

УДК 541(24+64):547.253.4

© 1991 г. Я. И. Эстрин, Л. Т. Касумова, В. К. Колтовор

**АНАЛИЗ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПО ТИПАМ
ФУНКЦИОНАЛЬНОСТИ И МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ
ГИДРОКСИОЛИГОБУТАДИЕНОВ ЛИТИЕВОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

Методом хроматографии в условиях, близких к критическим, изучено распределение по типам функциональности гидроксиолигобутадиенов, синтезированных с использованием инициатора, полученного взаимодействием лития с 2,4-гексадиеном. Показано, что уже на стадии синтеза инициатора в реакционной смеси наряду с целевыми дилитиевыми молекулами образуются моно- и трилитиевые соединения, вследствие чего конечные олигомеры содержат соответственно моно-, би- и трифункциональные молекулы. Среднечисленная функциональность олигомеров может достигать величины, близкой к двум, хотя доля бифункциональной фракции не превышает 60%. Обнаружено, что раствор инициатора содержит парамагнитные частицы с очень узким синглетным ЭПР-сигналом. Высказаны предположения о возможных механизмах перераспределения функциональности в растворе инициатора, включающих процессы переметаллизации и (или) реакции с участием свободнорадикальных центров.

Авторы многочисленных исследований по синтезу бифункциональных диеновых олигомеров на основе дилитиевых инициаторов ограничиваются часто качественными доказательствами бифункциональности получаемых продуктов (например, [1]), в лучшем случае приводят результаты брутто-анализа по отношению среднечисленной и эквивалентной молекулярных масс [2, 3]. Данные о распределении по типам функциональности (РТФ) известны лишь для отдельных представителей гидроксиолигодиенов [4]. Причина такого положения, на наш взгляд, в том, что до недавнего времени анализ РТФ гидроксиолигодиенов был весьма трудоемок и длителен [5, 6].

В то же время очевидно, что РТФ является совершенно необходимой характеристикой любого функционального олигомера, позволяющей оценить его с точки зрения качества и воспроизводимости [7]. При этом следует иметь в виду, что знания средней функциональности \bar{f}_n , определяемой по брутто-анализу, недостаточно по двум причинам. Во-первых, одно и то же значение \bar{f}_n может соответствовать совершенно разным продуктам с точки зрения РТФ (например, $\bar{f}_n=2$ соответствует как чистому диолу, так и эквимольной смеси моно- и триола). Во-вторых, для олигомеров с $M_n > 1000$ ошибка определения M_n составляет обычно не менее 10%, ошибка определения M_n — в лучшем случае 5%, чаще 10% и более [8]. Таким образом, отношение этих величин определяется с ошибкой не менее 15–20%, следовательно, при $\bar{f}_n=2$ можно получить значения функциональности от 1,6 до 2,4. Ясно, что величина, определяемая с такой точностью, несет очень мало информации о качестве олигомера.

Но не только для характеристики олигомеров необходимо знание РТФ. Одна из целей настоящей работы — попытаться показать, что анализ РТФ позволяет сделать определенные выводы о механизме образования олигомеров. Мы использовали методику анализа РТФ гидроксиолигобутадиенов в условиях, близких к критическим [9], модифицированную таким образом, что она обеспечивает надежное разделение бесфункцио-

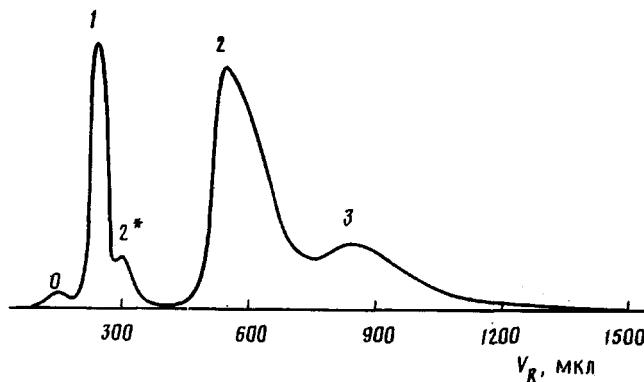


Рис. 1. РТФ-хроматограмма образца 4. Цифры около пиков соответствуют функциональности фракций. Пик 2* принадлежит разветвленной бифункциональной фракции

нальных, моно-, би- и трифункциональных макромолекул независимо от их ММ с одновременным определением ММ каждой фракции.

В качестве объекта исследования выбрали гидроксиолигобутадиены, полученные по способу, описанному в работе [10]. По этому способу в качестве инициатора используют продукт взаимодействия гексадиена-2,4 с литием. Авторы установили, что этот продукт состоит в основном из смеси димерных и тримерных дилитиевых производных. При полимеризации изопрена или бутадиена на этом инициаторе с последующим обрывом окисью этилена образуются гидроксиолигодиены с узким ММР, имеющие $\bar{f}_n = 2 \pm 0,1$ (по данным авторов) в широком интервале молекулярных масс.

Общепринято, что сопряженные диены, так же как и винилароматические соединения, реагируют с литием (и другими щелочными металлами), образуя анион-радикалы, точнее металлоорганические радикалы, которые димеризуются по радикальным центрам в диметаллорганические производные, в частности в дилитиевые [11]. Особенностью гексадиена-2,4 является неспособность к гомополимеризации, вследствие чего синтез инициатора не сопровождается сколько-нибудь заметным ростом цепи. В отличие от таких неспособных к гомополимеризации соединений, как α -метилстирол или 1,1-дифенилэтилен, которые реагируют с литием только в присутствии электронодоноров, гексадиен-2,4 аналогично другим сопряженным диенам реагирует с литием и в чисто углеводородной среде. Предполагаемый механизм синтеза инициатора не оставляет места для образования молекул, содержащих больше или меньше двух атомов лития. Поскольку макромолекулы при синтезе олигомеров образуются по механизму роста «живых» цепей, нет никаких причин для изменения их функциональности в процессе роста. Поэтому совпадение средней функциональности с ожидаемой авторы рассматривали как доказательство однородности макромолекул по функциональности.

Синтез инициатора и олигомеров проводили в цельнопаянной аппаратуре, аналогичной описанной в работе [10]. Использовали три варианта синтеза инициатора: а) в бензоле, т. е. в отсутствие электронодоноров; б) в бензоле в присутствии трет-бутилата лития (насыщенный раствор, 0,3 моль/л); в) в смеси бензола с триэтиламином (1 : 1) в соответствии с оригиналом.

Содержание OH-групп в олигомерах и микроструктуру цепи определяли ИК-спектроскопически на спектрофотометре UR-20 по методике [12]; ММ и ММР олигомеров — методом ГПХ на хроматографе «Милхром» по методике [13].

Анализ РТФ проводили на хроматографе «Милхром» со стандартной колонкой, наполненной модифицированным силикагелем Lichrospher Si-500.

Спектры ЭПР снимали на приборе «E-104» фирмы «Varian».

В табл. 1 приведены результаты анализов гидроксиолигобутадиенов, полученных как в присутствии электронодоноров, так и в чисто углеводородной среде. Из таблицы видно, что значения брутто-величины \bar{f}_n колеблются в довольно широком интервале (от 1,3 до 2,15), хотя явных причин

Таблица 1

Характеристики гидроксиолигобутадиенов

Образец, №	Способ синтеза	\bar{M}_n (ГПХ)	\bar{M}_w/\bar{M}_n (ГПХ)	Содержание ОН-групп, % (ИК-спектроскопия)	\bar{f}_n (химически)	Содержание 1,2-звеньев, %
1	б	5200	1,04	0,692	2,12	21,4
2	б	4920	1,12	0,722	2,09	38,1
3	б	3810	1,06	1,073	2,14	22,2
4	а	8250	1,09	0,350	1,70	10,5
5	в	7950	1,13	0,312	1,46	38,3
6	в	5860	1,09	0,384	1,32	39,0

Таблица 2

Распределение по типам функциональности гидроксиолигобутадиенов

Образец, №	Числовая доля и M_3 фракций							Средне-числовая функциональность
	$f=0$		$f=1$		$f=2$		$f=3$	
	доля	доля	M_3	доля	M_3	доля	M_3	
1	0,008	0,297	3090	0,522	2830	0,170	2720	1,86
2	0,006	0,333	2160	0,513	2170	0,145	2150	1,80
3	0,005	0,261	2060	0,593	1940	0,137	2000	1,86
4	0,010	0,212	6760	0,603	3700	0,173	3620	1,94
5	0,014	0,327	3480	0,603	2310	0,055	2630	1,70
6	0,059	0,384	2880	0,437	2280	0,112	2640	1,60

для такого разброса как будто нет, если не считать упомянутые выше ошибки анализа.

На рис. 1 приведена РТФ-хроматограмма одного из образцов, а в табл. 2 — результаты анализа РТФ.

Обращают на себя внимание следующие обстоятельства.

Все олигомеры содержат наряду с бифункциональными моно- и трифункциональные макромолекулы.

Мольная доля монофункциональной фракции всегда выше, чем трифункциональной.

Средняя функциональность во всех случаях <2 , но интервал разброса значительно уже, чем в табл. 1.

Функциональность образцов, полученных в присутствии триэтиламина (вариант «в»), заметно ниже, чем по вариантам «а» и «б».

M_3 фракций одного образца близки между собой, однако M_3 монофункциональной фракции как правило несколько выше, чем би- и трифункциональной фракции.

Заметим также, что малый пик в области исключенного объема, доля которого не превышает 1,5%, отнесенный нами к бесфункциональной фракции, может включать примеси неполимерной природы. Близость величин M_3 всех фракций свидетельствует о том, что РТФ олигомеров формируется преимущественно не в процессах роста цепей или создания концевых групп, а определяется функциональным составом исходного инициатора.

На наш взгляд, возможны разные пути, приводящие к появлению макромолекул инициатора с функциональностью, отличающейся от двух. Во-первых, это могут быть процессы переметаллирования, аналогичные описанным ранее для аллиллитиевых соединений [14], что должно приводить к образованию эквимольных количеств моно- и трилитиевых соединений. Превышение доли монофункциональных макромолекул над трифункциональными можно, видимо, объяснить протекающей параллельной реакцией элиминирования гидрида лития. Особенностью реакций в изучаемой системе является то, что если для не замещенных в α -положении аллиллитиевых соединений или первичных литийалканов подобные реакции имеют

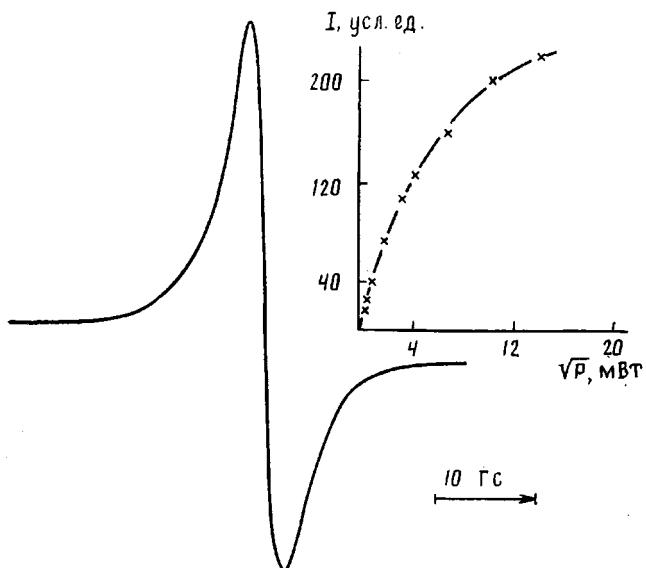


Рис. 2. Спектр ЭПР и кривая насыщения раствора инициатора в смеси бензола с триэтиламином. I — интенсивность сигнала, P — мощность микроволнового излучения

заметную скорость при довольно высоких температурах, то в случае вторичных литийалканов и особенно их смесей с аллиллитиевыми соединениями реакции переметаллирования и элиминирования LiH идут достаточно активно при умеренных температурах, т. е. 20–40° [15].

Во-вторых, не исключено участие в процессах перераспределения функциональности радикальных частиц. Наблюдения над ходом взаимодействия гексадиена-2,4 с литием в присутствии триэтиламина показали, что с самого начала реакции около частиц лития образуется зона интенсивно окрашенного раствора. При перемешивании интенсивность окраски резко падает, а раствор, отделенный от лития, быстро становится светло-желтым. Можно предположить, что интенсивная красная окраска обусловлена присутствием радикалов, которые достаточно медленно димеризуются, причем дилитийдимеры находятся в равновесии с мономерной радикальной формой. Хотя эти радикалы должны быть весьма стабильны вследствие сильной делокализации неспаренного электрона, большое время их жизни может обеспечить участие этих радикалов в процессах межмолекулярной передачи свободной валентности.

Предположение об участии радикалов в процессах, протекающих в изучаемой системе, подтверждается изучением ЭПР-спектра раствора инициатора, полученного в смеси бензола с триэтиламином. В спектре наблюдается узкий синглетный сигнал ($\Delta H_{\text{макс}}=0,8$ Гс, g -фактор 2,0021) с весьма слабой насыщаемостью (рис. 2). Концентрация парамагнитных центров составляет $\sim 10^{-7}$ моль/л. Характеристики сигнала и отсутствие сверхтонкого расщепления на атомах водорода свидетельствуют о высокой степени делокализации неспаренного электрона [16]. Если этот сигнал действительно принадлежит радикалу $\text{CH}_3\text{CHLiCH}=\text{CHCH}_3$, то можно предположить делокализацию не только по π -аллильному типу, но и по системе электронодефицитных мостиковых связей C—Li в комплексах, характерных для литийорганических соединений.

Если реакции передачи свободной валентности имеют место, возможно образование молекул разной функциональности из дилитиевых молекул. При этом передача на молекулу инициатора с последующими актами рекомбинации может приводить к моно- и трифункциональным молекулам, а передача на растворитель — только к монофункциональным. Поскольку передача на триэтиламин, по-видимому, более вероятна, чем на бензол, становится понятным понижение функциональности олигомеров в случае синтеза инициатора в присутствии триэтиламина. Нельзя исключать, что

димо, возможность протекания процессов диспропорционирования радикалов, приводящих также к образованию только монофункциональных молекул.

Независимо от механизма перераспределения функциональности участие в этих реакциях уже сформировавшихся трифункциональных молекул может приводить к образованию разветвленных бифункциональных молекул (рис. 1, пик 2').

Два возможных механизма формирования «дефектных» молекул инициатора не обязательно являются альтернативными. Во-первых, не исключена возможность параллельного протекания реакций переметаллирования и передачи свободной валентности. Во-вторых, вполне возможно, что сам процесс переметаллирования происходит через образование свободнорадикальных или близких к ним по структуре частиц.

Выяснение детального механизма этих процессов может быть предметом дальнейших исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Beinert G., Lutz P., Franta E., Rempp P. // Makromolek. Chem. 1978. V. 179. № 2. S. 551.
2. Reed S. F. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1973. V. 11. № 7. P. 1753.
3. Abadie M. J. M., Satibi L. // Europ. Polymer J. 1987. V. 23. № 6. P. 423.
4. Синтетический каучук/Под ред. Гармонова И. В. Л., 1983. 559 с.
5. Law R. D. // J. Polymer Sci. A-1. 1971. V. 9. № 3. P. 589.
6. Chang M. S., French D. M., Rodgers R. L. // J. Macromolec. Sci. Chem. 1973. V. 7. № 8. P. 1727.
7. Энтелис С. Г., Евреинов В. В., Кузнецов А. И. Реакционноспособные олигомеры. М., 1985. 304 с.
8. Schnecko H., Degler G., Dongowski H., Caspary R., Angerer G., Ng T. S. // Angew. Makromolek. Chemie. 1978. V. 10. № 7. S. 9.
9. Горшков А. В., Веренич С. С., Эстрин Я. И., Евреинов В. В., Энтелис С. Г. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 5. С. 945.
10. Morton M., Fetters L. G., Inomata J., Rubio D. C., Joung R. N. // Rubber Chem. and Technol. 1976. V. 49. № 2. P. 303.
11. Шварц М. М. Анионная полимеризация. М., 1971. 670 с.
12. Атоян Е. Г., Лодыгина В. П., Федотова Т. Н. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 8. С. 1649.
13. Эстрин Я. И. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 7. С. 1560.
14. Antkowiak T. A. // Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints. 1971. V. 12. № 2. P. 393.
15. Барзыкина Р. А., Касумова Л. Т., Лодыгина В. П., Эстрин Я. И. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 7. С. 1442.
16. Блюменфельд Л. А., Воеводский В. В., Семенов А. Г. Применение электронного парамагнитного резонанса в химии. Новосибирск, 1962. 240 с.

Отделение Института
химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
18.02.91

Ya. I. Estrin, L. T. Kasumova, V. K. Kol'tover

ANALYSIS OF THE FUNCTIONALITY TYPES DISTRIBUTION AND MECHANISM OF FORMATION OF HYDROXYOLIGOBUTADIENES BY POLYMERIZATION WITH THE LITHIUM INITIATOR

Summary

The functionality types distribution of hydroxyoligobutadienes synthesized using the initiator obtained by the interaction of lithium with 2,4-hexadiene has been studied by the chromatography method in conditions close to the critical ones. The formation of mono- and tri-lithium compounds besides di-lithium ones already on the stage of synthesis of the initiator is shown as a result oligomer products contain correspondently mono-, bi- and trifunctional molecules. The number-average functionality of oligomers is close to two, however the bifunctional fraction does not exceed 60%. The initiator solution is shown to contain the paramagnetic particles with the very narrow singlet ESR-signal. The possible mechanisms of redistribution of functionality in the initiator solution including remetalization and (or) reactions with participation of the free-radical centres are discussed.