агентов, действующих в неполярной среде



Понижение активности мономерных форм растущих цепей при образовании ими комплексов с ТМД легче всего объяснить, принимая двухстадийный механизм реакции роста



Стадия (4а), которую можно рассматривать как активирующую мономер в силу перераспределения электронной плотности [9], благоприятствует протеканию стадии (4б). Присутствие электронодонора в координационной сфере противоиона понижает его акцепторную способность и тем са-

¹ Для получения полимера в этих условиях потребовалось 120 ч, поэтому мы ограничились проведением опыта при -30°.

мым ослабляет тенденцию АЦ к комплексообразованию с мономером. На возможных причинах противоположного действия ТМД на ассоциаты ПБЛ мы уже останавливались.

ЛИТЕРАТУРА

1. Davidjan A., Nikolaew N., Sgonnik V., Belenkii B., Nesterov V., Erusalimsky B. Makromolek. Chem., 1976, B. 177, № 8, S. 2469.
2. Davidjan A., Nikolaew N., Sgonnik V., Belenkii B., Nesterow V., Krasikow V., Erusalimsky B. Makromolek. Chem., 1978, B. 179, № 9, S. 2155.
3. Davidjan A., Nikolaew N., Sgonnik V., Krasikov V., Belenkii B., Erusalimsky B. Makromolek. Chem., 1981, B. 182, № 3, S. 917.
4. Erusalimsky B. Makromolek. Chem., 1981, B. 182, № 3, S. 911.
5. Erusalimsky B., Belenkii B., Davidyan A., Krasikov V., Nesterov V., Nikolaev N., Sgonnik V., Sergutin V. In: Internat. Symp. on Macromolec. Strasbourg, 1981, v. 1, p. 182.
6. Згонник В. Н., Николаев Н. И., Шадрина Е. Ю., Никонова Л. В. Высокомолек. соед. Б, 1973, т. 15, № 9, с. 684.
7. Згонник В. Н., Калниныш Р. К., Цветанов Х. Б., Николаев Н. И. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 4, с. 900.
8. Shamarin V. V., Melenevskaya E. Yu., Sgonnik V. N. Acta Polymerica, 1982, B. 33, № 3, S. 175.
9. Эйзнер Ю. Е., Ерусалимский Б. Л. Электронный аспект реакций полимеризации. Л.: Наука, 1976, с. 123.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
4.V.1982

POLYMERIZATION IN BUTADIENE - STYRENE SYSTEM UNDER THE ACTION OF ORGANOLITHIUM ACTIVE CENTRES IN THE PRESENCE OF SUB-CATALYTIC AMOUNTS OF TETRAMETHYLETHYLENE DIAMINE

*Erusalimskii B. L., Davidyan A. A., Nikolaev N. I.,
Zgonnik V. N., Belen'kii B. G., Krasikov V. D.,
Nesterov V. V., Kononenko M. L.*

Summary

The fractional composition of products of low-temperature polymerization in butadiene - styrene - oligobutadienyl lithium system in the presence of sub-catalytic amounts of tetramethylethylene diamine has been studied. The formation of complexes with diamine was shown to decrease the reactivity of monomer forms of active centres, but to activate their associates.