

УДК 541.64 : 547 (538.141+253.4)

© 1991 г. Н. И. Пакуро, Е. Д. Рогожкина, Д. К. Поляков

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА
ПОД ДЕЙСТВИЕМ *n*-БУТИЛЛИТИЯ В АРОМАТИЧЕСКИХ
РАСТВОРИТЕЛЯХ КАК ПЕРВОЙ СТАДИИ
СИНТЕЗА ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ**

Методом УФ-спектроскопии исследовали кинетику полимеризации стирола и изопрена, а также передачи цепи на растворитель на различных стадиях синтеза термоэластопластов стирол – изопрен – стирол в толуоле и ксиоле под действием *n*-бутиллития (*n*-BuLi) при 20–50°. Показано, что введение второго мономера надо проводить сразу по окончании первой стадии синтеза во избежание ухудшения свойств конечного продукта из-за передачи цепи на растворитель. Получены тройные сополимеры с узким ММР, имеющие прочность на разрыв 16–19 МПа и относительное удлинение 1100–1200 %. Найдено, что константа скорости инициирования полимеризации стирола в толуоле почти вдвое выше, чем в бензоле, вследствие чего при синтезе ПС, составляющего первый блок, в отличие от процессов в бензоле и алифатических растворителях в реакцию успевает вступить весь *n*-BuLi. Это открывает возможность применения при синтезе термоэластопластов *n*-BuLi вместо *втор*-BuLi, хотя довольно широкое ММР первого блока ($M_w/M_n=1,25-1,5$) может быть причиной ухудшения свойств материала.

В настоящее время при получении термоэластопластов на основе трехблочных сополимеров стирол – диен – стирол используют циклоалифатические растворители, поскольку попытки использовать, например, толуол, более удобный технологически, приводили к ухудшению свойств материала. Так, в работе [1] было показано, что при синтезе сополимера стирол – изопрен – стирол (СИС) в толуоле под действием *n*- и *втор*-бутиллития образуются материалы с достаточной прочностью (20–30 МПа), если проводить реакцию при 20°. Однако при обычных для таких процессов температурах (50–60°) прочность материалов понижается до 4 МПа, что, по мнению авторов, связано с передачей цепи на толуол.

Ранее нами и одновременно французскими авторами [2, 3] было показано, что при выдерживании «живого» полистириллития (ПСЛ) в толуоле в УФ-спектре наблюдается уменьшение интенсивности полосы поглощения активного центра с $\lambda_{\max}=332$ нм и появление новой полосы в области 290–300 нм, характерное для бензиллития, что доказывает протекание передачи цепи на толуол. При выдерживании образцов «живого» ПСЛ при комнатной температуре в течение 3–5 сут число активных центров уменьшается на ~30 %. Представляло интерес исследовать скорость передачи цепи при 50° в условиях первой стадии возможного промышленного получения сополимера стирол – диен – стирол в ароматическом растворителе.

УФ-спектры снимали в цельнопаянных кварцевых кюветах толщиной 0,05 см. Условия проведения полимеризации и измерения УФ-спектров описаны в работе [4]. ММ и ММР определяли методом ГПХ на приборе фирмы «Уотерс».

На рис. 1 приведены УФ-спектры «живого» ПСЛ на различных стадиях выдерживания системы в *n*-ксиоле. Этот растворитель имеет высокую точку кипения, что позволяет избежать переконденсаций при работе в условиях повышенных температур. Как видно из рис. 1, прогревание при 50° в течение 1 ч не приводит к изменению УФ-спектра. Некоторое

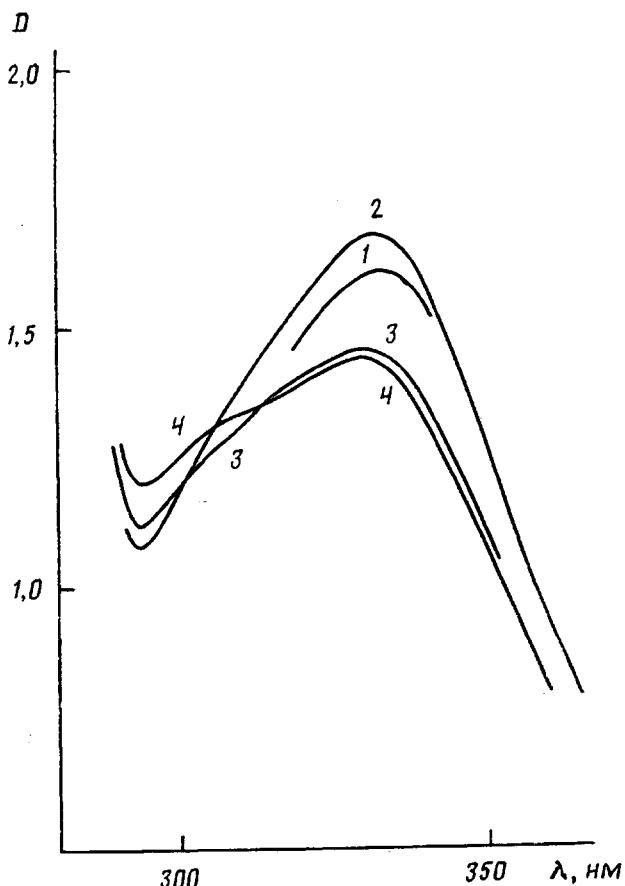


Рис. 1. Изменение УФ-спектра ПСЛ в *n*-ксилоле в зависимости от времени выдерживания системы при повышенной температуре после окончания полимеризации. Условия полимеризации приведены в таблице (опыт 6). Время выдерживания 0 (1), 1 (2, 3) и 1,7 (4). Температура выдерживания 50 (1, 2) и 60° (3, 4)

уменьшение интенсивности поглощения в области 332 нм и появление полосы в области 300–310 нм наблюдается при подъеме температуры до 60° и нагревании еще в течение 1 ч. Следует отметить, что в толуоле этот процесс пойдет медленнее, так как в его молекуле вдвое меньше метильных групп, по которым возможна передача цепи.

Методом УФ-спектроскопии исследовали кинетику полимеризации стирола и изопрена в *n*-ксилоле под действием *n*-BuLi при 50°, т. е. в условиях, моделирующих условия, применяемые в работе [1]. За концентрацией непрореагировавшего стирола следили по полосе с $\lambda_{\text{макс}} = 294$ нм в УФ-спектрах «живого» ПСЛ. По полученным данным конверсия стирола составила 91% за 21 мин и 97,5% за 30 мин, после чего была добавлена смесь стирола и изопрена состава 0,33 : 1,00 по объему. Полимеризацию изопрена продолжали 1 ч, после чего вновь появилась полоса ПСЛ, которая с учетом разбавления имела ту же интенсивность, что исходный раствор. Общая продолжительность процесса составила 2 ч. Как было показано выше, за это время передача цепи на растворитель не успевает оказать заметного влияния на процесс, тем более что в присутствии мономера эта реакция может протекать медленнее. По данным ГПХ, ММР конечного продукта весьма узкое (рис. 2). Наличие второго максимума в низкомолекулярной области, площадь которого составляет менее 2% от площади первого, вероятно, связано с незначительным обрывом на примесях при введении смеси мономеров, так как его положение совпадает с положением кривой ММР образца ПС, отобранного по окончании первой стадии процесса (рис. 2, кривая 2). \bar{M}_w/\bar{M}_n конечного про-

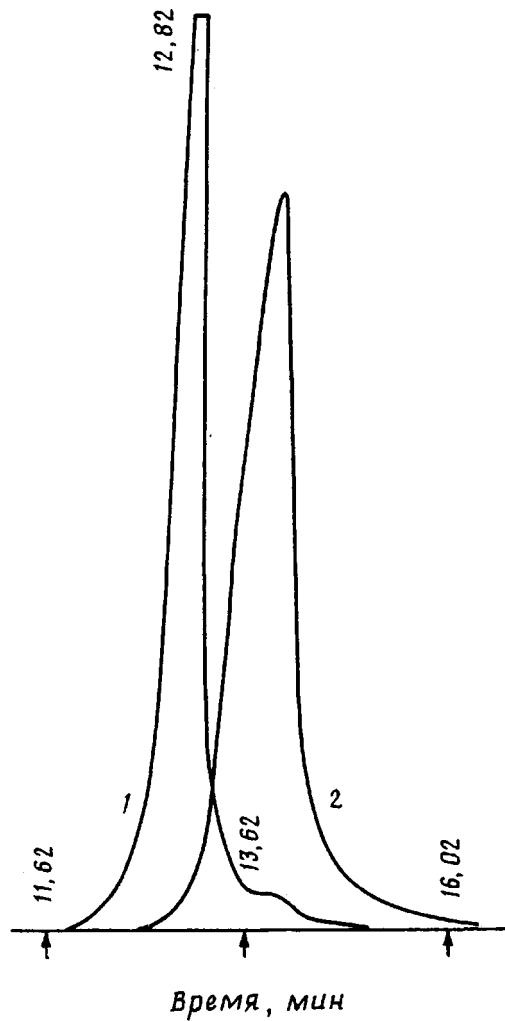


Рис. 2. Кривые ГПХ сополимера СИС (1) и полистирола, составляющего первый блок (2). Условия синтеза приведены в таблице (опыт 1)

дукта составляет 1,44, а после исключения второго пика 1,16. Аналогичные результаты получены для блок-сополимера стирол — изопрен, синтезированного при комнатной температуре (таблица). Прочность на разрыв тонкой пленки (0,05 см) полученного образца СИС составила 16–19 МПа, а относительное удлинение 1100–1200%.

В ароматических растворителях реакция инициирования полимеризации стирола под действием $n\text{-BuLi}$ протекает быстрее, чем в алифатических. Однако, по нашим данным, в бензole при соотношении [стирол] : $[Li] \leq 100$, необходимом для получения \bar{M}_n первого блока, равной 10 000, за время полимеризации стирола не достигается полного инициирования, что приведет к появлению двублочного сополимера в конечном продукте и, следовательно, к резкому ухудшению его свойств. При проведении процесса в толуоле соотношение скоростей инициирования и роста оказывается более благоприятным. Константа скорости инициирования при 26° в толуоле, измеренная по методике, описанной в работе [4], почти вдвое выше, чем в бензole ($2,4 \cdot 10^{-4} \text{ л}^{\frac{1}{2}}/\text{моль}^{\frac{1}{2}} \cdot \text{с}$), а скорость роста, по данным работы [5], несколько ниже. Действительно, при проведении процесса в толуоле рост полосы ПСЛ в УФ-спектрах полимеризующейся системы прекращается при наличии непрореагировавшего стирола, т. е. в отличие от процесса в бензole за время полимеризации в реакцию успевает вступить весь $n\text{-BuLi}$. В таблице приведены молекулярно-массовые характеристики образцов ПС, соответствующих первому блоку СИС,

**Молекулярно-массовые характеристики блок-сополимеров на основе стирола и изопрена и полистиролов, составляющих первый блок
(Инициатор n -BuLi, температура полимеризации 50 или 20° (опыты 2–8))**

№ Опыт	Растворитель	Полимер	[Li] · 10³ (по загрузке)	[Сти- рол]	\bar{M}_n		$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$
			моль/л		расчет *	ГПХ	
1	<i>n</i> -Ксиол	СИС (1 : 5, 1 : 2,2 по массе) Полистирол (первый блок)	2,47	0,371	92 500 18 100	72 800 (92 900)* ** 22 600	1,439 (1,161) ** 1,404
2	Толуол	Блок-сополимер стирол — изопрен (1 : 7,4 по массе) Полистирол (первый блок)	6,56	0,579	76 700 9 190	66 000 (91 500) ** 12 290	1,650 (1,224) ** 1,382
3	Бензол	Полистирол	3,29	0,382	13 600	14 400	1,267
4	Бензол	»	4,04	0,254	8 160	11 600	1,374
5	Толуол	»	3,82	0,321	9 500	7 870	1,474
6	Толуол	»	3,54	0,321	8 440	10 000	1,498
7	<i>n</i> -Ксиол	»	2,55	0,361	19 270	17 300	1,370
8	<i>n</i> -Ксиол	»	4,12	0,415	10 500	11 700	1,253

* При расчете использовали значения концентраций Li, определенные по УФ-спектрам, принимали $\epsilon = 13\ 500$ л/см·моль.

** В скобках даны значения за вычетом второго пика.

синтезированных в различных ароматических растворителях. \bar{M}_w/\bar{M}_n образцов лежит в пределах 1,3–1,5.

Таким образом, при синтезе термоэластопластов стирол — диен — стирол можно применять ароматические растворители, но при этом введение второго мономера надо проводить сразу по окончании первой стадии синтеза во избежание ухудшения свойств конечного продукта из-за передачи цепи на растворитель, что особенно важно для полуунпрерывных процессов. В цитированной выше работе [1] это условие, вероятно, не было выполнено. При синтезе термоэластопластов в толуоле вместо *стор*-BuLi может быть использован *n*-BuLi, хотя в этом случае довольно широкое ММР первого блока может быть причиной ухудшения свойств материала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Шаталов В. П., Юдин В. П., Самоцветов А. Р., Литвин Ю. А. // Пром-сть СК, шин и РТИ. 1971. № 7. С. 16.
- Пакуро Н. И., Рогожкина Е. Д., Поляков Д. К. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 1. С. 47.
- Wang L. S., Favier J. C., Sigwalt P. // Polymer Commun. 1989. № 8. С. 248.
- Пакуро Н. И., Китайнер А. Г., Поляков Д. К. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 12. С. 2644.
- Шварц М. // Анионная полимеризация. М., 1971. С. 488.

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

Поступила в редакцию
26.10.90

N. I. Pakuro, Ye. D. Rogozhkina, D. K. Polyakov

POLYMERIZATION OF STYRENE UNDER THE ACTION
OF *n*-BUTYLLITHIUM IN AROMATIC SOLVENTS
AS A FIRST STAGE OF SYNTHESIS
OF THERMOELASTOPLASTS

S u m m a r y

Kinetics of polymerization of styrene and isoprene and of chain transfer to a solvent has been studied by the UV-spectroscopy method on various stages of synthesis of styrene - isoprene - styrene thermoelastoplasts in toluene and xylene under the action of *n*-butyllithium (*n*-BuLi) at 20-50°. The second monomer is shown to be introduced immediately after finishing of the first stage of synthesis to avoid the aggregation of properties of the final product because of the chain transfer to a solvent. Terpolymers having the narrow MMD, tensile strength being equal to 160-190 kg/cm² and the relative elongation being equal to 1100-1200% have been obtained. The rate constant of initiation of polymerization of styrene in toluene is shown to be almost twice as large as in benzene. As a result in the course of synthesis of PS forming the first block all *n*-BuLi reacts unlike the process in benzene or in aliphatic solvents. This fact permits to use *n*-BuLi instead of *sec*-BuLi in the synthesis of thermoelastoplasts in spite of the rather wide MMD of the first block ($\bar{M}_w/\bar{M}_n=1.25-1.5$) which can make worse the properties of a material.