

УДК 541.64 : 547.538.141

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

## НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ *n*-МЕТИЛСТИРОЛА

Исследовали кинетику инициирования и роста полимеризации *n*-метилстирола под действием *n*- и *втор*-BuLi в бензоле. Показано, что наличие метильного заместителя приводит к снижению скоростей этих стадий по сравнению с полимеризацией стирола в 2–3 раза. Обнаружено смещение полосы поглощения в УФ-спектрах живого полимера с 330 до 340 нм и увеличение ее интенсивности в процессе полимеризации под действием *втор*-BuLi. Показана обратимость смещения полосы при введении новой порции мономера. Предполагается, что указанные явления связаны с образованием комплексов активного центра с мономером. При выдерживании «живого» полимера в течение длительного времени наблюдается уменьшение интенсивности полосы 340 нм и появление поглощения в области 300 нм, что, вероятно, связано с передачей цепи на метильные группы полимеров. Показано, что *n*-метилстирол активно полимеризуется на натриевом зеркале. При этом в отличие от систем с литиевым противоионом длительное выдерживание на зеркале приводит к уменьшению интенсивности полосы поли-*n*-метилстирилнатрия с  $\lambda_{\text{макс}}=340$  нм и появлению поглощения в области 530 нм аналогично изомеризации полистирилнатрия.

В настоящее время анионной полимеризации алкилстиролов посвящено немного работ [1–3], однако выявлены ее некоторые особенности. Показано, что при взаимодействии *n*-метилстирола (ПМС) в ТГФ с соединениями со связью N–Li протекает замещение водорода метильной группы на литий, а не инициирование полимеризации [2]. В работе [3] исследовали влияние заместителя на скорости сополимеризации производных стирола под действием натриевых инициаторов в ТГФ в условиях преобладания свободных ионов. Представляло интерес исследовать реакции инициирования, роста и переноса активных центров при полимеризации ПМС под действием соединений щелочных металлов в сравнении с полимеризацией стирола в углеводородной среде, где преобладают ионные пары.

ПМС и стирол квалификации ч. сушили СаН<sub>2</sub>, натриевым зеркалом и *n*-BuLi. Растворители очищали по обычным методикам с последующей осушкой *n*-BuLi. Полимеризацию проводили в цельнопаянных кварцевых кюветах по методике, описанной в работе [4], или в дилатометрах. УФ-спектры снимали на приборе фирмы «Шимадзу», модель 360. ММР полимеров измеряли на приборе фирмы «Уотерс».

Кинетику инициирования полимеризации ПМС под действием *n*-BuLi исследовали методом УФ-спектроскопии в бензоле. Было отмечено, что наряду с общим увеличением оптической плотности вследствие инициирования происходит смещение полосы поглощения «живого» поли-*n*-метилстирола (ППМС) с 330 до 340 нм и резкое увеличение интенсивности полосы в конце реакции. Для исключения изменения полосы, связанного с инициированием, эту реакцию проводили под действием *втор*-BuLi, когда, как и в случае стирола, инициирование проходит очень быстро, а затем следили за изменением УФ-спектра «живого» ППМСLi в процессе полимеризации. В начале реакции также наблюдалось смещение максимума полосы поглощения с 330 до 340 нм, сопровождаемое слабым уменьшением ее интенсивности (рис. 1), после чего наступала вторая стадия, когда положение максимума уже не менялось, а интенсивность вновь об-

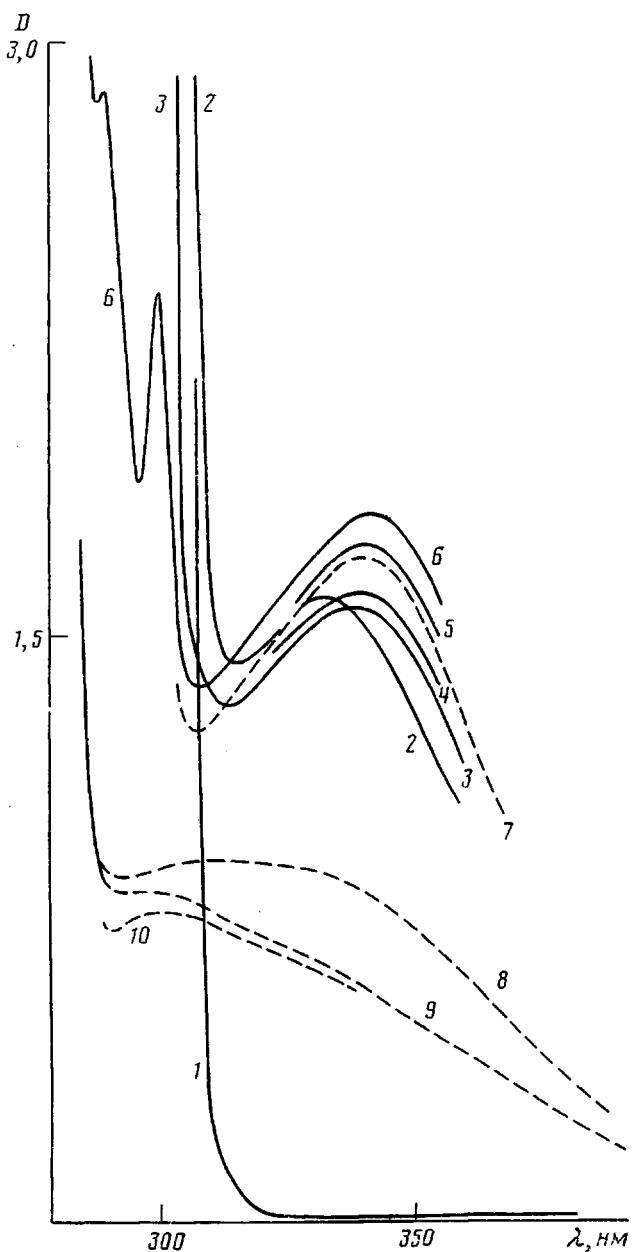


Рис. 1. Изменение УФ-спектра ППМCLи в процессе полимеризации ПМС под действием *втор*-BuLi в бензole при 26° (1–6) и длительном выдерживании «живого» ППМCLи при комнатной температуре (7–10). Концентрация *втор*-BuLi 0 (1); 2,69 (2–6) и 3,40 моль/л (7–10). Концентрация ПМС 0,975 (1–6) и 0,651 моль/л (7–10). Время полимеризации 0 (1); 1,7 (2); 50 (3); 60 (4); 150 (5) и 265 мин (6). Время выдерживания 7 (7); 27 (8) и 47 сут (9, 10). 1 – УФ-спектр раствора ПМС в бензоле; 10 – кривая 9 за вычетом поглощения ППМС. Толщина кюветы 0,044 см

разовавшейся полосы увеличивалась до конца полимеризации (рис. 2), при этом увеличение было тем больше, чем большее начальная концентрация мономера. При высоких концентрациях мономера (3 моль/л) возрастание интенсивности полосы наблюдалось с самого начала реакции, а смещение полосы прекращалось через ~20 мин. Оказалось, что при полимеризации стирола под действием *втор*-BuLi в аналогичных условиях наблюдается увеличение интенсивности поглощения PCLi на 3–12%, но смещение полосы едва заметно (1–2 нм). Указанные явления, возможно, связаны со способностью активного центра образовывать комплексы с мо-

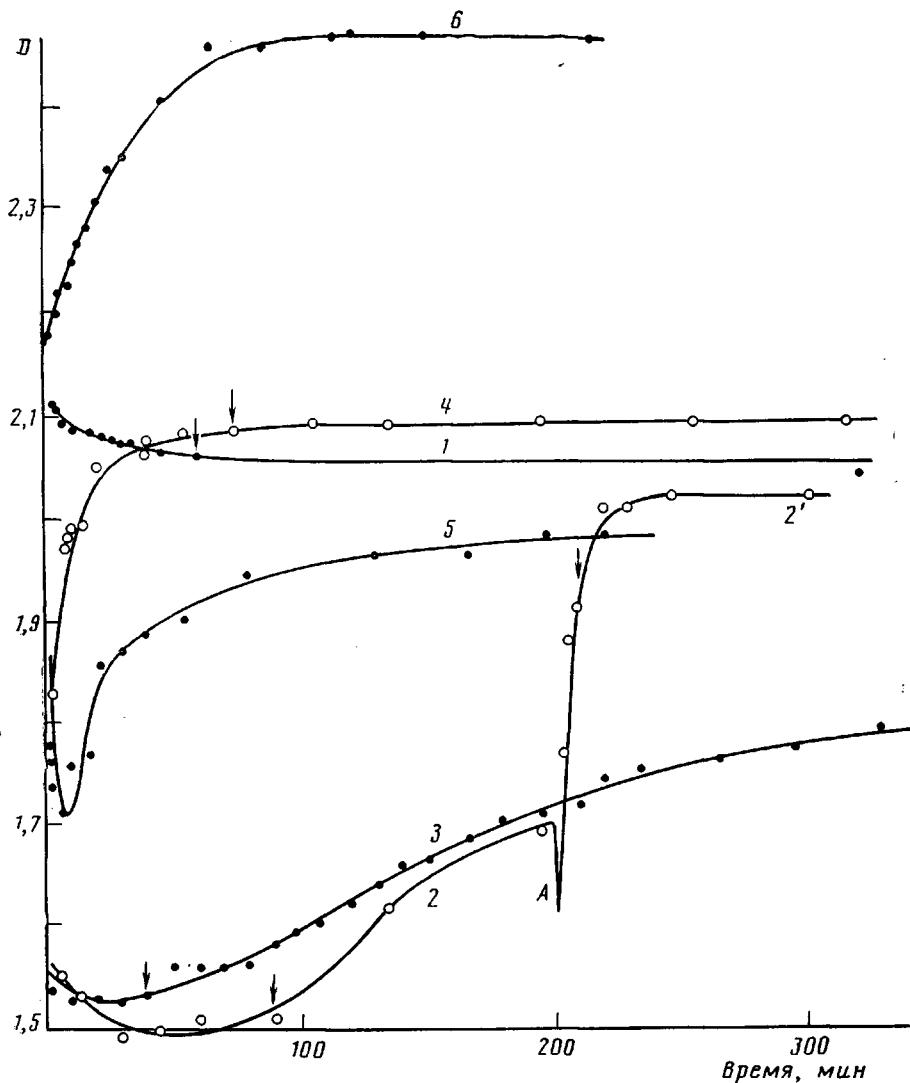


Рис. 2. Изменение оптической плотности в максимумах поглощения в УФ-спектрах растворов ППМСLi (1–4) и ПСLi (5, 6) в процессе полимеризации соответствующих мономеров под действием *втор*-BuLi в бензоле при 26°. Концентрация RLi, рассчитанная по максимальному значению оптической плотности ( $\epsilon = 13\ 500$  л/моль·см): 3,60 (1); 2,81 (2); 3,01 (3); 3,57 (4); 3,30 (5) и 4,13 ммоль/л (6). Концентрация ПМС: 0,30 (1); 0,843 (2); 1,72 (2'); 1,04 (3) и 3,09 моль/л (4). В точке А добавлена новая порция ПМС. Концентрация стирола 0,99 (5) и 3,23 моль/л (6). Стрелкой указано время прекращения смещения  $\lambda_{\max}$

номером. В таком случае в ходе процесса мы наблюдаем исчезновение комплекса по мере исчерпания мономера. Об этом же свидетельствует обратимость этого явления. При добавлении новой порции ПМС после окончания реакции происходит резкое обратное смещение полосы до 330 нм с последующим ее возвратом до 340 нм и возрастанием интенсивности (рис. 2, кривая 2).

Интересно отметить, что образование таких комплексов не сказывается на скорости роста. Кинетические кривые в полулогарифмических координатах представляют собой прямые линии, что свидетельствует о первом порядке реакции по мономеру в течение всего процесса. Найденная константа роста при 26° составляет  $(3,58 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$  л<sup>1/2</sup>/моль<sup>1/2</sup>·с, что в 3 раза ниже известной из литературы величины для стирола [5]. Таким образом, оценочное соотношение, полученное в работе [1] по выходу полимера за определенное время, согласно которому скорости роста для этих мономеров различаются в 50 раз, оказывается завышено-

**Молекулярно-массовые характеристики полимеров, полученных при полимеризации ПМС и стирола на натриевом зеркале**

Образец, №	Растворитель	Концентрация мономе-ра, моль/л	$\bar{M}_n$	$M_1^*$	$M_2^*$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	$[RNa] \cdot 10^4$ , моль/л
<b>Поли-<i>n</i>-метилстирол</b>							
1	—		104 400	104 000	41 000	5,298	
2	Бензол	1,78	126 400	148 000	51 000	3,910	
3	Бензол	0,927	132 000	238 000	47 700	5,548	0,99
4	Бензол	0,477	90 660	147 000	19 300	3,813	0,20
5	Толуол	1,71	29 770			3,303	
<b>Стирол</b>							
6	Бензол	1,76	165 000			5,200	
7	Бензол	0,319	163 000			3,010	
8	Толуол	0,559	31 700			5,595	
9	<i>n</i> -Ксилол	0,431	69 200			6,060	

\* ММ максимумов пиков на кривых ГПХ.

ным. Константа инициирования ПМС при полимеризации его под действием  $n$ -BuLi, определенная по методике, описанной в работе [4], составляет  $(0,49 \pm 0,06) \cdot 10^{-4}$  л<sup>1/2</sup>/моль<sup>1/2</sup>·с, что вдвое ниже, чем для стирола.

При выдерживании «живого» ППМСLi в течение нескольких недель при комнатной температуре наблюдается уменьшение интенсивности основного пика с  $\lambda_{\max} = 340$  нм и появление поглощения в области 300–310 нм (рис. 1), что, вероятно, связано с передачей цепи на метильные группы полимера. Аналогичные изменения спектра наблюдали в работах [6–8] при выдерживании «живого» ПСLi в толуоле и ксилоле вследствие передачи цепи на  $\text{CH}_3$ -группы растворителя.

Можно ожидать, что при замене литиевого противонна на натриевый явления, связанные с передачей цепи, будут выражены ярче. Как и стирол, чистый ПМС легко полимеризуется на натриевом зеркале как в массе, так и в различных растворителях с образованием полимеров, имеющих широкое ММР (таблица). Молекулярные массы ППМС и ПС, полученных в толуоле и ксилоле, существенно ниже, чем полученных в бензole, что, вероятно, связано с передачей цепи на  $\text{CH}_3$ -группы растворителя.

Таким же образом может протекать передача цепи на  $\text{CH}_3$ -группы мономера и полимера. Длительное выдерживание дезактивированного, пересаженного и высущенного под вакуумом ППМС на натриевом зеркале при комнатной температуре приводит к образованию Na-органического соединения с концентрацией  $\sim 10^{-4}$  моль/л, имеющего полосу поглощения в УФ-спектре с  $\lambda_{\max} = 325$  нм (рис. 3), что, вероятно, обусловлено замещением атома водорода метильной группы полимера на натрий. В таком случае можно ожидать появления этой полосы в УФ-спектре полимеризующейся системы на натриевом зеркале после выдерживания ее в течение времени, сравнимого со временем полимеризации, как это наблюдалось в работах [6, 7] при полимеризации стирола в толуоле под действием литиевых инициаторов. Мы не наблюдаем появления полосы 325 нм при выдерживании системы в течение нескольких суток, хотя полимеризация заканчивается за 1 ч, как это видно по времени исчезновения полосы 298 нм, относящейся к ПМС (рис. 3). При этом наблюдается сдвиг полосы поглощения «живого» ППМС, а с 340 до 350 нм – и уменьшение ее интенсивности вплоть до полного исчезновения, сопровождаемое появлением широкой полосы в области 530 нм (рис. 3) аналогично процессу изомеризации ПСNa ( $\lambda_{\max} = 332$  нм), описанному в работе [9].

На рис. 4 приведены кривые ГПХ полученных полимеров. ММР полимеров очень широкое,  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 3–6$  (таблица). Полимеры, полученные в толуоле и ксилоле, имеют на кривых ГПХ один широкий макси-

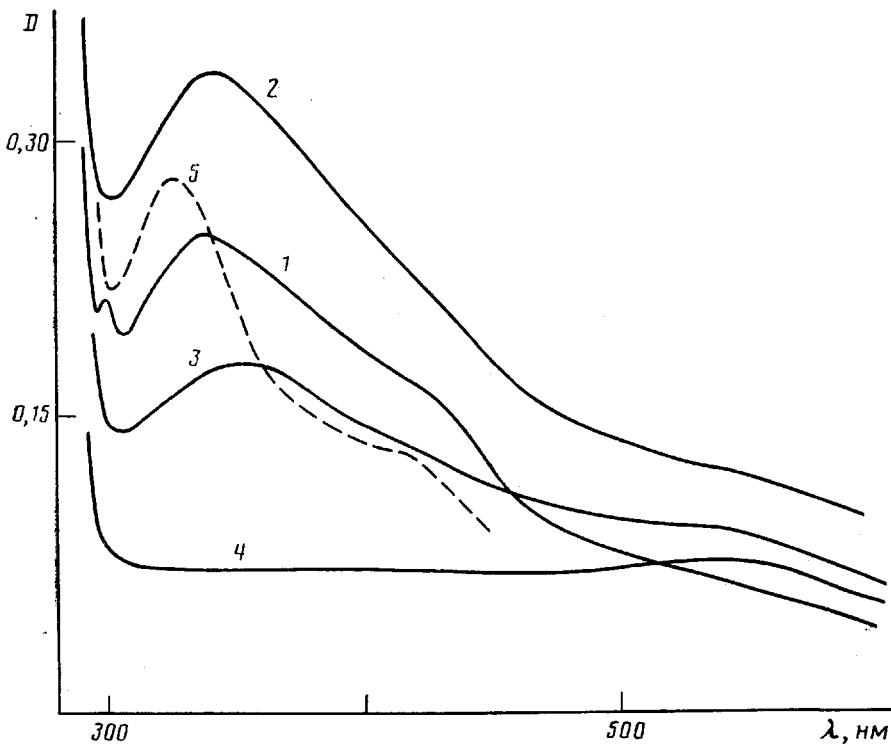


Рис. 3. Изменение УФ-спектра ППМСНа в процессе полимеризации ПМС в бензоле на натриевом зеркале при комнатной температуре (1–4) и УФ-спектр раствора дезактивированного ППМС в бензоле после длительного выдерживания на натриевом зеркале (5). Концентрация ПМС 0,642 моль/л (1–4). Концентрация ППМС с  $M_n = 15\ 500$  0,017 г/мл (5). Время реакции 0,67 (1) и 1,08 ч (2); 12 (3), 20 (4) и 28 сут (5)

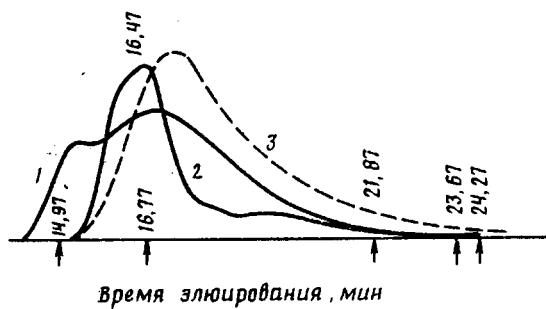


Рис. 4. Кривые ГПХ полимеров, полученных при полимеризации ПМС (1) и стирола (2, 3) на натриевом зеркале в бензоле (1, 2) и толуоле (3). Концентрация мономера 0,927 (1); 0,319 (2) и 0,559 моль/л (3)

мум, а ММР ППМС, полученных в бензоле, бимодально. Возможно, это связано с образованием в системе активных центров разной природы или передачей цепи на мономер.

Таким образом, в случае натриевого противоиона в отличие от литиевого, мы не наблюдаем передачи цепи на метильную группу полимера. В случае литиевого противоиона скорость инициирования и роста ПМС ниже, чем стирола, что находится в соответствии с отрицательным значением  $\sigma^0$  по Тафту для группы  $n\text{-CH}_3$  — в уравнении Гамметта. Полученное соотношение скоростей роста мономеров близко к величине, полученной в работе [3], где полимеризацию проводили под действием натриевого инициатора в ТГФ (при переходе от стирола к ПМС наблюдалось снижение скоростей в 5 раз), т. е. влияние заместителя на активность мономера оказывается одинаковым в случае ионных пар и свободных ионов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Burfield D. R., Jumangat Khatijah // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1988. В. 9. № 2. С. 63.
2. Nagasaki Y., Tsuruta T. // Makromolek. Chem. 1986. В. 187. № 7. С. 1583.
3. Shima M., Bhattacharyya D. N., Smid J., Szwarc M. // J. Amer. Chem. Soc. 1963. V. 85. № 9. Р. 1306.
4. Пакуро Н. И., Китайнер А. Г., Поляков Д. К. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 12. С. 2644.
5. Worsfold D. J., Bywater S. // Canad. J. Chem. 1960. V. 38. № 10. Р. 1891.
6. Wang L. S., Favier J. C., Sigwalt P. // Polymer Commun. 1989. V. 30. № 8. Р. 248.
7. Пакуро Н. И., Рогожкина Е. Д., Поляков Д. К. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 1. С. 47.
8. Пакуро Н. И., Рогожкина Е. Д., Поляков Д. К. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 7. С. 1391.
9. Spach G., Levy M., Szwarc M. // J. Chem. Soc. 1962. Р. 355.

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

Поступила в редакцию  
01.10.90

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

### SOME FEATURES OF ANIONIC POLYMERIZATION OF *p*-METHYLSTYRENE

#### Summary

Kinetics of initiation and growth in polymerization of *p*-methylstyrene under the action of *n*- and *sec*-BuLi in benzene has been studied. The presence of the methyl substituent is shown to result in the 2-3-fold decrease of the rate of these stages comparing with polymerization of styrene. The displacement of the absorption band in UV-spectra of the «living» polymer from 330 to 340 nm and increase of its intensity in the course of polymerization under the action of *sec*-BuLi are observed. The reversibility of the band displacement after introducing of the new portion of a monomer is shown. These phenomena are assumed to be related with the formation of complexes of the active centre with a monomer. After exposition of the «living» polymer during long time the decrease of the intensity of the 340 nm band and appearance of the 300 nm absorption band are observed apparently as a result of the chain transfer to methyl groups of a polymer. The active polymerization of *p*-methylstyrene on the sodium mirror is shown. Unlike the systems with lithium counterion the long exposition on the mirror results in the decrease of the intensity of the poly-*p*-methylstyryl sodium with  $\lambda_{\text{max}}=340$  nm and in the appearance of the 530 nm absorption band alike the isomerization of polystyryl sodium.