

**ПЕРЕДАЧА ЦЕПИ НА РАСТВОРИТЕЛЬ ПРИ АНИОННОЙ  
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА В ТОЛУОЛЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ  
ИНИЦИATOROV, СОДЕРЖАЩИХ ЩЕЛОЧНЫЕ МЕТАЛЛЫ**

Басова Р. В., Рогожкина Е. Д., Нахманович Б. И.,  
Кристальный Э. В., Изюмников А. Л., Сиднева В. В.,  
Арест-Якубович А. А.

Передачу цепи на растворитель (чаще всего толуол) широко используют в промышленном синтезе низкомолекулярных полибутадиенов методом анионной полимеризации [1, 2], тем не менее основные закономерности этого процесса изучены совершенно недостаточно. Например, зависимость интенсивности передачи цепи на толуол от природы противоиона (в гомогенных условиях) количественно изучали только в одной работе [3], однако, как показано в статьях [4, 5], обработка результатов в этой работе проведена совершенно неудовлетворительно, а отсутствие первичных данных делает невозможным ее использование.

В предыдущей статье [4] была изучена передача цепи на толуол при полимеризации бутадиена с натриевыми инициаторами. В данном сообщении излагаются результаты исследования этого процесса с органическими производными других щелочных металлов и с некоторыми системами типа алкиллитий — алкоксид щелочного металла, а также некоторые данные о химизме элементарного акта передачи цепи (металлизации толуола).

Методики очистки реагентов, проведения полимеризации и анализа ММР полимеров методом ГПХ были описаны ранее [4]. В качестве инициаторов (кроме литийалкилов) применяли  $\alpha$ -метилстирольные производные щелочных металлов (в таблицах обозначенные как RNa, RK, RCs). Методики синтеза натриевых инициаторов в углеводородной среде и в ТГФ описаны ранее [4, 6]; RK получали в бензole по методике [7], RCs в ТГФ — по известному методу [8] (в последнем случае для опытов в среде толуола ТГФ удаляли откачкой в вакууме).

Результаты исследований представлены в табл. 1, куда для удобства сопоставления включены также некоторые данные, полученные ранее с натриевым инициатором [5]. С учетом обнаруженной ранее сильной зависимости интенсивности передачи цепи от полярности среды были выбраны три характерные точки: углеводородная среда (толуол), малое (7–10) и высокое (40 об. %) содержание ТГФ. Приведенные в таблице величины отношения констант скоростей передачи и роста цепи ( $k_n/k_p$ ) рассчитывали с помощью уравнения [4, 9]

$$\bar{P}_n = \bar{P}_t / [1 - \alpha \bar{P}_t \ln \alpha],$$

где  $\bar{P}_n$  и  $\bar{P}_t$  — соответственно экспериментальное и теоретически рассчитанное значения среднечисленной степени полимеризации (при 100 %-ной конверсии мономера);  $\alpha = (k_n/k_p)([T]_0/[M]_0)$ ;  $[M]_0$  и  $[T]_0$  — соответственно начальные концентрации мономера и толуола.

Как видно из полученных данных, при полимеризации с литиевым противоионом роль процессов передачи очень мала. Некоторая тенденция к увеличению этой роли при введении ТГФ проявляется в незначительном расширении ММР, однако, и в этом случае, по-видимому,  $k_n/k_p < 10^{-5}$  (оценка с помощью соотношения [4]:  $\bar{P}_n/\bar{P}_t = [1 - \alpha \bar{P}_t \ln \alpha] / [1 + \alpha \bar{P}_t]$ ). Этот результат соответствует публикациям патентной и научно-технической литературы [1, 2], согласно которым для получения низкомолекулярных полимеров с литиевыми инициаторами требуются значительно

Таблица 1

**Характеристики ММР и константы передачи цепи на растворитель при полимеризации бутадиена в толуоле и его смесях с ТГФ при 20°**

Инициатор	ТГФ, об. %	$\bar{M}_T \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$	$\frac{k_p}{k_n} \cdot 10^3$
<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Li	—	90	89	1,06	<0,001
	30	92	88	1,3	<0,01
<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Li+— <i>трет</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ONa (1 : 1)	—	120	60	1,7	0,01
RNa	—	48	0,28	1,9	25
	7,7	46	3,1	6,8	1,1
	41	47	32	2,1	0,06
RK *	—	78	4,1	6,1	0,7
	7	68	7,9	3,5	0,28
	40	65	21	2,4	0,14
RCs	—	70	2,2	8,1	3,3
	10	59	3,1	5,0	1,1
	40	68	8	3,7	1,2
RCs+( <i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> Al (1 : 1)	—	70	12,3	3,9	0,3

\* Температура 10°.

более сильные, чем ТГФ, комплексообразователи — дитретичные амины или алкоксиды калия.

С остальными щелочными металлами передача цепи выражена в достаточно заметной степени, однако зависимость ее интенсивности от природы металла имеет сложный характер и в свою очередь существенно зависит от полярности среды. Обращает на себя внимание тот факт, что ожидаемый из общих соображений рост интенсивности передачи при введении сольватирующих агентов если и имеет место, то только с литием. Более общим явлением оказалась найденная ранее для натрия [4, 5], а теперь для калия и цезия (при общей малой чувствительности последнего к сольватационным воздействиям) несколько неожиданная тенденция к подавлению передачи по мере введения электронодонора (ТГФ).

Из приведенных данных видно, что в присутствии больших количеств электронодонора наблюдается ожидаемый из общих соображений [10] монотонный рост относительной интенсивности передачи цепи (и соответственно падение ММ полимера) с ростом ионного радиуса противоиона. Имеющиеся в литературе сведения о кинетике полимеризации бутадиена в ТГФ [11, 12] позволяют оценить абсолютные величины константы  $k_p$  в ряду щелочных металлов (табл. 2). Строго говоря, приведенные значения  $k_p$  относятся к полимеризации «в среде ТГФ», т. е. практически к содержанию ТГФ в пределах 70–80% от суммарного объема реакционной смеси. В условиях, принятых для исследования процессов передачи (40% ТГФ), скорость роста будет несколько ниже, поэтому приведенные в таблице значения  $k_p$ , по-видимому, несколько завышены, однако общий характер изменения этой величины (резкое возрастание  $k_p$  при переходе от легких металлов к более тяжелым) достаточно очевиден.

В то же время при полимеризации в углеводородной среде указанная монотонная зависимость нарушается. В этих условиях наиболее интенсивная передача цепи наблюдается с натриевым противоионом; найденное для него значение  $k_p/k_n$  оказалось на ~2 порядка выше того, которое следовало бы ожидать при «нормальном» (монотонном) ходе зависимости. Причины такого поведения натриевых активных центров пока не ясны.

Далее, как видно из последней строки табл. 1, добавление триизобу-

тилалюминия к цезиевому инициатору вызывает резкое снижение интенсивности передачи цепи. Это подтверждает непосредственное вхождение алюминия в состав растущего активного центра (подобный эффект был ранее установлен для натриевых инициаторов [6]).

Таблица 2

Оценка значений  $k_p$  для полимеризации бутадиена в электронодонорной среде (40% ТГФ) при 20°

Противо-ион	$k_p^*$ , л·моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	$k_p \cdot 10^3$ , л·моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>
Литий	1,3	<0,01
Натрий	10	0,6
Калий	120	17
Цезий	70	85

По данным [11, 12], пересчитано на 20°.

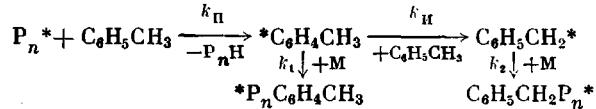
$3 \cdot 10^{-4}$  (K/Li=0,1) и  $4,5 \cdot 10^{-4}$  (K/Li=0,3). Эти значения весьма близки к полученным нами с инициатором RK (табл. 1). Таким образом, поведение этой системы в общем хорошо описывается принятыми в литературе представлениями [14, 15] о протекании обменной реакции



с определяющей ролью калиевого активного центра в последующем процессе (структура образующегося полибутадиена, согласно данным [13], соответствует структуре «калиевого» полимера). С точки зрения изложенных выше представлений следовало ожидать, что еще более эффективной добавкой при синтезе олигодиенов должны быть алcoxиды натрия. Однако, как видно из табл. 1, интенсивность передачи цепи на бутиллитии, модифицированном трет-бутилоксидом натрия, лишь ненамного выше, чем на чистом RLi, и на три порядка ниже, чем на натриевом инициаторе (близкий результат был получен ранее Кирчевской с сотр. [16]). В то же время по своей микроструктуре (40% 1,2-звеньев) полимер, образующийся в этом случае, существенно отличается от литиевого.

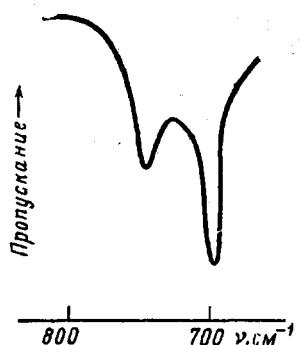
Таким образом, поведение этой системы, в отличие от предыдущей, не может быть описано простой схемой обмена (1) даже в предположении о преобладающей роли литийалкилов (вследствие сдвига обменного равновесия влево либо низкой скорости роста на натрийалкилах), а свидетельствует в пользу роста цепи на комплексных литийнатриевых активных центрах.

В ходе данной работы было также показано, что исследования процессов передачи цепи могут быть полезны не только для решения задач химии полимеров (таких как регулирование молекулярно-массовых характеристик полимеров), но и для выяснения механизма реакций металлоорганических соединений. Так, в литературе неоднократно высказывалось мнение [17, 18], что металлирование алкилароматических соединений, в том числе толуола, соединениями щелочных металлов протекает в две стадии: сначала происходит замещение водорода в ароматическом ядре, а лишь затем катион переходит в термодинамически более выгодное  $\alpha$ -положение. В применении к рассматриваемому процессу это приводит к следующей схеме:



( $P_n$  – растущая цепь, звездочкой помечены активные центры; противоположная краткости опущена), в соответствии с которой реинициирование, осуществляемое присоединением мономера к первичному продукту металлизирования (стадия  $k_1$ ), дает полимер с концевой группой «ксилольного» типа (дизамещенное бензольное ядро), а реинициирование на конечном продукте (стадия  $k_2$ ), как и в случае прямого металлизирования толуола в СН<sub>3</sub>-группу, дает полимер с однозамещенным бензольным ядром. Поскольку из общей кинетики передачи цепи на растворитель следует  $k_n < k_1$  [4, 9], а двустадийность металлизирования предполагает  $k_n > k_1$ , то должно соблюдаться условие  $k_n < k_1$  и, следовательно, полимер, образующийся при таком механизме акта передачи, должен содержать заметные количества концевых групп «ксилольного» типа.

Очевидно, что образующиеся при наиболее интенсивной передаче низкомолекулярные полимеры, в которых доля концевых групп достаточно велика для надежного анализа спектральными методами, представляют удобный объект для проверки указанных представлений. На рисунке представлен ИК-спектр полимера, полученного с натриевым инициатором в толуоле, в области 700–800 см<sup>-1</sup>, используемой для идентификации типа замещения в бензольном ядре [19, 20]. В спектре помимо обычной для ароматических соединений полосы около 700 см<sup>-1</sup> видно сильное поглощение при 745 см<sup>-1</sup>, характерное дляmonoалкилпроизводных бензола (этилбензол – 745 см<sup>-1</sup>, *n*-бутилбензол – 747 см<sup>-1</sup> [20]); полосы дизамещенных производных (*m*-замещение 770–780 см<sup>-1</sup>, *n*-замещение 810–820 см<sup>-1</sup> [20]) отсутствуют. Таким образом, можно заключить, что при металлизировании толуола аллилнатрием (растущий полибутадиенильный центр) в углеводородной среде основным путем реакции является прямое замещение  $\alpha$ -водородного атома.



## ЛИТЕРАТУРА

1. Могилевич М. М., Туров Б. С., Морозов Ю. Л., Уставщиков Б. Ф. Жидкие углеводородные каучуки. М.: Химия, 1983.
2. Luxton A. R. Rubber Chem. and Technol., 1981, v. 54, № 3, p. 596.
3. Gehrke K., Roth Ch., Hunerbein G. Plaste und Kautschuk, 1973, B. 20, № 9, S. 667.
4. Арест-Якубович А. А., Аносов В. И., Басова Р. В., Золотарев В. Л., Изюмников А. Л., Кристальный Э. В., Нахманович Б. И., Рогожкина Е. Д., Сиднева В. В. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 3, с. 636.
5. Басова Р. В., Кристальный Э. В., Изюмников А. Л., Сиднева В. В. В кн.: Анионная полимеризация: вопросы технологии, практики. М.: ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ, 1984, с. 48.
6. Арест-Якубович А. А., Аносов В. И., Басова Р. В., Золотарев В. Л., Изюмников А. Л., Кристальный Э. В., Махортов А. Н., Нахманович Б. И., Рогожкина Е. Д., Сиднева В. В., Соколова А. Д. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 11, с. 2428.
7. Басова Р. В., Гантмахер А. Р., Медведев С. С. Докл. АН СССР, 1964, т. 158, № 4, с. 876.
8. Шварц М. Анионная полимеризация. М.: Мир, 1971.
9. Nanda V. S., Jain S. C. Europ. Polymer J., 1970, v. 6, № 12, p. 1605.
10. Schlosser M. Polare Organometalle. Berlin: Springer, 1973.
11. Арест-Якубович А. А., Медведев С. С. Докл. АН СССР, 1964, т. 159, № 5, с. 1066.
12. Morton M., Bostick E. E., Livigni R. A., Fetter L. J. J. Polymer Sci., 1963, v. 1, № 5, p. 1735.
13. Самоцветов А. Р., Полуэктова Н. П., Проскурина Н. П., Коноваленко Н. А. В кн.: Теоретические вопросы анионной полимеризации. М.: ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ, 1984, с. 50.
14. Басова Р. В., Диценко З. Ф., Гантмахер А. Р., Медведев С. С. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 14, № 4, с. 272.

15. *Lochmann L., Pospisil J., Lim D.* Tetrahedron Letters, 1966, v. 7, № 2, p. 257.
16. *Самоцветов А. Р., Кирчевская И. Ю., Шалганова В. Г., Семенова Н. М., Хитров А. П., Проскуриня Н. П., Корбанова З. Н.* Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 1, с. 89.
17. *Cardona N., Figueruelo J. E.* An. quim. Real Soc. esp. fis y quim., 1972, v. 68, № 7/8, p. 967.
18. *Wardell J. L.* In: Comprehensive Organometallic Chemistry. Oxford: Pergamon Press, 1982, v. 1, p. 65.
19. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, с. 111.
20. *Varsayi G.* Assignments for Vibrational Spectra of Benzene Derivatives. Budapest: Akademiai Kiado, 1973.

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

Поступила в редакцию  
11.X.1985

УДК 541.64:539.199

## БЕЗДЕСТРУКТИВНОЕ ИСПАРЕНИЕ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИХОЛЕСТЕРИЛ- $\omega$ -МЕТАКРИЛОИЛОКСИУНДЕКАНОАТА

Григоров Л. Н., Шклярова Е. И.

Разработка методов бездеструктивного испарения труднолетучих соединений представляет значительный интерес и весьма важна для дальнейшего развития аналитической масс-спектрометрии [1]. Среди таких соединений особое место занимают макромолекулы и полимеры с  $M > (1 - 2) \cdot 10^4$ , бездеструктивное испарение которых считается сейчас принципиально невозможным [2]. По-видимому, это устоявшееся представление устарело в связи с появлением описываемого ниже метода испарения макромолекул с  $M > 10^5$ .

Все предшествовавшие попытки испарения приводили к деструкции макромолекул, так как требовалось одновременно разорвать все адсорбционные связи молекулы с поверхностью твердого тела. Однако поскольку полная энергия адсорбции макромолекулы значительно больше энергии ее отдельных внутримолекулярных связей, при сильном нагревании или бомбардировке частицами высокой энергии [3, 4] молекуле термодинамически выгоднее сначала деструктировать, а затем испаряться в виде отдельных фрагментов.

Предлагаемый метод принципиально отличается от предшествующих тем, что при сравнительно низкой температуре, гарантирующей от термодеструкции полимера, позволяет последовательно разрывать адсорбционные связи макромолекулы вплоть до момента ее испарения. Для этого поверхность надо подготовить в виде подложки из легко сублимирующего вещества и адсорбировать на нее макромолекулы в виде изолированных, практически не взаимодействующих глобул. Тогда уже при слабом нагревании в вакууме подложка начнет быстро разрушаться, что приведет к снижению энергии адсорбции за счет уменьшения площади контакта