

УДК 541.64:547.315:546.31

ИНИЦИАТОРЫ НА ОСНОВЕ ВЫСШИХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИЕНОВЫХ МОНОМЕРОВ¹

© 1996 г. А. А. Арест-Якубович, И. В. Золотарева, Н. И. Пакуро,
Э. В. Кристальныи, Б. И. Нахманович

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова
103064 Москва, ул. Воронцово поле, 10

Поступила в редакцию 29.06.95 г.

Кратко суммированы результаты последних работ в области полимеризации диеновых мономеров в щелочных средах под действием индивидуальных металлоорганических соединений натрия и калия, а также комплексных систем на основе литийалкилов, модифицированных алкилами или аллоксидами указанных металлов. Основные закономерности, характеризующие кинетику процессов полимеризации, молекулярно-массовые характеристики и микроструктуру образующихся полимеров, рассмотрены с точки зрения природы активных центров полимеризации в перечисленных выше системах. Особое внимание обращено на важную роль комплексных полиядерных активных частиц, содержащих одновременно два или более атомов одного и того же (например, натриевые ассоциаты) или различных (литий-натриевые или литий-калиевые системы) металлов.

История применения высших щелочных металлов, особенно натрия и калия, в процессах синтеза эластомерных материалов насчитывает много десятилетий [1–3]. Помимо того общеизвестного факта, что натрий-полибутидан был первым видом промышленного синтетического каучука, аллоксиды и некоторые другие соединения натрия и калия широко используют в промышленной практике для модификации литиевых инициаторов с целью регулирования структуры и молекулярной массы полимеров и состава сополимеров [1, 2, 4–7]. В то же время подавляющее большинство опубликованных исследований полимеризации диеновых мономеров, особенно в представляющих наибольший интерес для практики углеводородных средах, выполнены с применением соединений лития. Гомогенную полимеризацию с калий-органическими инициаторами исследовали лишь в нескольких пионерских работах 60-х годов [8, 9], а полимеризация с натрийорганическими инициаторами до последнего времени оставалась практически неизученной. Достаточно отметить, что вплоть до середины 80-х годов в литературе повторялись утверждения о невозможности количественной полимеризации с натрием в углеводородных растворах [2, 10–12], однозначно опровергнутые лишь недавно [13]. Почти полную неизученность инициаторов на основе высших щелочных металлов еще недавно констатировали в обзорной литературе [14].

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 94-03-08609) и Международного научного фонда (грант N 8H000).

Отсутствие данных об индивидуальных соединениях высших щелочных металлов не давало также возможности сделать обоснованные выводы об истинном механизме процессов, протекающих при использовании производных этих металлов для модификации литиевых инициаторов.

Авторами настоящей работы в последние годы проводятся систематические исследования полимеризации диеновых мономеров в углеводородных средах под действием как впервые исследуемых индивидуальных натрийорганических соединений, так и двухкомпонентных систем, содержащих производные натрия и калия.

В статье изложены наиболее существенные общие закономерности, касающиеся молекулярно-массовых характеристик, микроструктуры полимеров и кинетики полимеризации, рассмотренные под углом зрения природы активных центров в указанных процессах.

В дальнейшем, кроме особо оговоренных случаев, будет иметься в виду только полимеризация в углеводородных средах в отсутствие каких бы то ни было добавок.

ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ ИНИЦИАТОРЫ

В исследованиях последних лет большое внимание уделяли реакциям передачи цепи как фактору, определяющему молекулярно-массовые характеристики полимеров. По ряду причин, к числу которых относятся широкое распространение ароматических растворителей в практике синте-

за эластомеров, а также значительный интерес к синтезу низкомолекулярных полимеров при минимальном расходе инициатора, наиболее интенсивно изучали передачу цепи на растворитель. Основные результаты этих работ подробно рассмотрены в обзорах [15–17].

В целом исследования подтвердили предполагавшееся ранее [2, 3] возрастание роли побочных реакций при переходе от лития к высшим щелочным металлам. Однако оказалось, что резкая интенсификация передачи цепи из числа исследованных мономеров характерна только для диенов (точнее, полидиенильных активных центров). Так, различие в относительных константах передачи цепи на толуол с литиевым и натриевым противоионом при полимеризации бутадиена составляет 4 порядка, а со стиролом не превышает одного порядка [16–19]. Это явление, не получившее пока удовлетворительного объяснения, с одной стороны, диктует настоятельную необходимость изучения передачи цепи в полимеризации диенов, а с другой – делает полимеризацию бутадиена удобным объектом для исследования общих закономерностей указанных реакций.

В результате проведенных работ выяснилось, что некоторые простые корреляции, предполагавшиеся ранее на основании общих теоретических соображений и подтвержденные опытом работы с литийорганическими соединениями, нарушаются по мере расширения круга исследуемых инициаторов. В этом отношении показательны сведения в табл. 1 данные о зависимости интенсивности передачи цепи (измеряемой отношением констант скоростей передачи и роста цепи k_p/k_t) от природы противоиона и среды. Так, установлено, что при полимеризации в неполярной среде величина k_p/k_t не возрастает монотонно с увеличением радиуса противоиона, как это предполагалось ранее из общих соображений [2, 3, 10, 22], а следует ряду $\text{Li} < \text{K} < \text{Cs} < \text{Na}$, причем относительная реакционная способность натриевых активных центров в передаче цепи оказывается на ~2 порядка выше, чем следовало бы ожидать при "нормальном" (монотонном) ходе ее изменения в ряду щелочных металлов (табл. 1). Оценка, выполненная с использованием опубликованных данных о кинетике роста цепи, показывает, что в среде толуола не только относительное (k_p/k_t), но и абсолютное значение константы передачи цепи k_t с натрием выше, чем с калием (табл. 1).

Подобным образом ожидаемый рост k_p/k_t с введением электронодонора (ТГФ) происходит только с литиевым противоионом. С остальными металлами наблюдается обратная тенденция к уменьшению интенсивности передачи с увеличением полярности среды, особенно сильно выраженная также в случае натрия (табл. 1). Проведенная в работе [19] оценка показала, что в

Таблица 1. Значения относительной (k_p/k_t) и абсолютной (k_t) констант скорости передачи цепи на толуол при полимеризации бутадиена при 20°C

Противоион	$k_p/k_t \times 10^3$ [17, 20]	k_t^* , л/моль с	$k_p/k_t \times 10^3$ [17]
	толуол		толуол + + 40% ТГФ
Литий	<10 ⁻³	<10 ⁻³	≤10 ⁻²
Натрий	37	4	0.06
Калий	0.70	~0.7	0.14
Цезий	3.3	–	1.2

* При расчете использовали значения $k_p > 0.8$ (Li, [21]), 0.11 (Na, [19]) и 1.0 л/моль с (K, настоящая работа).

натрий-инициированной полимеризации абсолютное значение k_t в смеси толуол + 40% ТГФ не менее чем на 1 порядок величины ниже, чем в отсутствие электронодонора.

В то же время полярность связи углерод–металл в активном центре по крайней мере для трех первых членов ряда щелочных металлов монотонно возрастает с увеличением ионного радиуса. Это следует из приведенных ниже значений положения максимума поглощения в электронном спектре 1,1-дифенилалкильных производных соответствующих металлов.

Противоион	Li	Na	K
$\lambda_{\text{макс.}, \text{нм}}$	420 [23]	460 [23]	472
	455 (настоящая работа)	(настоящая работа)	

Такие производные являются общепринятой моделью для экспериментальной оценки полярности связи в металлоорганических соединениях [22, 23]. Таким образом, поведение полибутадиенилнатрия нарушает хорошо известную корреляцию между полярностью связи металл–углерод и реакционной способностью металлоорганических соединений [22, 24, 25].

Изложенные выше результаты представляют в новом свете давно известное особое положение натрия в ряду щелочных металлов в отношении стереорегулирования. Достаточно давно было установлено, что образующиеся под действием натрия в неполярной среде полимеры бутадиена и изопрена содержат больше боковых ненасыщенных звеньев (1,2-бутадиеновых или суммы 1,2 + 3,4-изопреновых), чем полимеры, полученные с другими щелочными металлами в углеводородной среде [2, 3, 26] (табл. 2). В свое время это был едва ли не единственный пример нарушения корреляции между содержанием боковых виниловых звеньев в полимерах и упомянутым выше положением натрия в ряду щелочных металлов.

Таблица 2. Структура полибутадиена и полизопрена, образующихся при полимеризации в углеводородной среде с металлами группы I

Противоион	Содержание звеньев, %		Литература
	1, 2*	1, 4	
Полибутадиен			
Литий	8	92	[2, 27]
Натрий	65**	35**	[2, 13, 19]
	31***	69***	[27]
Калий	45**	55**	[2]
	35***	65***	[27]
Рубидий	62	38	[2]
Цезий	59	41	[2]
Полизопрен			
Литий	8	92	[26]
Натрий	65	35	[26]
Калий	46	54	[26]
Цезий	44	56	[26]

* В случае полизопрена – суммарное содержание звеньев 1, 2 и 3, 4.

** Полимеризация на дисперсии металла или в растворе при $I_0 > 10^{-3}$ моль/л.

*** Полимеризация на зеркале металла.

жением максимума поглощения в электронном спектре 1,1-дифенилалкильных карбанионов [16, 22, 23]. Поэтому микроструктура анионного полибутадиена в течение ряда лет была предметом дискуссий.

Дело в том, что все сведения о микроструктуре натрий-полибутадиена были получены с гетерогенными инициаторами в условиях, не исключавших присутствия различных примесей (стабилизаторов дисперсии, галогенидов или аллоксидов натрия и т.п.). Предположения о влиянии примесей на микроструктуру были тем более обоснованными, что в тех же работах указывали на невозможность достижения количественного выхода полимера. С целью проверки этих предположений в свое время была исследована полимеризация с применением натрия в виде зеркала, нанесенного на стенки стеклянных ампул без каких-либо посторонних добавок [27]. В этих условиях, действительно, было получено значительно более низкое содержание 1,2-звеньев, соответствующее “нормальному” ряду $\text{Li} < \text{Na} < \text{K}$ (табл. 2).

Однако последние работы показали, что и в присутствии гомогенных натрийорганических инициаторов при концентрации инициатора в растворе I_0 в пределах $(2-20) \times 10^{-3}$ моль/л содержание 1,2-полибутадиеновых звеньев составляет 60–65% [13, 19, 28]. Таким образом, низкое содержание 1,2-звеньев при полимеризации на зеркале

металла обусловлено, по-видимому, не более чистыми условиями процесса, а крайне низкой действующей концентрацией растущих цепей вследствие очень низкой эффективной скорости инициирования в этих условиях [13, 19].

Подобная зависимость микроструктуры полимера от концентрации активных центров хорошо известна для полимеризации с литиевыми инициаторами. В этом случае повышение I_0 до 0.5 моль/л приводит к образованию до 40% 1,2-звеньев, что обычно объясняют участием в актах роста цепи ассоциированных форм активных центров [25, 29, 30]. Таким образом, есть все основания предполагать, что указанные выше особенности натрий-инициированной полимеризации в отношении микроструктуры полимеров и интенсивности передачи цепи объясняются участием при обычных значениях $I_0 > 10^{-3}$ моль/л ассоциатов активных центров, отличающихся высокой склонностью к передаче цепи и к образованию 1,2-структур [19, 26, 28]. При низких I_0 становится заметным участие мономерных форм со значительно меньшей склонностью к передаче цепи и образованию виниловых звеньев, что подтверждается обнаруженной недавно [28] зависимостью интенсивности передачи цепи от концентрации инициатора при полимеризации бутадиена с натриевым инициатором при 30°C.

$I_0 \times 10^3$, моль/л	7.5	0.4	0.24
$(k_n/k_p) \times 10^3$	37	7.2	2.8

Отличие от литиевой полимеризации состоит в том, что вследствие большой реакционной способности натриевых ассоциатов их вклад проявляется в значительно более широком интервале концентраций активных центров. Уменьшение величины k_n при введении ТГФ также может быть обусловлено распадом ассоциатов при введении электронодонора [31].

В этой связи уместно добавить, что упомянутые выше спектральные данные, указывающие на монотонное возрастание полярности связи углерод–металл в ряду $\text{Li} < \text{Na} < \text{K}$, относятся к неассоциированным активным центрам, поскольку, как было показано ранее [22, 23], вследствие больших стерических препятствий даже 1,1-дифенилалкиллитий находится преимущественно в неассоциированной форме; тем более есть все основания ожидать отсутствия ассоциации 1,1-дифенилалкилнатрия (в отличие от бутадиенилнатрия).

Отмеченные особенности натрий-инициированной полимеризации проявляются и в кинетике процессов. Многочисленные данные по кинетике литий-инициированной полимеризации [32, 33], как и результаты единственного опубликованного до сих пор исследования кинетики полимеризации бутадиена с калийорганическим инициатором

ром [8, 9], хорошо описываются общепринятой схемой, учитывающей равновесие ассоциации-диссоциации активных центров по типу [32–34]



при значительно более высокой реакционной способности мономерных (неассоциированных) центров RMt. В соответствии с этой схемой в широкой области значений I_0 порядок скорости роста цепи по инициатору будет равен $1/n$; в частности, при полимеризации диенов с литиевыми инициаторами порядок близок к $1/4$ [33, 34]. При очень высоких и очень низких значениях I_0 , где как концентрационно, так и кинетически преобладают активные центры одной и той же формы (ассоциаты при очень высоких и мономерная форма при очень низких I_0), порядок повышается (в предел до первого) [2].

Согласно существующим оценкам, константа диссоциации димеров полибутадиениллития при комнатной температуре не превышает 10^{-6} моль/л, а активность неассоциированного полибутадиениллития в отношении присоединения мономера превышает активность димеров на ~3, а тетramerов – на 4 порядка [21]. В результате практически во всем интервале концентраций литиорганического инициатора рост цепи происходит на неассоциированных центрах, и лишь при $I_0 > 0.1$ моль/л становится заметным вклад ассоциатов (что хорошо согласуется с упомянутым в предыдущем разделе резком возрастании доли 1,2-звеньев в полимере, образующемся в этих условиях).

При полимеризации бутадиена с калиевым инициатором (кумол, -30°C) [8, 9] порядок по инициатору близок к $1/2$ при $I_0 > 2 \times 10^{-3}$ моль/л, но повышается до 1 при $I_0 < 1 \times 10^{-3}$ моль/л. Эти данные указывают на меньшую прочность ассоциатов калиевых центров, по сравнению с литиевыми [9] ($K_{\text{дис}} \approx 10^{-3}$ моль/л), что хорошо согласуется с большим радиусом противоиона. Вследствие этого уже при $I_0 < 1 \times 10^{-3}$ моль/л активные центры находятся преимущественно в неассоциированном состоянии и, таким образом, во всей исследованной области I_0 основной рост цепи происходит в основном на неассоциированных центрах.

Следует учесть, что указанные результаты получены при температуре -30°C . Поскольку ассоциация активных центров является экзотермическим процессом [32, 34], можно ожидать, что при комнатной температуре роль ассоциатов калийорганических центров будет еще менее заметной.

В отличие от всех приведенных случаев, как недавно было установлено [19, 28], скорость полимеризации бутадиена и изопрена под действием 2-этилгексилнатрия в гептане прямо пропорциональна концентрации инициатора при ее измене-

нии в пределах от 2×10^{-3} до 2×10^{-2} моль/л. Величина эффективной константы скорости роста при 30°C равна 0.11 л/моль с для бутадиена и 0.065 л/моль с для изопрена:

Ограничиваюсь только кинетическими данными, первый порядок по инициатору в натрий-инициированной полимеризации можно было бы объяснить отсутствием ассоциации активных центров в области $I_0 < 2 \times 10^{-2}$ моль/л, что соответствовало бы $K_{\text{дис}} \geq 10^{-2}$ моль/л. Априори это нельзя считать невозможным, тем более что способность к образованию прочных, малоактивных ассоциатов считалась специфическим свойством литиорганических соединений, объясняемым малым радиусом и высокой координационной ненасыщенностью противоиона [21, 34]. Однако учет описанной выше аномально высокой склонности полибутадиенилнатрия к передаче цепи, а также к образованию 1,2-бутадиеновых и 3,4-изопреновых звеньев, привел нас к выводу о том, что, наоборот, во всей исследованной области I_0 определяющий вклад принадлежит ассоциатам активных центров [19, 28]. Недавно этот вывод был подтвержден прямыми вискозиметрическими измерениями, согласно которым вязкость растворов "живущего" полибутадиенилнатрия при $I_0 > 2 \times 10^{-4}$ моль/л значительно превышает вязкость дезактивированного полимера (циклогексан, 30°C) [35]. Более того, полученные данные указывают на достаточную прочность полибутадиенилнатриевых ассоциатов, не обнаруживающих тенденцию к распаду вплоть до $I_0 = 2 \times 10^{-4}$ моль/л, что соответствует $K_{\text{дис}} = 10^{-5}$ моль/л.

Прочность бутадиенилнатриевых ассоциатов оказывается соизмеримой с прочностью литиевых. В этом случае первый порядок по инициатору следует рассматривать как указание на то, что различие в величинах реакционной способности ассоциатов и неассоциированных центров полибутадиенилнатрия не превышает одного порядка (по сравнению, напомним, с тремя порядками для полибутадиениллития [21]).

Таким образом, полимеризация диенов с натриевым инициатором качественно отличается от полимеризации с литием и калием природой кинетически определяющих частиц: если с двумя последними металлами процесс протекает преимущественно на мономерных центрах (хотя и по разным причинам – вследствие большого различия в активности мономерных и ассоциированных центров с литием и малой прочности ассоциатов с калием), то с натрием – на ассоциатах.

Некоторые дополнительные оценки относительной реакционной способности растущих цепей с разными противоионами могут быть сделаны на основании следующих данных (имеется в виду полимеризация бутадиена в среде алифатических растворителей при комнатной температуре –

ре). По оценкам работы [21], константа скорости роста на мономерном бутадиениллитии составляет не менее 1 л/моль с, на димерах – 2×10^{-3} л/моль с. Как указано выше, для бутадиенилнатрия (предположительно димерная форма) $k_p = 0.11$ л/моль с; согласно нашим предварительным данным, согласующимся с экстраполяцией данных работы [9], для бутадиенилкалия (предположительно мономерная форма) $k_p \approx 1$ л/моль с.

Таким образом, если считать, что активность мономерной формы полибутадиенилнатрия не может быть ниже активности димеров, то можно прийти к выводу, что в пределах рассматриваемого круга металлов (литий, натрий, калий) реакционная способность мономерных форм активных центров в реакциях роста цепи значительно меньше зависит от природы противоиона, чем реакционная способность ассоциатов или константа равновесия ассоциации–диссоциации. Интересно отметить, что подобный вывод следует из данных о кинетике полимеризации стирола в углеводородной среде [33]. Однако в работе [33] нет данных по натрию из-за отсутствия в то время методов синтеза несольватированных натриевых инициаторов.

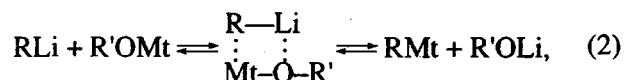
ЛИТИЙАЛКИЛЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ СОЕДИНЕНИЯМИ ВЫСШИХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

В середине 60-х годов было установлено, что комплексные системы типа $RLi-R'OMt$ ($Mt = Na, K$), так называемые супероснования, являются значительно более сильными металлирующими агентами, чем исходные литийалкилы [36, 37]. Тогда же было определено сильное влияние аллоксидов высших щелочных металлов на состав сополимеров, образующихся с литиевыми инициаторами, а также структуру полимеров и, чуть позже, их ММ [4–7].

С тех пор указанные системы получили широкое распространение как в металлоорганической химии [38, 39], так и в синтезе полимеров [1, 6, 40, 41]. Тем не менее, несмотря на обильный поток патентов, с научной точки зрения поведение комплексных систем в синтезе полимеров остается малоизученным. Более или менее определена лишь общая феноменологическая картина в областях, вызывавших наибольший интерес с практической точки зрения. Так, известно, что литий-калиевые системы с малым содержанием калия способствуют образованию статистических сополимеров бутадиена со стиролом [1, 2, 5], а с несколько более высоким (при полимеризации в ароматических растворителях) – низкомолекулярных полидиенов с умеренным (30–40%) содержанием 1,2-звеньев [6, 7, 41], а литий-натриевые вызывают повышение содержания 1,2-звеньев до

50–60% при сохранении высокой ММ, даже при полимеризации в среде толуола [31, 40].

С самых первых публикаций [4, 5, 36, 37] и до последнего времени [38, 39] в литературе продолжается дискуссия о природе активных частиц, обусловливающих высокую активность комплексных систем. Наибольшее распространение, особенно в металлоорганической химии, получила следующая точка зрения: действующим началом являются индивидуальные металлалкилы RMt высших щелочных металлов, образующиеся в результате реакции обмена



в пользу которой свидетельствует возможность препаративного выделения натрий- или калийалкилов из продуктов реакции [36, 38]. Меньшее распространение получила другая точка зрения, согласно которой активными частицами являются промежуточные биметаллические комплексы [5, 37, 39].

Однако до последнего времени эта дискуссия была в значительной мере умозрительной и опиралась не только на конкретные факты, сколько на интуитивные предположения. Так, мнение о том, что влияние модификаторов на литий-инициированную полимеризацию может быть объяснено образованием индивидуальных металлалкилов, опиралось как на известные факты высокой способности натрия к образованию 1,2-звеньев и калия – к реакциям передачи, так и на интуитивно подразумеваемую более низкую по сравнению с калием активность натрия в передаче цепи (что, как видно из отмеченного выше, впоследствии не подтвердилось).

Результаты новых исследований поведения индивидуальных металлоорганических инициаторов позволяют более обоснованно судить о механизме действия комплексных систем.

В табл. 3 приведены результаты последних работ в области полимеризации бутадиена под действием комплексных инициаторов. При их сопоставлении с данными об однокомпонентных инициаторах становится совершенно очевидным, что поведение системы $RLi-t\text{-BuONa}$ никак не может быть объяснено образованием алкилнатрия, в присутствии которого в среде толуола нельзя получить высокомолекулярный полибутадиен (он образуется только действием биметаллического комплекса типа $RLi \cdot R'ONa$).

Еще более интересные результаты были получены при применении смеси 2-этилгексиллитий-2-этилгексилнатрий (выбор разветвленного алкила обеспечивает растворимость как обоих исходных компонентов, так и их смеси) [42], где в отличие от предыдущей смеси оба компонента по отдельности способны инициировать полимери-

Таблица 3. Полимеризация бутадиена в толуоле под действием модифицированных инициаторов на основе *n*-BuLi

Модифи- катор (M)	M : Li, моли	T, °C	$\bar{M}_{\text{теор}} \times 10^{-3}$	$\bar{M}_n \times 10^{-3}$	\bar{M}_w/\bar{M}_n	$k_p/k_{p^*} \times 10^3$	Содержание 1,2-звеньев, %	Литература
<i>t</i> -BuONa	0.5 : 1	20	105	74	1.7	0.01	73	[40]
	1 : 1	20	120	60	1.7	0.01	42	[31]
2-EtHexNa	1 : 1*	30	23	23	1.5	<0.01	62	[42]
	2 : 1*	30	40.5	35	2.8	0.02	55	[42]
<i>t</i> -BuOK	0.1 : 1	40	170	4.6	3.3	1.5	16**	[43]
	0.6 : 1	40	170	2.5	3.3	3.9	52**	[43]
	1.1 : 1	40	170	3	3.4	2.9	44**	[43]
	2.3 : 1	30	16	0.3	1.45	26	34	Настоящая работа
	5.8 : 1	30	26	0.4	200	20	36	То же

* Отношение 2-EtHexNa : 2 = EtHexZi.

** Полимеризация в циклогексане, 20°C [41].

зацию, однако резко различаются по своей стереоспецифичности и склонности к передаче цепи. В случае параллельного протекания полимеризации на активных центрах обоих типов можно было бы ожидать либо (при отсутствии обмена) образования смеси высокомолекулярного полимера 1,4-структурь и низкомолекулярного 1,2-полимера, либо, при интенсивном обмене между активными центрами, 1,2-1,4-стереоблокполимера с низкой ММ и широким MMP. При этом в любом случае должна соблюдаться корреляция между структурой и молекулярно-массовыми характеристиками полимера: высокому суммарному содержанию 1,2-звеньев должна соответствовать низкая средняя ММ либо высокое содержание низкомолекулярной фракции. Количество полимеризации на двух типах активных центров, различающихся по интенсивности передачи цепи, рассмотрена в статьях [42, 44, 45]. Однако в действительности, как видно из табл. 3, эта система ведет себя как типичная одноцентровая и, как "алкоксидная", сочетает свойства литиевых (высокая ММ при относительно узком MMP) и натриевых (высокое содержание 1,2-структурь) инициаторов. Аналогичные результаты получены и при полимеризации изопрена [42].

С учетом отмеченного в предыдущем разделе все возможные в комплексной системе типы частиц можно изобразить в виде следующей совокупности равновесий:



Очевидно, что из всех этих частиц указанным комплексом катализитических свойств может обладать лишь биметаллический комплекс (смешанный ассоциат) условной формулы $(RLi)_x(R'Na)_y$. Такая форма записи означает лишь факт непосредственного участия обоих металлов в составе

активного центра; точная стехиометрия и строение подобных ассоциатов требует дополнительных исследований.

Полученный результат означает, что по не совсем понятным причинам как литий-, так и натрийалкилам выгоднее образовывать смешанные, нежели однородные ассоциаты. Кроме того, он подтверждает высокую реакционную способность ассоциированных форм натриевых активных центров.

Система RLi-R'OK, по-видимому, ведет себя более сложным образом. Как видно из табл. 3, вплоть до эквимольного соотношения компонентов ее поведение, по крайней мере качественно, соответствует накоплению индивидуального калийалкила по мере увеличения соотношения K : Li.

Явные отклонения от простой обменной схемы проявляются при более высоких количествах R'OK (табл. 3). Интенсивность передачи цепи при отношении K : Li = 2 в ~40 раз выше, чем с чистым RK (ср. с табл. 1). Еще более странное поведение наблюдается при очень высоких отношениях K : Li. При сохранении низкой \bar{M}_n , ее средневесовое значение (8.0×10^4) существенно превышает расчетное, в результате чего суммарное MMP полимера чрезвычайно широко. Необычность поведения комплексной системы при высоких отношениях K : Li подтверждается недавней работой [46], сообщающей о получении полибутадиена с необычной для анионной полимеризации *транс*-1,4-структурой. (В отличие от данных табл. 3 в работе [46] полимеризацию проводили в среде алифатических растворителей при несколько более низкой температуре, что, вероятно, объясняет расхождение в структуре полимеров.)

Кинетические исследования также подтверждают сложный характер системы RLi-R'OK. Со-

гласно данным работы [41] и нашим предварительным результатам, с увеличением отношения $K : Li$ скорость проходит через максимум вблизи $K : Li = 1$ и далее падает, а не запределяется, как следовало бы ожидать при простой обменной схеме.

Таким образом, в системе RLi-R'OK выделяются по крайней мере три области, различающиеся природой активных центров. При $K : Li \leq 1$, возможно, основную роль играют индивидуальные калийалкилы. В области $K : Li \sim 2$ полимеризация идет на частицах другого типа, отличающихся значительно более высокой скоростью передачи цепи. Наконец, при очень высоких отношениях $K : Li \gg 2$, в процессе, возможно, участвуют активные центры нескольких типов (не менее двух), одни из которых обладают крайне высокой, а другие – крайне низкой склонностью к передаче цепи. Последние же, вероятно, ответственны и за образование 1,4-транс-полимера в алифатических растворителях. По-видимому, сильно передающие частицы могут быть комплексами типа $RK \cdot R'OK$, а слабо передающие – $RK \cdot nR'OK$. Аналогичное предположение о природе частиц, образующихся при высоких отношениях $K : Li$, сделано и в работе [46].

Между прочим, необычайно широкое ММР при высоких отношениях $K : Li$ указывает на отсутствие или замедленность обмена между сильно- и слабопередающими центрами. Это один из немногих экспериментально наблюдаемых примеров замедленного обмена между активными центрами при обычной температуре. Многочисленные известные многоцентровые системы (ассоциаты – мономерные формы, ионные пары – свободные ионы и т.п.) как правило характеризуются быстрым обменом [32, 33]; эффекты, связанные с его замедлением, наблюдаются лишь при сильно пониженных температурах [47].

Все отмеченное выше о роли сложных биметаллических частиц в реакциях комплексных лиганд-металлалкоксидных систем не противоречит хорошо известным сообщениям о препаративном выделении индивидуальных натрий- и калийалкилов в тех же системах [36, 38]. Прежде всего в препаративных работах выделяются конечные, т.е. наиболее устойчивые продукты реакции (2), в то время как мы имеем в виду наиболее реакционноспособные частицы, что не одно и то же. Далее, как отмечено в обзоре [38], низкая растворимость натрий- и калийалкилов, вызывающая выпадение их в осадок, и является, вероятно, основной движущей силой, обеспечивающей смещение равновесия (2) вправо. Соответственно в препаративных синтезах используют высокие концентрации металлоорганических компонентов, порядка 1 моль/л [38]. В то же время процессы полимеризации проводят при концентрации инициатора на 2–3 порядка ниже этой величины,

что повышает растворимость компонентов и способствует образованию комплексов. Можно добавить, что, согласно работе [38], склонность к комплексообразованию мала у алкильных соединений, но повышается у соединений с системой сопряженных связей, например, у бензилкалия. К подобному типу относятся и растущие аллильные цепи при полимеризации бутадиена.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, расширение круга используемых инициаторов выявляет недостаточность традиционной теории анионной полимеризации, развитой на основе опыта работы с соединениями лития и базирующейся на представлениях об определяющей роли индивидуальных металлоорганических активных центров.

По мере развития исследований становится все более очевидной важная роль комплексных полидерных активных центров, содержащих одновременно два или более атомов одного и того же (натриевые ассоциаты) или различных (комплексные системы) металлов. На данном этапе происходит качественная идентификация систем, содержащих комплексные центры. Более детальное изучение их строения и реакционной способности являются настоятельно необходимой задачей последующих исследований.

Наряду с этим работы последних лет демонстрируют важность исследования реакций передачи цепи как фактора, определяющего молекулярно-массовые характеристики диеновых полимеров, а также плодотворность использования этих реакций как средства для исследования природы активных центров в сложных полимеризационных системах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Синтетический каучук / Под ред. Гармонова И.В. Л.: Химия, 1983.
2. Tate D.P., Bethea T.W. // Encyclopedia of Polymer Science and Engineering / Ed. by Kroshwitz J.J. New York: Wiley, 1985. V. 2. P. 537.
3. Senyek M.L. // Encyclopedia of Polymer Science and Engineering / Ed. by Kroshwitz J.J. New York: Wiley, 1987. V. 8. P. 487.
4. Hsieh H.L., Wofford C.F. // J. Polym. Sci. A-1. 1969. V. 7. № 2. P. 449.
5. Wofford C.F., Hsieh H.L. // J. Polym. Sci. A-1. 1969. V. 7. № 2. P. 461.
6. Luxton A.L. // Rub. Chem. Technol. 1981. V. 54. P. 596.
7. Morton M., Fetters L.J. // Rubber Chem. Technol. 1975. V. 48. № 3. P. 359.
8. Басова Р.В., Гантмахер А.Р., Медведев С.С. // Докл. АН СССР. 1964. Т. 158. № 4. С. 876.
9. Басова Р.В., Гантмахер А.Р., Медведев С.С. // Докл. АН СССР. 1966. Т. 169. № 2. С. 368

10. Gehrke K., Shoene R. // Plaste Kautsch. 1976. V. 23. № 3. P. 726.
11. Halasa A.F., Cheng T.C., Hall J.E. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1979. V. 17. № 6. P. 1771.
12. Cheng T.C. // Polymer Sci. and Technol. 1984. V. 24. № 1. P. 155.
13. Басова Р.В., Нахманович Б.И., Кристальныи Э.В., Арест-Якубович А.А. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 2. С. 357.
14. Fontanille M. // Comprehensive Polymer Science / Ed. by Allen G., Bevington J.C. Oxford: Pergamon Press, 1989. V. 3. P. 377.
15. Литвиненко Г.И., Арест-Якубович А.А., Золотарев В.Л., Басова Р.В. Молекулярно-массовые характеристики полимеров бутадиена в растворных процессах анионной полимеризации. М.: ЦНИИ-ТЭНефтехим, 1989.
16. Arrest-Yakubovich A.A. // Chem. Revs. 1994. V. 19. Pt. 4. P. 2.
17. Arrest-Yakubovich A.A., Litvinenko G.I. // Progr. Polym. Sci. (in press).
18. Литвиненко Г.И., Глазунова Е.В., Арест-Якубович А.А., Басова Р.В., Изюминников А.Л., Рогожкина Е.Д. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 3. С. 248.
19. Arrest-Yakubovich A.A., Pakuro N.I., Zolotareva I.V., Kristal'nyi E.V., Basova R.V. // Polym. Int. 1995. V. 37. № 3. P. 165.
20. Басова Р.В., Рогожкина Е.Д., Нахманович Б.И., Кристальныи Э.В., Изюминников А.Л., Сиднева В.В., Арест-Якубович А.А. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 8. С. 614.
21. Shamanin V.V., Melenevskaya E.Yu., Zgonnik V.N. // Acta Polymerica. 1982. В. 33. № 2. S. 175.
22. Талалаева Т.В., Кочешков К.А. Методы элементоорганической химии. Литий, натрий, калий, рубидий, цезий. М.: Наука, 1971.
23. Поляков Д.К., Спирин Ю.Л., Гантмахер А.Р., Медведев С.С. // Докл. АН СССР. 1963. Т. 150. № 5. С. 1051.
24. Schlosser M. Polare Organometalle. Berlin: Springer, 1973.
25. Vanermen G., Van Beylen M., Geerlings P. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. № 4. P. 603.
26. Erussalimsky B.L. // Acta Polymerica. 1986. В. 37. № 2. S. 399.
27. Басова Р.В., Арест-Якубович А.А., Соловьев Д.А., Десятова Н.В., Гантмахер А.Р., Медведев С.С. // Докл. АН СССР. 1963. Т. 149. № 5. С. 1067.
28. Басова Р.В., Глазунова Е.В., Золотарева И.В., Золотарев В.Л., Глуховской В.С., Кулакова Г.А., Арест-Якубович А.А. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 4. С. 45.
29. Young R.N., Quirk R.P., Fetters L.J. // Adv. Polym. Sci. 1984. V. 56. P. 1.
30. Bywater S. // Comprehensive Polymer Science / Ed. by Allen G., Bevington J.C. Oxford: Pergamon Press, 1989. V. 3. P. 433.
31. Басова Р.В., Рогожкина Е.Д., Шапиро И.Е., Изюминников А.Л., Арест-Якубович А.А. // Металлоорган. химия. 1988. Т. 1. № 2. С. 345.
32. Шварц М. // Анионная полимеризация. М.: Мир, 1971.
33. Müller A.H.E. Comprehensive Polymer Science / Ed. by Allen G., Bevington J.C. Oxford: Pergamon Press, 1989. V. 3. P. 387.
34. Bywater S. // Progr. Polym. Sci. 1994. V. 19. № 2. P. 287.
35. Нахманович Б.И., Арест-Якубович А.А. // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 2. С. 359.
36. Lochmann L., Pospisil J., Lim D. // Tetrahedron. Lett. 1966. V. 7. № 3. P. 257.
37. Schlosser M. // J. Organomet. Chem. 1967. V. 8. № 1. P. 9.
38. Lochman L., Trekoval J. // Collect. Czech. Chem. Comm. 1988. V. 53. № 1. P. 76.
39. Mordini A. // Adv. Carbanion Chem. 1992. V. 1. P. 1.
40. Самоцветов А.Р., Кирчевская И.Ю., Шалганова В.Б., Семенова Н.М., Хитрова Р.А., Проскурина Н.П., Корбанова З.П. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 1. С. 89.
41. Кирчевская И.Ю., Самоцветов А.Р., Середина Н.П., Уразов Н.И., Шаталов В.П. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 8. С. 1844.
42. Pakuro N.I., Zolotareva I.V., Kitayner A.G., Rogozhkina E.D., Izumnikov A.L., Arrest-Yakubovich A.A. // Macromol. Chem., Phys. 1995. V. 196. № 1. P. 375.
43. Самоцветов А.Р., Кирчевская И.Ю., Кузнецов А.И., Соколов М.И. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 2. С. 83.
44. Litvinenko G.I., Arrest-Yakubovich A.A. // Makromol. Chem., Theory Simul. 1995. V. 4. № 3. P. 347..
45. Litvinenko G.I., Arrest-Yakubovich A.A. // Makromol. Chem., Theory Simul. 1995. V. 4. № 3. P. 357.
46. Patterson D.B., Halasa A.F. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 24. P. 4489.
47. Davidyan A., Nikolaev N., Zgonnik V.N., Krasikov V., Belen'kii B. // Makromol. Chem. 1981. В. 182. № 3. S. 917.

Heavier Alkali Metal-Based Initiators in Polymerization of Diene Monomers**A. A. Arrest-Yakubovich, I. V. Zolotareva, N. I. Pakuro, E. V. Kristal'nyi, and B. I. Nakhmanovich***Karpov Institute of Physical Chemistry
ul. Vorontsovo pole 10, Moscow, 103064 Russia*

Abstract—The results of recent works on polymerization of diene monomers in nonpolar media under the effect of individual organosodium and organopotassium compounds and complex systems based on lithium alkyls modified with alkyls or alkoxides of these metals are briefly reviewed. Main features characteristic of the polymerization kinetics, molecular mass distributions, and microstructure of the polymers formed are discussed from the viewpoint of the nature of growing species in the systems under consideration. The emphasis is made on the important role that the complex polynuclear active centers incorporating two or more atoms of the same metal (e.g., organosodium associated centers) or of different (lithium–sodium or lithium–potassium mixed centers) metals play in the process.