

УДК 541.64 : 546.31

© 1991 г. Е. В. Новикова, Д. К. Поляков, В. В. Троицкий

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МАЛЫХ ЧАСТИЦ  
ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ С  $\alpha$ -МЕТИЛСТИРОЛОМ  
В НЕПОЛЯРНЫХ СРЕДАХ**

Исследована реакция  $\alpha$ -метилстирола с литием, натрием и их смесями в углеводородной среде при концентрации мономера ниже равновесной. Показано, что одновременно протекают по крайней мере два процесса: диспергирование металлов и полимеризация  $\alpha$ -метилстирола на поверхности образующихся металлических частиц. Изучены кинетика полимеризации и молекулярно-массовое распределение полученных полимеров. Показано, что молекулярная масса полимера определяется природой и числом биметаллических активных центров.

Несмотря на то что щелочные металлы были одними из первых инициаторов полимеризации различных мономеров, механизм инициирования с их участием изучен сравнительно мало. Пионерскими работами в этом направлении были исследования С. С. Медведева по газофазной полимеризации бутадиена на зеркале натрия. Впервые была продемонстрирована «живучесть» такого катализатора и выведено кинетическое уравнение процесса [1]. Позднее была обнаружена уникальная способность лития избирательно ориентировать полимеризующийся изопрен преимущественно в 1,4-*cis*-положение [2].

В последнее время наметилась тенденция к совместному использованию лития и натрия в каталитических системах в виде сплавов или биметаллов, так как обнаружено, что литий способен контролировать рост цепей, при этом натрий существенно активирует инициирование [3, 4].

Механизм инициирования с участием щелочных металлов наиболее разработан в работах Шварца и сотрудников на примере  $\alpha$ -метилстирола ( $\alpha$ -МС), имеющего высокую равновесную концентрацию и позволяющее поэтому исключить стадию роста цепи [5, 6]. При этом постулировано, что реакция инициирования протекает через образование ион-радикала мономера, однако исследования проведены в системах, содержащих электронодонор, активирующий процесс, но одновременно не позволяющий наблюдать его начальную фазу. Чтобы сохранить достаточно высокую скорость инициирования и вместе с тем исключить сольватационные эффекты из рассмотрения, для исследования нами выбрана реакция, проводимая в углеводородной среде путем взаимодействия  $\alpha$ -МС (при концентрации его ниже равновесной), с литий-натриевым биметаллом, показывающим более высокую активность, чем индивидуальные компоненты. Тем самым мы надеялись исследовать природу и поведение биметаллического активного центра в условиях стадии инициирования, а также продукты, образующиеся в отсутствие электронодонора.

В качестве основных методов исследования выбраны дилатометрия для контроля кинетики процесса (так как изменение объема при образовании дисперсных систем весьма вероятно) и ЭПР, позволяющий не только фиксировать промежуточные продукты, содержащие неспаренные электроны, но и сделать выводы об их строении.

Реакцию проводили в вакуумных условиях, в гептане, в течение 100–200 ч взаимодействием литий-натриевых биметаллических смесей с  $\alpha$ -МС при его концентрации, близкой к равновесной (0,7–0,9 моль/л), при температуре 20–30°,

интенсивном перемешивании и деформирующем воздействии на металл с помощью кусочков магнитной проволоки, запаянных в стекло. Биметаллы варьируемого состава получали чередованием совместного измельчения и прессования компонентов (не менее 10 раз) так, что взаимопроникающие слои лития и натрия были связаны между собой прочными адгезионными связями. Исходное соотношение биметалла и мономера во всех опытах примерно 1 : (1,0–1,5). Продукты взаимодействия (порошки черного цвета) дозировали в вакууме по стеклянным шарикам и капиллярам для ЭПР. Кинетику реакции  $\alpha$ -МС со щелочными металлами изучали дилатометрическим методом в реакторе с непрерывным перемешиванием при температуре 25°.

Спектры ЭПР записывали в виде первой производной сигнала поглощения на спектрометре X-диапазона «B-ER-420 Bruker Physics». Для определения количества спинов в образце использовали стандарт дифенилпикрилгидразила с содержанием  $5 \cdot 10^{17}$  спинов. Точность определения количества парамагнитных центров в исследуемых образцах была не ниже 30%. По окончании реакции дисперсные продукты отделяли от непроеагированного металла, затем выделяли органическую часть, разлагая и отмывая ее дистиллированной водой, далее продукты высушивали и органическую часть окончательно отделяли от щелочи, экстрагируя ее ТГФ. Конверсию металла рассчитывали по щелочности конечных продуктов, конверсию  $\alpha$ -МС – по соотношению начальной и конечной концентрации  $\alpha$ -МС (концентрацию непроеагированного  $\alpha$ -МС определяли хроматографически). Соотношение лития и натрия в щелочи контролировали методом атомно-адсорбционного анализа. Выделенные продукты изучали методом жидкостной гель-проникающей хроматографии на приборе фирмы «Waters» с набором ультрастирагелевых колонок (линейная и 500 Å), элюентом служил ТГФ, скорость элюирования 1 мл/мин; для калибровки использовали стандарты ПС, при расчете ММ из калибровочных зависимостей исследуемых образцов учитывали разницу ММ мономерных звеньев  $\alpha$ -МС и стирола. Изучены ЯМР  $^1\text{H}$ -спектры выделенных продуктов в  $\text{CDCl}_3$ , хим. сдвиги указаны по отношению к тетраметилсилану (TMS).

Как уже отмечали ранее [7], механическое воздействие на литий в присутствии изопрена ведет к его диспергированию и активирует начало полимеризации. Ождалось, что при использовании  $\alpha$ -МС полимеризацию можно было бы подавить, скомпенсировав малую активность мономера в инициировании применением литий-натриевых биметаллических смесей. Действительно, как оказалось, в присутствии  $\alpha$ -МС наблюдается достаточно интенсивное диспергирование индивидуальных металлов, существенно ускоряющееся при совместном их использовании. В табл. 1 представлены конечные характеристики продуктов взаимодействия  $\alpha$ -МС с биметаллическими литий-натриевыми смесями; содержание натрия в смеси варьируется от 0 до 100%.

Из табл. 1 видно, что при взаимодействии  $\alpha$ -МС с литием конверсия мономера и металла мала и составляет 27 и 7% соответственно (табл. 1, опыт 1). По мере увеличения содержания натрия конверсия  $\alpha$ -МС возрастает и достигает максимума в случае 100%-ного натрия (табл. 1, опыт 8). Следует отметить, что конверсия металла является мерой его диспергируемости и, по-видимому, слабо зависит от начальной концентрации  $\alpha$ -МС. Весьма существен тот факт, что соотношение металлических компонент в дисперсных продуктах и исходном биметалле практически совпадает во всем диапазоне составов (данные атомно-адсорбционного анализа). Это свидетельствует о том, что хотя диспергируемость отдельных металлов весьма различается, совместное их применение не ведет к преимущественному отбору одного из них. Наличие в системе по окончании процесса дисперсного металла, а также отличная от нуля конверсия  $\alpha$ -МС однозначно указывают на то, что протекает взаимодействие мономера с металлами, а его продукты стабилизируют возникающую металлическую дисперсию. Выяснение характера этого взаимодействия, его направленности и глубины анализировано нами кинетически и по конечным продуктам.

Известно, что при диспергировании металлов наблюдается заметное изменение их удельных объемов, следовательно, кинетику процесса можно наблюдать дилатометрически [8]. Несомненно, что свой вклад должен внести и  $\alpha$ -МС, тем больший, чем плотнее будут упакованы его молекулы на поверхности металла. Используя дилатометрию, мы надеялись сделать определенные выводы о характере изучаемой реакции (вкладе физической адсорбции, химическом взаимодействии с образованием индивидуальных или олигомерных продуктов).

Таблица 1

**Характеристики продуктов реакции  $\alpha$ -метилстирола с литий-натриевыми биметаллами варьируемого состава**  
 (Среда — гептан,  $25^\circ$ )

Опыт, №*	Содержание Na в смеси, ат.%		[M] <sub>0</sub> , моль/л	Конверсия, %		$M \cdot 10^{-3}$						Содержание фракции II, %	$\Delta V$ , см <sup>3</sup> /моль	$k \cdot 10^4$ , с <sup>-1</sup>					
						фракция I			фракция II										
	начальное	конечное		$\alpha$ -МС	металла	$M_n$	$M_w$	$M_w/M_n$	$M_n$	$M_w$	$M_w/M_n$								
1	0	0	0,58	27	7	0,369	0,573	1,55	6,35	15,01	2,36	20							
2	13,2	21,5	0,73	53	64	0,425	0,452	1,06	9,48	22,57	2,38	42	21,5	1,0					
3	23,8	—	0,92	60	47	—	—	—	—	—	—	—	21,5	0,9					
4	23,1	55,0	0,77	25	8	0,451	0,687	1,52	6,22	9,00	1,45	14	—	—					
5	47,6	47,6	0,66	23	7	0,389	0,525	1,35	7,42	22,16	2,98	41	—	—					
6	48,2	—	0,98	80	78	—	—	—	—	—	—	—	20,1	0,8					
7	62,0	62,0	0,78	86	96	0,244	0,299	1,23	149,10	209,20	1,40	3	18,9	0,9					
8	100,0	100,0	0,96	100	100	0,324	0,355	1,03	—	—	—	—	19,6	0,4					

\* За исключением опытов 4 и 5, все данные приведены для опытов, в которых окончание реакции контролировали по прекращению изменения объема.

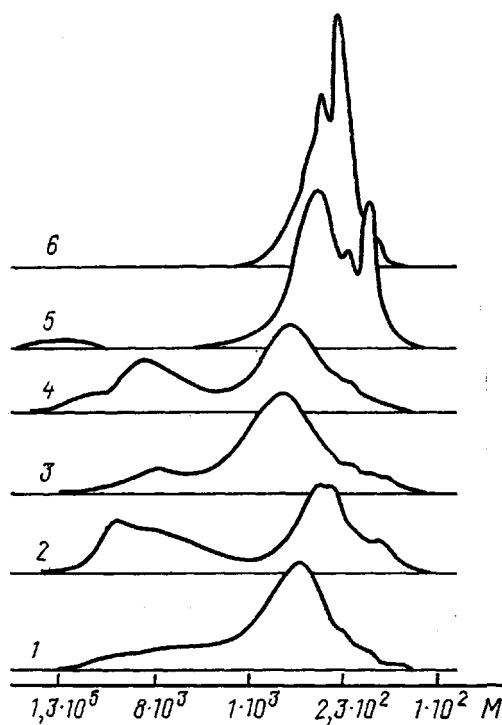


Рис. 1. Гель-хроматограммы продуктов взаимодействия  $\alpha$ -МС с биметаллами различного состава. Содержание натрия 0 (1); 13,2 (2); 23,1 (3); 47,6 (4); 62,0 (5) и 100 ат.% (6)

Установлено, что реакция протекает с существенным уменьшением объема, слабо зависящим от состава биметаллов, причем наблюдаемое сжатие весьма близко по значению к тому, которое наблюдается при полимеризации  $\alpha$ -МС ( $18 \text{ см}^3/\text{моль}$ ) [9]. Соответствующие данные приведены в табл. 1, из которой видно, что уменьшение объема составляет  $21,5 \text{ см}^3$  на 1 моль прореагированного  $\alpha$ -МС. При высоких содержаниях натрия в биметаллической смеси (62 и 100 %)  $\Delta V$  уменьшается до  $18,9 \text{ см}^3/\text{моль}$ . Большая величина сжатия и слабая зависимость его от состава биметаллов дает основание считать, что основной вклад в изменение объема вносит превращение  $\alpha$ -МС.

Учитывая равновесный характер полимеризации этого мономера, и имеющиеся экспериментальные данные по ее протеканию в присутствии электронодонора, наиболее вероятными ее продуктами следовало ожидать олигомеры (димеры, тримеры)  $\alpha$ -МС. Действительно, как следует из гель-хроматографического анализа (рис. 1), олигомеры обнаружены в продуктах реакции, однако имеется и существенная доля высокомолекулярных полимеров. Из рассмотрения серии представленных хроматограмм видно, что для всех образцов, кроме 100 %-ного натрия, ММР бимодально. Соотношение фракций (высокомолекулярной – II и низкомолекулярной – I) приведено в табл. 1. Фракция I представляет собой в основном тримеры и тетрамеры. Значения молекулярных масс фракции I почти не изменяются в зависимости от состава биметалла. Фракция II – полимер со среднечисленной молекулярной массой около  $7 \cdot 10^3$  и широким ММР, изменяющимся в пределах 1,4–2,9. Из общего ряда выделяется опять 7 (62 ат. % Na), для которого  $M_n = 14,9 \cdot 10^4$ . Содержание высокомолекулярной фракции в образцах зависит от состава биметаллической смеси. Так, в интервале 13–47 % Na оно равно 40 % и при увеличении содержания натрия до 62 % содержание фракции II уменьшается до 3 % (табл. 1). В продуктах взаимодействия натрия с  $\alpha$ -МС высокомолекулярная фракция отсутствует.

Весьма интересной, по нашему мнению, должна быть и кинетика полимеризации (олигомеризации)  $\alpha$ -МС в адсорбированном состоянии.

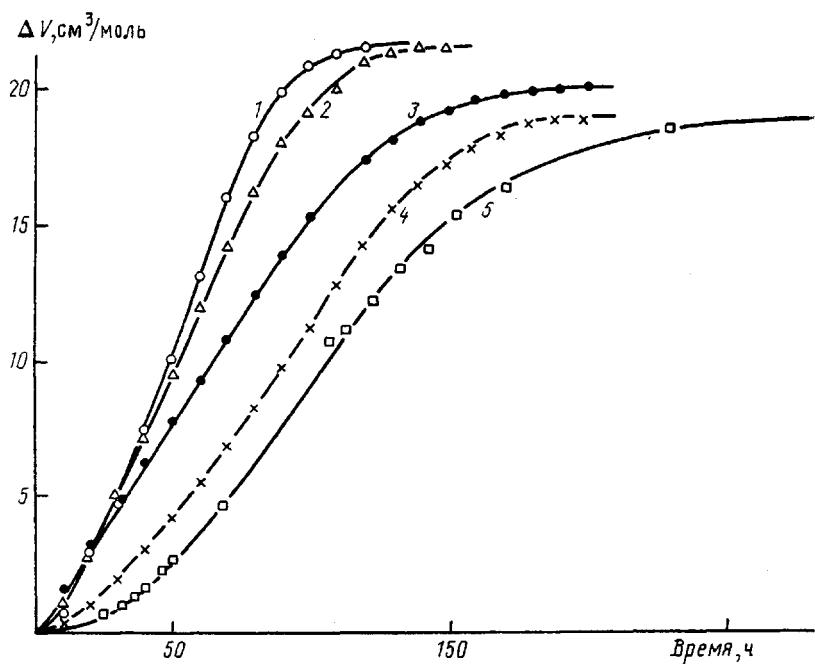


Рис. 2. Кинетика взаимодействия  $\alpha$ -МС с биметаллами варьируемого состава. Уменьшение объема реагирующей системы рассчитано на 1 моль  $\alpha$ -МС, вступившего в реакцию. Содержание натрия, ат.-%: 13,2 (1); 23,8 (2); 48,2 (3); 62,0 (4) и 100 ат.% (5)

Исследований подобного рода в литературе нет. На рис. 2 представлены соответствующие кинетические кривые, а в табл. 1 — кажущиеся константы скорости, рассчитанные в предположении первого порядка реакции по мономеру; их значения примерно одинаковы для литий-натриевых смесей и составляют  $0,8-1,0 \cdot 10^{-5}$  с<sup>-1</sup>. При взаимодействии  $\alpha$ -МС с натрием константа скорости в 2 раза меньше —  $0,4 \cdot 10^{-5}$  с<sup>-1</sup>. Для системы Li —  $\alpha$ -МС кинетические данные отсутствуют из-за большой длительности процесса и возникающих вследствие этого методических сложностей.

Обнаружение в продуктах реакции  $\alpha$ -МС с биметаллами полимерной фракции при концентрациях мономера ниже равновесия весьма неожиданный и до настоящего времени не известный факт. По нашему мнению, причиной такого явления может быть гетерогенный характер процесса, а также проведение реакции в среде осадителя для полимера (гептан), который препятствует выходу его в раствор. В этом случае необходимым условием начала процесса становится предварительная сорбция мономера на поверхности металла, которая должна привести к превышению его локальной концентрации по сравнению с равновесной и к развитию полимеризации. Отложение полимера на поверхности металлических микрочастиц является весьма мощным стабилизирующим фактором, препятствующим их слипанию при диспергировании.

Для изучения продуктов реакции в «живом» состоянии применен метод ЭПР, позволяющий идентифицировать ион-радикалы и отличить их от электронов проводимости щелочных металлов. На рис. 3 представлены спектры ЭПР дисперсии лития, системы Li —  $\alpha$ -МС, (Li—Na) —  $\alpha$ -МС и Na —  $\alpha$ -МС, снятые при комнатной температуре. На всех спектрах наблюдается симметричный синглет с g-фактором, близким к g-фактору свободного спина, и шириной  $\Delta B_{pp}=6-20$  Гц (табл. 2). Наличие таких сигналов может быть обусловлено как радикалами, так и спиновым резонансом электронов проводимости (СРЭП) щелочных металлов. На основании анализа, приведенного в работе [10], мы их относим к сигналам СРЭП металла.

Наряду с сигналом СРЭП в спектрах систем, приготовленных из металлического лития и биметаллических литий-натриевых смесей (спект-

Таблица 2

## Параметры спектров ЭПР при 25°

Образец	Na, ат.%	Сигнал СРЭП		Доля металлического Na	Низкополевой сигнал		
		g-фактор	$\Delta B_{pp}$ , Гс		g-фактор эффективный	$\Delta B_{pp}$ , Гс	I/N *, отн. ед.
Дисперсия Li Li- $\alpha$ -МС	0	2,0023	0,3	—	5,67	Отсутствует 1180	1
	0	2,0000	14,7	—			
Li-Na- $\alpha$ -МС	5,2	2,0002	8,8	—	6,51	1280	0,740
	13,2	2,0002	8,0	0,7	9,77	870	0,025
	23,1	2,0012	6,0	0,9	7,21	1190	0,320
	47,6	2,0021	6,9	0,2	7,06	1250	0,070
	62,0	2,0012	7,7	1,0	7,90	1160	0,014
Na- $\alpha$ -МС	100,0	2,0012	7,3	1,0	Отсутствует		

\* Число атомов металла (Li-Na) в образце.

ры 2 и 4) присутствуют широкие низкополевые сигналы поглощения, характеризующиеся значениями эффективного g-фактора (точкой, в которой производная сигнала поглощения пересекает нулевую линию) лежащим в диапазоне от 5,7 до 10,0, в зависимости от состава биметаллической смеси. Форма этих сигналов – асимметричный синглет с  $\Delta B_{pp} \approx 1000$  Гс, захватывающий и нулевое внешнее поле. Параметры, характеризующие указанный сигнал для различных образцов, приведены в табл. 2. Отметим, что такие сигналы отсутствуют в спектрах ЭПР дисперсии лития (полученной независимым методом в отсутствие  $\alpha$ -МС) и системы Na- $\alpha$ -МС (рис. 3, спектры 1 и 5). Такие сигналы характерны для систем, имеющих спиновую упорядоченность ферромагнитного типа [10].

Анализ температурных зависимостей сигналов СРЭП изучаемых систем позволил заключить [10], что в сигналы СРЭП комбинированных систем основной вклад вносят электроны проводимости натрия, даже в образцах, содержащих его всего 13,2 ат.%. По параметрам сигналов СРЭП был оценен размер частиц металлического натрия, составляющий  $1000 \text{ \AA} < a < 4000 \text{ \AA}$ , что много меньше глубины скин-слоя ( $\delta_{\text{Na}} = 10^4 \text{ \AA}$ ). Это обстоятельство позволяет рассчитать по интегральной интенсивности сигналов СРЭП и известной из литературы спиновой восприимчивости [11] число электронов проводимости металлического натрия в образцах. Соотнеся полученную величину с числом атомов натрия, содержащимся в исследуемом образце (определенную титрованием), мы определили ту часть натрия, которая осталась в металлическом состоянии (табл. 2). Анализ показал, что практически весь натрий, содержащийся в продуктах реакции, находится там в виде ультрадисперсных металлических частиц (табл. 2, опыты 4, 7, 8). Кроме того, малая интенсивность сигнала СРЭП лития в спектре Li- $\alpha$ -МС и незначительный вклад лития в сигнал СРЭП систем Li-Na- $\alpha$ -МС указывает на отсутствие в продуктах реакции металлического лития.

Все изложенные выше факты позволяют предположить, что литий и натрий в исследуемых микрочастицах находятся в тесном взаимодействии друг с другом и полимеризация  $\alpha$ -МС протекает под действием комплексного литий-натриевого активного центра. Для подтверждения этого положения нами был снят спектр ЭПР смеси отдельно приготовленных систем Li- $\alpha$ -МС и Na- $\alpha$ -МС, смешанных в соотношении, обеспечивающем содержание 23 ат.% Na. При этом контролировали изменение сигнала ЭПР во времени. На спектре хорошо видны особенности обоих образцов: интенсивный низкополевой сигнал Li- $\alpha$ -МС и интенсивный сигнал электронов проводимости металлического натрия. При выдерживания смешанного образца в течение месяца характер сигналов не меняется, т. е. массоперенос компонентов активного центра отсутствует. Полизопрен, полученный под действием такой катализитической системы имел

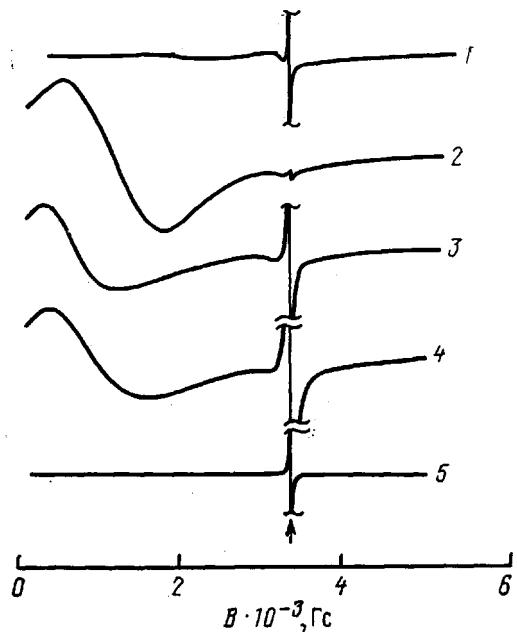


Рис. 3. Спектры ЭПР продуктов взаимодействия  $\alpha$ -МС с литием, натрием и их биметаллическими смесями. Содержание натрия 0 (1, 2); 13,2 (3); 62 (4) и 100 ат.-% (5). 1 – дисперсия лития, 2 – Li- $\alpha$ -МС

следующую микроструктуру: 1,4-цис – 0%; 1,4-транс – 18,7%; 3,4 – 69,3%; 1,2-звенья – 12,0%; это совпадает с микроструктурой полизопрена, полученного под действием Na –  $\alpha$ -МС [4]. Следовательно, рост цепи под действием отдельно приготовленных и затем смешанных катализаторов контролируется более активной натриевой компонентой.

С целью изучения микроструктуры продуктов гетерогенной полимеризации  $\alpha$ -МС на поверхности металлических частиц были изучены их ЯМР  $^1\text{H}$ -спектры (табл. 1, опыты 1, 8). На спектрах этих образцов можно выделить три группы сигналов, относящихся к ароматическим, метиленовым, метильным протонам. Для опыта 8 интенсивности указанных групп сигналов относятся как 2 : 1 : 1,2, что соответствует теоретическому соотношению интенсивностей соответствующих групп протонов для тримеров и тетрамеров  $\alpha$ -МС. При сравнении хим. сдвига метильных протонов ЯМР  $^1\text{H}$ -спектра образца опыта 1 с литературными данными [12] можно сделать вывод о том, что наиболее интенсивный пик в области метильных протонов  $\delta = 1,26$  м. д., вероятно, соответствует изотактической последовательности чередования звеньев в полимере.

Таким образом, при изучении взаимодействия  $\alpha$ -МС с биметаллическими смесями щелочных металлов в углеводородной среде было обнаружено, что одновременно протекают по крайней мере два процесса: диспергирование металлов и полимеризация  $\alpha$ -МС на поверхности образовавшихся малых частиц, при этом молекулярная масса образующегося полимера определяется природой и числом активных центров. Определенный вывод о структуре формирующихся микрочастиц можно сделать, если учесть, что в системе Li –  $\alpha$ -МС вместо ожидаемого сигнала электронов проводимости металлического лития возникает широкий низкополевой сигнал, который характерен для систем со спиновой упорядоченностью ферромагнитного типа. В формировании такого порядка, по нашему мнению, принимают участие одновременно и литий и полимер. Для комбинированных литий-натриевых систем, по-видимому, характерна микроструктура слоевого типа, в которой сохраняется разделение металлических компонент на микроуровне, причем натриевое ядро стабилизировано литий-полимерной упорядоченной оболочкой. Рост полимерной цепи происходит, таким образом, под влиянием обоих металлических компонент, на границе раздела между ними.

Авторы выражают благодарность А. Л. Изюмникову и Е. Д. Рогожкиной за консультации и съемку гель-хроматограмм, а также Е. Ф. Коллосковой за атомно-адсорбционный анализ.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абкин А. Д., Медведев С. С. // Журн. физ. химии. 1939. Т. 13. С. 705.
2. Stavely F. W. // Industr. Engng Chem. 1956. V. 48. P. 778.
3. Foss R. P. Pat. 3.679.776. USA. 1972.
4. Новикова Е. В., Балашова Н. И., Полякова Г. Р., Шихарева Л. Ю., Поляков Д. К. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 8. С. 1629.
5. Lee C., Smid J., Szwarc M. // J. Phys. Chem. 1962. V. 66. № 5. P. 904.
6. Vranken A., Smid J., Szwarc M. // Trans. Faraday Soc. 1962. V. 58. P. 2036.
7. Поляков Д. К., Балашова Н. И., Полякова Г. Р., Шихарева Л. Ю. Acta Polymerica. 1984. V. 35. № 1. P. 8.
8. Петров Ю. И. // Физика малых частиц. М., 1982. С. 182.
9. Поляков Д. К. Дис. ... канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1969.
10. Новикова Е. В., Поляков Д. К., Троицкий В. В. // Хим. физика. 1990. Т. 9. № 8. С. 1135.
11. Вингер Ж. // Магнитный резонанс в металлах. М., 1963. С. 118.
12. Brownstein S., Bywater S., Worsfold D. // Makromolek. Chem. 1961. B. 48. S. 127.

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

Поступила в редакцию  
02.01.91

Ye. V. Novikova, D. K. Polyakov, V. V. Troitskii

#### INTERACTION OF SMALL PARTICLES OF ALKALINE METALS WITH $\alpha$ -METHYLSTYRENE IN NONPOLAR MEDIA

##### Summary

The reaction of  $\alpha$ -methylstyrene with lithium and sodium and their mixtures in the hydrocarbon medium for the monomer concentration below the equilibrium one has been studied. At least two simultaneous processes: dispersion of metals and polymerization of  $\alpha$ -methylstyrene on the surface of formed metallic particles are shown to proceed. Kinetics of polymerization and MMD of synthesized polymers have been studied, MM of the polymer is shown to depend on the nature and number of the bimetallic active centres.