

УДК 541(24+64):547.253.4

БИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ОЛИГОДИЕНЫ ЛИТИЕВОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ: ПРОБЛЕМЫ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ОДНОРОДНОСТИ

© 1997 г. Я. И. Эстрик

Институт химической физики в Черноголовке Российской академии наук
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

Поступила в редакцию 27.02.96 г.

Принята в печать 27.05.96 г.

Рассмотрены проблемы, возникающие при синтезе бифункциональных олигодиенов с использованием литийорганических инициаторов по механизму "живой" полимеризации, с точки зрения получения продуктов с максимальной степенью молекулярной однородности. Проанализированы возможные причины образования дефектных по функциональности макромолекул, полимодальности молекулярно-массового распределения, а также неоднородности микроструктуры основной цепи макромолекул. Обсуждено современное состояние проблемы анализа распределения олигодиенов по типам функциональности. Проведен критический анализ описанных в литературе видов литийорганических инициаторов с точки зрения возможности их использования для синтеза молекулярно-однородных олигодиенов с концевыми функциональными группами.

ВВЕДЕНИЕ

В статье делается попытка критически осмыслить историю исследований в области синтеза бифункциональных олигодиенов литиевой полимеризации с тем, чтобы прояснить, насколько удалось продвинуться в преодолении препятствий, возникающих на пути к решению первоначально сформулированной задачи получения молекулярно однородных олигомеров. В связи с этим автор неставил перед собой цель сделать исчерпывающий обзор работ в одной области.

История бифункциональных олигомеров с концевыми реакционноспособными группами ("телехелики", "телехелатные олигомеры") насчитывает менее 50 лет. Химия и технология жестких конструкционных пластиков начала развиваться во второй половине прошлого века практически одновременно в двух направлениях – термореактивные олигомеры (фенопласти) и высокомолекулярные полимеры-термопласти (нитраты целлюлозы и целлULOид на их основе). В то же время в области эластомерных материалов долгое время безраздельно господствовали высокомолекулярные соединения, начиная с натурального каучука и кончая широчайшим ассортиментом синтетических каучуков. Только во второй половине XX века заметное развитие получила химия и технология так называемых жидких каучуков, т.е. олигомерных продуктов, способных перерабатываться по технологии свободного литья (или литья под небольшим давлением) при умеренных температурах и образовывать при отверждении эластичный материал. Использование олигомеров

вместо высокомолекулярных каучуков позволяет значительно упростить технологию формирования изделий. В ряде случаев олигомерные варианты изготовления эластичных изделий оказываются практически единственными возможными.

В настоящее время известны жидкие каучуки самой разнообразной химической природы: углеводородные (насыщенные и ненасыщенные), простые и сложные полиэфиры, полисульфиды (тиоколы), полисилоксаны. К жидким каучукам относят обычно олигомеры (или сополигомеры) с достаточно гибкой цепью, имеющие ММ от нескольких сотен до нескольких тысяч, их вязкость при комнатной температуре может составлять от нескольких до сотен пуз в зависимости от ММ и химической природы. Отличительной особенностью строения жидких каучуков является наличие в их молекулах реакционноспособных групп, которые используются для отверждения. Как правило стремятся получать олигомеры с концевыми реакционноспособными группами (обычно 2 группы на молекулу), что обеспечивает наиболее рациональное "конструирование" системы отверждения.

Особое место среди жидких каучуков, как и в случае традиционных высокомолекулярных каучуков, занимают полимеры сопряженных диенов, основная цепь которых построена преимущественно из 1,4-звеньев. Эти продукты обладают наиболее низкой из всех гибкоцепных полимеров (за исключением полисилоксанов) температурой стеклования (около -100°C), что обеспечивает работоспособность изделий из них в любых климатических

условиях; верхний предел температур эксплуатации может превышать 100°C.

Одним из преимуществ формирования эластомерных материалов на основе бифункциональных олигомеров с узким ММР постулировалась возможность создания близкой к "идеальной" вулканизационной сетки при отверждении, в которой расстояния между узлами сшивки заданы молекулярно-массовым распределением исходного олигомера, а дефекты типа "свободных" концов практически исключены. Отсюда и постановка задачи синтеза такого рода олигомеров: обеспечить максимально узкое ММР и идеальную бифункциональность. Для олигодиенов существенно также, чтобы основная цепь состояла преимущественно из 1,4-звеньев. Наконец, немаловажно, чтобы можно было получать олигомеры такого качества с любой заданной ММ, поскольку варьирование ММ в широком интервале позволило бы оптимизировать характеристики материала для конкретной области применения и изучать влияние ММ и ММР олигомеров в "чистом виде" на процессы формирования сшитых структур.

В целом можно сформулировать задачу как поиск способов синтеза гибкоцепных олигомеров с концевыми функциональными группами, обладающих максимальной степенью молекулярной однородности в широком диапазоне молекулярных масс.

Из принципиально отличающихся друг от друга способов синтеза олигодиенов с концевыми реакционноспособными группами, таких как радикальная теломеризация, направленная деструкция высокомолекулярных каучуков; теломеризация циклоолефинов по реакции метатезиса и, наконец, "живая" полимеризация под действием литийорганических соединений – только последний способ, по крайней мере теоретически, позволяет добиться решения сформулированной задачи синтеза "идеального" олигомера. (Речь не идет, конечно, о том, что остальными способами не могут быть получены жидкие каучуки, пригодные для широкого практического использования.)

Имеется ряд обзоров и книг, посвященных описанию процессов синтеза и применения функциональных олигомеров на основе сопряженных диенов [1–3], однако проблема заслуживает, по мнению автора, более подробного и критического рассмотрения.

В 1956 г. Szwarc [4] открыл явление полимеризации некоторых углеводородных мономеров под действием металлоорганических соединений без обрыва и передачи цепи, которое он назвал "живой" полимеризацией [4]. Практически одновременно с этим Stavely с соавторами [5], а затем Foster и Binder [6] обнаружили, что полимеризация изопрена и бутадиена на металлическом литии

или под действием литийорганических соединений в углеводородной среде приводит к полидиенам почти исключительно структуры 1.4.

В то же время в присутствии даже небольших добавок полярных соединений (эфиры, сульфиды, некоторые третичные амины) образуются полизопрены преимущественно 3,4-а полибутадиены преимущественно 1,2-структуры, как и при полимеризации под действием более тяжелых щелочных металлов. Если учесть при этом, что полимеризация бутадиена и изопрена под действием литийорганических соединений протекает как "живая", то неудивительно, что вскоре использование литиевых систем инициирования полимеризации стало одним из основных направлений в разработке путей синтеза бифункциональных олигодиенов.

Действительно, "живая" полимеризация при условии быстрого инициирования позволяет регулировать ММ полимера простым изменением соотношения концентраций мономера и инициатора, ММР полимера получается исключительно узким (в идеальном случае пуассоновским). Подробно этот вопрос рассмотрен в книге Szwarc [7]. Взаимодействием "живого" полимера (или олигомера) с подходящим реагентом можно получать разнообразные концевые группы.

Казалось бы, что для получения "идеального" бифункционального олигодиена достаточно подобрать дилитиевое соединение, способное быстро присоединять мономер в углеводородной среде в отсутствие каких-либо полярных добавок. В течение десятилетий усилия многих исследователей были направлены на решение именно этой, несложной на первый взгляд задачи.

ВОЗМОЖНЫЕ ПРИЧИНЫ ВОЗНИКНОВЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ ОЛИГОМЕРОВ ПРИ "ЖИВОЙ" ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ИНИЦИATORAX

На пути к синтезу идеального олигомера оказалось довольно много препятствий, которые имеет смысл обсудить сначала в самом общем виде. Если не принимать во внимание микроструктуру полимерной цепи, то можно рассматривать минимум два типа неоднородности – ММР и РТФ.

Самая очевидная причина уширения ММР – медленное инициирование. Этот вариант, как показано Szwarc [7] (см. также работу [8]), приводит в пределе к ММР с узким высокомолекулярным фронтом и затянутым низкомолекулярным "хвостом", при этом индекс полидисперсности $\bar{M}_w/\bar{M}_n \approx 1/33$. Медленное инициирование имеет своим следствием также и то, что при относитель-

но небольших соотношениях начальных концентраций мономера и инициатора M_0/I_0 , характерных для синтеза олигомеров, к моменту исчерпания мономера не весь инициатор успевает прореагировать. В результате образуется олигомер с большей ММ, чем предполагалось. Шварц отмечает, что попытки избежать последствий медленного инициирования путем двустадийного добавления мономера (метод "посева") могут быть успешны лишь при использовании мономеров, полимеризующихся равновесно (например, α -метилстирол). Этот вывод, однако, справедлив лишь в том случае, когда порядки реакции инициирования и роста цепи одинаковы.

В реальных системах дело может обстоять иначе, поскольку кинетика литиевой полимеризации много сложнее простейшей схемы совокупности реакций первого порядка. Например, при полимеризации бутадиена в гептане под действием вторичного литийалкана [9] реакция инициирования имеет порядок по инициатору, близкий к 1.5, а порядок реакции роста — около 0.5. Скорее всего в реакциях инициирования и роста цепи принимают участие разнообразные гомо- и гетероассоциаты литийалкана и образовавшихся активных центров, обладающие различной реакционной способностью [10]. И хотя для вторичных литийалканов проблема медленного инициирования практически отсутствует [11], аналогичные явления в других системах нельзя исключать a priori; это может в некоторых случаях приводить к реальному преимуществу двустадийного варианта, если его проводить при высокой исходной концентрации инициатора с последующим разбавлением до рабочей концентрации. Тем не менее двустадийные варианты не могут дать существенного сужения ММР и получения расчетных ММ, если скорость инициирования на порядки ниже скорости роста цепи.

Второй причиной неоднородности ММР может быть негомогенность реакционной смеси. Если негомогенность связана с нерастворимостью инициатора (многие дилитиевые инициаторы плохо либо совсем нерастворимы в углеводородах), то ее влияние на ММР можно рассматривать как случай медленного инициирования. Более сложный случай негомогенности может быть связан, как будет показано ниже, с частичной нерастворимостью "живого" олигомера. При этом рост цепи происходит одновременно как бы в двух реакторах: в одном (раствор) низкая концентрация растущих цепей и высокая концентрация мономера, во втором (осадок) — высокая концентрация растущих цепей и низкая (относительно раствора) концентрация мономера. Результатом такого процесса является, естественно, бимодальное ММР. Учитывая, что микроструктура полидиеновой цепи при высокой концентрации растущих цепей зави-

сит от их концентрации [12], при таком режиме возможна неоднородность макромолекул и по микроструктуре.

Следующая группа причин молекулярной неоднородности олигомеров может приводить одновременно к двум видам неоднородности: как по ММР, так и по функциональности. Самая тривиальная из них — неоднородность по функциональности самого инициатора. Если раствор инициатора содержит молекулы разной функциональности (в частности, в бифункциональном инициаторе содержится примесь монофункционального соединения), то инициируется одновременно рост цепей с исходно разной функциональностью. Это неизбежно ведет не только к получению олигомера с заметным РТФ, но и к полимодальности ММР, а в случае наличия полифункциональных примесей в инициаторе — к образованию разветвленных макромолекул наряду с линейными.

Источниками неоднородности инициатора по функциональности могут быть побочные реакции при его синтезе, неполное протекание реакции, частичное разложение молекул инициатора, наличие в системе примесей, способныхdezактивировать инициатор. К сожалению, в многочисленных работах по синтезу дилитиевых инициаторов этот вопрос до недавнего времени почти не обсуждался.

Аналогичные нарушения молекулярной однородности могут быть вызваны побочными реакциями, протекающими параллельно реакциям инициирования и роста цепей. Возможный вариант такого побочного процесса был рассмотрен нами на примере модельной реакции взаимодействия вторичного литийалкана с олигобутадиениллитием (ОБЛ) в углеводородной среде [13, 14]. Было обнаружено, что при умеренной температуре (30°C) с заметной скоростью протекает реакция по схеме



С "мертвым" полимером или олигомером реакция металлирования протекает с заметной скоростью либо при значительно более высоких температурах и, как правило, в присутствии сильного электронодонора [15, 16]. Металлирование по схеме (1) сопровождается параллельной реакцией элиминирования LiH , скорость которой соизмерима со скоростью металлирования. Последствия для молекулярной однородности олигомеров, к которым могут привести эти реакции, очевидны, а именно появление цепей, функциональность которых отличается от функциональности исходного инициатора как в большую, так и в меньшую сторону. Заметному вкладу такого рода реакций в случае бифункционального инициатора способствуют высокая концентрация инициатора и от-

носительно низкая концентрация мономера, т.е. возможность достаточно продолжительного существования непрореагировавшего инициатора и уже образовавшихся "живых" цепей.

Потеря функциональности возможна также на стадии роста цепей, поскольку любой процесс "живой" полимеризации является таковым лишь условно – реакции ограничения роста в той или иной степени протекают в любой системе. Вопрос об относительном характере понятия "живая" полимеризация, подробно обсужденный в уже упомянутой книге Szwarc [7], в последнее время стал предметом довольно оживленной дискуссии, связанной с интенсивным развитием исследований по "живой" катионной полимеризации [17–20], для которой эта проблема является, очевидно, существенно более актуальной, чем для литиевой полимеризации.

Matyjaszewski [21] предложил классифицировать процессы "живой" полимеризации в зависимости от соотношения скоростей реакций роста и ограничения роста цепей и общего времени жизни цепей. Такой подход вполне оправдан при синтезе бесфункциональных полимеров на монофункциональных инициаторах, когда реакции ограничения роста цепи приводят лишь к уширению ММР при синтезе высокомолекулярных полимеров. В случае бифункционального инициатора при синтезе бифункционального олигомера последствия таких реакций могут оказаться более катастрофическими для функциональности, чем для ММР, так как они не замедляются к концу полимеризации (если не считать передачу на мономер), когда ММР практически сформировано.

Вклад побочных реакций должен возрастать с увеличением глубины превращения, и в большой степени зависит от среды. В работе Gehrke с соавторами [22] измерены относительные константы передачи цепи k_t на некоторые ароматические углеводороды, а также на гексен-1 (k_t^s) в среде ТГФ при полимеризации бутадиена на органических Li-, Na- и K-инициаторах; показано, что для Na при 20°C k_t^s меняется от 0.2×10^{-4} (бензол) до $\sim 6 \times 10^{-4}$ (толуол). В случае Li даже для толуола $k_t^s \sim 10^{-5}$, надо полагать, что для бензола и насыщенных алифатических углеводородов k_t^s должна быть еще меньше, а константа передачи на мономер k_t^m не превышает 10^{-7} . В то же время Згонник с соавторами, показали, что в чисто углеводородных средах величина k_t^m значительно выше и достигает значений $\sim 10^{-5}$, а в присутствии небольших добавок доноров возрастает в несколько раз [23].

Имеет смысл оценить верхний предел величины k_t^s и k_t^m , после которого реакции передачи це-

пи на растворитель и мономер могут существенно влиять на РТФ олигомеров. Примем, что степень полимеризации олигомера равна 100 (для олигобутадиена это соответствует $M \sim 5.5 \times 10^3$), а доля активных центров, принявших участие в реакции передачи цепи, не превышает 1%. Тогда один акт передачи должен приходиться не менее чем на 10000 актов роста ($\Delta = 10^{-4}$). Отсюда следует, что предельное значение для k_t^m составляет 10^{-4} . Принимая концентрацию передатчика S_0 постоянной и равной 10 моль/л (растворитель) и считая порядок обеих реакций по активным центрам одинаковым, легко получить $\Delta \approx 10k_t^s \ln \frac{M_0}{M}$, где M – конечная концентрация мономера. Если глубина полимеризации составляет 90–99%, то наше условие соблюдается при $k_t^s < (2-4) \times 10^{-6}$. Очевидно, что упомянутые выше значения k_t^s исключают использование Na или K в качестве противоионов и делают проблематичным применение алкилбензолов, а также олефинов в качестве растворителей для синтеза однородных по функциональности олигодиенов.

Значения k_t^s , приведенные в работе [22], измерены по изменению максимальной ММ полибутадиенов в зависимости от концентрации передатчика цепи. Эти данные никак не учитывают возможную реакцию передачи цепи на полимер, так как последняя не меняет общего числа макромолекул и наиболее существенна к концу полимеризации, когда ММР в основном сформировалось. В то же время влияние передачи на полимер для РТФ может быть достаточно заметным, поскольку, не меняя средней функциональности, она приводит к образованию моно- и бесфункциональных макромолекул, с одной стороны, и полифункциональных, к тому же разветвленных, – с другой. Принимая во внимание, что элементарные звенья полибутадиена и полизопрена имеют олефиновую природу, следует ожидать, что величина относительной константы передачи цепи на полимер k_t^p будет близка к константе передачи на олефин (для Na-противоиона $\sim 2.5 \times 10^{-4}$). При тех же начальных условиях отношение числа актов передачи цепи на полимер к числу актов роста Δ' определяется из выражения $\Delta' \approx k_t^p \left(\ln \frac{M_0}{M} + 1 \right)$. Отсюда предельно допустимая величина $k_t^p \sim (2-4) \times 10^{-5}$. Очевидно, что и с этой точки зрения пригодны, видимо, только литийорганические инициаторы.

Выше уже говорилось о том, что полярные добавки, используемые в ряде случаев для ускорения инициирования или необходимые для синтеза инициатора, могут существенно менять микро-

структуре олигомеров в сторону уменьшения до 1,4-звеньев. Однако влияние этих добавок, особенно в случае синтеза функциональных олигомеров, должно сильно сказываться на интенсивности реакций ограничения роста цепей. Как уже отмечалось [16], реакции металлизирования полидиенов литийалканами существенно ускоряются в присутствии электронодоноров, поскольку они усиливают карбанионный характер реагентов, повышая тем самым их нестабильность и реакционную способность, в том числе и в побочных реакциях. Кроме того, полярные соединения часто сами могут быть объектами атаки карбанионов, подвергаясь, в частности, металлизации. Например, растворы полибутадиениллития в ТГФ полностью дезактивируются за 20 сут при 20°C, а в диметоксиэтане даже при 0°C [24]. Хотя для полимеризации под действием натрийорганических соединений отмечается, напротив, стабилизирующее действие электронодоноров [25, 26], эти системы существенно менее стабильны, чем литиевые. Вклад реакций передачи и обрыва зависит, очевидно, и от температурного режима полимеризации, так как эти реакции имеют как правило более высокую энергию активации, чем реакция роста цепи.

Возможны, наконец, побочные реакции, не связанные с процессами инициирования и полимеризации, протекающие параллельно с основной реакцией формирования концевых групп. Классическим примером может служить хорошо изученная реакция взаимодействия полистириллития (PsLi) с CO_2 [27], когда наряду с PsCOOLi образуются $(\text{Ps})_2\text{C=O}$ и $(\text{Ps})_3\text{COLi}$. Протекание побочных реакций в зависимости от условий проведения процесса подробно изучалось Згонником с соавторами [28, 29] на примере взаимодействия "живых" олигомеров с некоторыми карбонильными соединениями.

Еще одной из побочных реакций, которые могут приводить к образованию дефектных по функциональности макромолекул при формировании концевых групп, является элиминирование LiH , в той или иной степени сопровождающее многие процессы с участием литийорганических соединений [30], особенно при повышенных температурах. В обзоре [31] приводятся многочисленные примеры реакций аллиллитиевых соединений (моделирующих концевое звено ОБЛ), в результате которых целевой продукт присоединения получается практически всегда с выходом намного ниже 100%.

Мы изучали взаимодействие 2-гексиллития с некоторыми реагентами [32] и обнаружили, что в углеводородной среде при комнатной температуре присоединение бензальдегида сопровождается образованием до 20% гексенов (наряду с целевым вторичным спиртом), а при взаимодействии с оки-

сью стирола в гексены превращается до 90% гексиллития. Даже взаимодействие с окисью этилена, которая, как принято считать, реагирует с литийорганическими соединениями количественно с образованием первичных спиртов, дает до 10% гексенов при комнатной температуре, и только при температуре около -78°C в продуктах реакции гексены не обнаружены. Заметное количество LiH образуется и в процессе присоединения 2-гексиллития к 1,1-дифенилэтилену, которое в углеводородной среде при комнатной температуре проходит весьма медленно. И хотя литийалильные концевые группы "живых" олигодиенов должны быть гораздо более устойчивы, чем вторичный литийалкан, и поэтому менее подвержены подобным реакциям, возможность появления дефектных по функциональности макромолекул и по этой причине не может быть полностью исключена.

Конечно, самой тривиальной причиной потери функциональности может быть наличие в реакционной смеси неконтролируемых примесей, способных дезактивировать литийорганические соединения (вода и кислород в первую очередь). Действительно, если при использовании монофункционального инициатора примеси просто требуют дополнительного расхода инициатора (так называемое титрование примесей позволяет практически полностью избежать их вредного влияния), то в случае бифункционального инициатора почти неизбежно образование соответствующей доли монофункциональных макромолекул за счет дезактивации одного из двух активных центров. Однако при синтезе олигомеров эта причина вряд ли может играть существенную роль, так как методы подготовки реагентов, применяемые при проведении процессов "живой" полимеризации, обеспечивают содержание дезактивирующих примесей на уровне не выше 10^{-5} – 10^{-6} моль/л, тогда как концентрация инициатора составляет обычно $\sim 10^{-1}$ моль/л.

Итак, анализ возможных причин появления молекулярной неоднородности при синтезе бифункциональных олигодиенов под действием бифункциональных литийорганических инициаторов показывает, что разнообразие этих причин достаточно велико.

При обсуждении конкретных полимеризационных систем будет отмечаться, какие из перечисленных выше причин возникновения неоднородности наиболее вероятны в том или ином случае, поскольку только такой анализ позволяет в какой-то мере оценить вероятность получения достаточно однородного олигомера в каждом варианте синтеза.

АНАЛИЗ МОЛЕКУЛЯРНОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ ОЛИГОДИЕНОВ С КОНЦЕВЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

В большинстве работ по синтезу бифункциональных олигодиенов авторы ограничиваются определением средней функциональности и качественными доказательствами бифункциональности олигомеров без данных по РТФ. Такое положение связано с большими трудностями определения РТФ, а также и с тем обстоятельством, что этому вопросу уделялось незаслуженно мало внимания. Обычно считалось достаточным доказательством бифункциональности олигомера хорошее совпадение рассчитанной и определенной анализом средней функциональности, тем более в тех случаях, когда предполагаемая схема получения инициатора и олигомера представлялась вполне однозначной. Однако такой подход нельзя считать оправданным.

Во-первых, вследствие неизбежных ошибок определения ММ олигомеров (обычно не менее 10%) и концентрации концевых групп, а следовательно, и эквивалентной молекулярной массы $M_{экв}$ (не менее 5% в самом благоприятном случае) [33] ошибка определения средней функциональности $\bar{f}_n = \bar{M}_n / M_{экв}$, не может быть меньше 15%. Таким образом, при истинной $\bar{f}_n = 2$ возможен разброс измеренных величин от 1.7 до 2.3. Во-вторых, средняя функциональность в принципе мало что говорит об РТФ, поскольку, например, эквимольная смесь моно- и трифункционального олигомеров будет иметь $\bar{f}_n = 2$, как и чисто бифункциональный продукт. В качестве иллюстрации формального подхода можно привести одну из ранних работ [34], где для повышения функциональности предлагается переосаждение олигомера, при котором удаление низкомолекулярных нелетучих примесей приводит к росту измеренной методом парофазной осмометрии величины \bar{M}_n .

Очевидно, что возможность протекания побочных реакций, в том числе и приводящих к перераспределению функциональности, о которых в приори мало что известно, делает прямой анализ РТФ абсолютно необходимым. Одна из первых методик, предложенных для анализа РТФ олигодиенов радикальной полимеризации с концевыми группами ОН и СООН, предложенная в 1973 г. [35], заключается в элюировании образца олигомера из хроматографической колонки, заполненной силикагелем, элюентом переменного состава, меняющегося ступенчато, с отбором фракций элюата. В каждой фракции определяется количество олигомера, его \bar{M}_n и концентрация концевых групп, т.е. функциональность. Построенная хро-

матограмма состоит из нескольких пиков, первый из которых соответствует бесфункциональной фракции, второй – монофункциональной и т.д. Метод весьма информативен, однако исключительно длителен и трудоемок. Неудивительно, что он практически не используется авторами работ, посвященных синтезу олигомеров.

Гораздо более перспективны хроматографические методы, позволяющие анализировать РТФ олигомеров, используя непосредственную запись хроматограммы без отбора проб и анализа многочисленных фракций, особенно хроматография в критической области (ХКО), т.е. в условиях, когда объем удерживания линейных макромолекул не зависит от ММ и определяется лишь числом и природой функциональных групп в макромолекулах [36]. Метод ХКО был с успехом применен для анализа ряда олигомеров типа простых и сложных полизэфиров, в том числе эпоксидных смол; во всех случаях удалось обнаружить наличие макромолекул всех мыслимых типов функциональности [37–40].

В то же время для олигодиенов реализация ХКО оказалась не столь просто осуществимой. Из-за больших различий в сорбционной способности слабополярной основной цепи и полярных концевых групп (в основном речь идет о гидроксильных концевых группах) критическая область для основной цепи соответствует такому составу элюента, при котором функциональные макромолекулы сорбируются практически необратимо [36]. Попытки решить проблему создания метода хроматографического анализа РТФ гидроксиолигодиенов, приемлемого для широкого практического использования, предпринимались с середины 70-х годов [41–43], однако лишь недавно нам удалось подобрать хроматографическую систему [44], которая позволяет полностью разделить макромолекулы по их функциональности (от 0 до 3) независимо от их ММ. Одновременно определяется \bar{M}_n каждой фракции из той же хроматограммы, что дает возможность полностью рассчитать РТФ образца. При этом оценивается и однородность олигомера по ММР, в том числе и наличие полимодальности ММР, которая далеко не всегда может выявляться при ГПХ-анализе.

Очевидно, что лишь при использовании подобных методов для характеристики получаемых олигомеров возможно правильно оценить как качество олигомеров, так и соответствие предполагаемой схемы их синтеза реальным процессам.

В ряде работ, посвященных синтезу дилитиевых инициаторов, используется достаточно простой способ качественной оценки степени бифункциональности инициатора по прочности трехблочных сополимеров типа ПС–ПБ–ПС (СБС) или ПС–полиизопрен–ПС (СИС), получаемых на ис-

пытаем инициаторе. Эта оценка основана на том, что прочность образца резко падает при наличии примеси дубличного сополимера, который образуется, как принято считать, только из монофункциональной примеси. С таким подходом в принципе можно было бы согласиться, если бы была исключена возможность протекания побочных реакций в ходе инициирования бифункциональными инициаторами. Однако, как показано ниже, относительная интенсивность побочных реакций может существенно возрастать с увеличением концентрации инициатора, которая при синтезе олигомеров на 1–2 порядка выше, чем при синтезе обсуждаемых блок-сополимеров. Поэтому высокая степень бифункциональности инициатора еще не гарантирует высокой степени бифункциональности получаемого на нем олигомера. Кроме того, вывод о том, что примеси дубличного сополимера резко снижают прочность термоэластопластов, сделан на основе экспериментов, в которых размеры блоков в ди- и триблочных сополимерах были соизмеримы [45]. В то же время в реальных системах ММ дубличных макромолекул может быть в несколько раз выше, чем ММ основных триблочных, поэтому их вредное влияние на прочность может оказаться не слишком заметным.

ОСНОВНЫЕ ВИДЫ ЛИТИЙОРГАНИЧЕСКИХ ИНИЦИАТОРОВ ДЛЯ СИНТЕЗА БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ОЛИГОДИЕНОВ

Для синтеза дилитиевых инициаторов предложено множество разных способов, которые можно разделить на несколько групп. Анализ имеющейся информации позволяет утверждать, что это разнообразие связано не столько со стремлением расширить объем знаний по химии такого рода соединений, сколько с целенаправленными разработками инициирующих систем, позволяющих получать олигомеры с максимальной степенью молекулярной однородности. Тот факт, что до последнего времени продолжают появляться работы, в которых предлагаются либо новые инициаторы, либо описывается модификация известных, свидетельствует как о том, что проблема до сих пор полностью не решена, так и о том, что именно инициирующая система является лимитирующим фактором с точки зрения основных качественных характеристик олигомеров.

Практически единственным способом получения монофункциональных литийорганических инициаторов полимеризации является взаимодействие алкилгалогенидов с металлическим литием [46]. Естественно, что первые работы по синтезу дилитиевых инициаторов были основаны на аналогичных реакциях дигалогеналканов, однако в большей части работ описаны другие методы син-

теза таких инициаторов: взаимодействие непредельных соединений с литием через стадию образования анион-радикалов и комплексов с переносом заряда; реакция металлизации, чаще в варианте диспропорционирования монолитиевых производных; присоединение литийалканов к соединениям с двумя активными связями C=C, преимущественно неспособным к гомополимеризации.

Кроме того, описан ряд монолитиогорганических инициаторов, содержащих в молекуле так называемые защищенные функциональные группы, которые по завершении полимеризации оказываются концевыми и могут быть легко превращены в нужные функциональные группы.

Дилитийалканы, получаемые взаимодействием дигалоидалканов с литием

Первое сообщение о синтезе дилитийалканов взаимодействием α,ω -дигалоидалканов от C₁ до C₁₀ с литием в эфире относится к 1953 г. [47]; достаточно высокий выход дилитийалканов наблюдался, начиная с C₄ и высших дигалоидов. Получение по аналогичной реакции дилитийалканов в углеводородной среде впервые описано в патенте Eberly [48] вскоре после открытия процессов "живой" полимеризации. В отличие от монолитийалканов, неограниченно растворимых в углеводородах, дилитийалканы в углеводородах практически нерастворимы, поэтому реакция взаимодействия дигалоидалканов C₃–C₈ (преимущественно дихлоралканов) с литием возможна лишь при условии постоянного обновления поверхности лития путем проведения реакции в шаровых или стержневых мельницах. При этом образуется суспензия, состоящая из дилитийалкана, галогенида лития и непрореагировавшего лития. Как и в предыдущей работе, выход дилитийалканов достаточно высок (>50%) для 1,4-дихлорбутана и высших гомологов; в случае 1,3-дихлорпропана выход составил 17% скорее всего вследствие внутримолекулярной циклизации на стадии хлорлитийпропана. В патенте Eberly нет данных об использовании получаемых дилитийалканов в качестве инициаторов полимеризации, каких-либо последующих публикаций по синтезу олигомеров на основе этих инициаторов в углеводородной среде обнаружить не удалось.

Нами была сделана успешная попытка воспроизведения синтеза 1,4-дилитийбутана взаимодействием 1,4-дихлорбутана с литием в гептане, причем вместо механического воздействия на металл использовалась обработка реакционной смеси ультразвуком [49]. Полимеризация бутадиена под действием полученной суспензии протекала с характерным для дилитиевых "живых" полимеров резким нарастанием вязкости реакционной смеси. После обработки "живого" олигомера окисью эти-

лена был получен олигомер, содержащий около 90% 1,4-звеньев (примерно поровну *цис*- и *транс*-), со средней функциональностью, близкой к двум. Однако ММ олигомера в несколько раз превышала расчетную при индексе полидисперсности ~1.5, что свидетельствует о медленном инициировании. Это неудивительно, поскольку даже растворимые первичные литийалканы в углеводородной среде инициируют полимеризацию диенов весьма медленно [11], для нерастворимого дилитийалкана такое поведение тем более должно быть характерно.

Синтез аналогичных дилитийалканов в эфирной среде с последующим использованием их для получения олигомеров или сополимеров описан в японских патентах [50, 51]. Как и следовало ожидать, наличие в реакционной смеси эфира не только резко меняет микроструктуру образующихся олигомеров (более 50% звеньев структуры 1.2), но и существенно понижает функциональность, которая в случае обрыва CO₂ и формировании концевых карбоксильных групп не превышает 1.5.

В отличие от первичных вторичные литийалканы присоединяют диены и стирол достаточно быстро [11, 52, 53], что связано, очевидно, со значительно меньшей прочностью ассоциатов вторичных литийалканов по сравнению с первичными. Представлялось весьма интересным проверить, не распространяется ли это отличие на соответствующие дилитийалканы. Совершенно неожиданно оказалось, что дивторичный дихлоралкан-2,5-дихлорексан не только энергично реагирует с литием в чисто углеводородной среде (как в бензоле, так и в алифатических растворителях), но и образует при этом довольно концентрированные растворы (до 1 экв/л) соответствующего 2,5-дилитийгексана (ДЛГ) [54]. Из высших дивторичных дихлоридов (2,6-дихлоргептана и 2,7-дихлороктана) также могут быть получены растворы соответствующих дивторичных дилитийалканов (ДВДЛА), а именно 2,6-дилитийгептан и 2,7-дилитийоктан. Выход ДЛГ может достигать 90% от теоретического.

Характерным отличием полимеризации диенов под действием ДВДЛА от процессов, протекающих в присутствии монолитиевых инициаторов, является образование на начальной стадии высоковязкого осадка нерастворимого бифункционального олигомера. В дальнейшем осадок растворяется, вязкость реакционной смеси резко возрастает. После исчерпания мономера добавление окиси этилена приводит к образованию плотного геля. Полученные таким образом олигомеры имеют довольно узкое ММР ($\bar{M}_w/\bar{M}_n \approx 1.1\text{--}1.2$), \bar{M}_n близка к расчетной в интервале $M = (2.5\text{--}15.0) \times 10^3$, доля 1,4-звеньев (примерно поровну *цис*- и *транс*-) превышает как правило 85% (при $M > 5 \times 10^3$ доходит

до 90%), а средняя функциональность по OH-группам близка к двум.

Однако подробное изучение хода полимеризации и получаемых продуктов показало, что степень молекулярной однородности олигомеров весьма сильно отличается от предполагавшейся. Образование нерастворимого осадка низкомолекулярного "живого" бифункционального олигомера приводит к тому, что рост цепей происходит в совершенно разных условиях в растворе, где остается часть "живых" цепей, и в осадке. В растворе реакция протекает при сравнительно низкой концентрации активных центров и достаточно высокой концентрации мономера. В осадке, напротив, концентрация активных центров оказывается огромной (до нескольких моль/л), а концентрация мономера низка, рост цепей лимитируется скорее всего скоростью диффузии мономера в полутвердую массу. Учитывая к тому же, что порядок реакции роста цепей по концентрации активных центров существенно ниже первого, неудивительно, что в растворе образуются макромолекулы значительно большей ММ, чем в осадке. В итоге на начальной стадии процесса наблюдается резко выраженная бимодальность ММР, после растворения осадка рост ММ обеих фракций происходит примерно с одинаковой скоростью, что сглаживает относительную разницу. Поэтому в зависимости от условий полимеризации возможно либо слияние обоих пиков на гель-хроматограмме в один пик (как правило при высокой начальной концентрации реагентов), либо сохранение явно выраженной бимодальности до конца процесса. Высокая концентрация активных центров в осадке приводит также к появлению структурной неоднородности полимерных цепей, поскольку микроструктура полидиенов при литиевой полимеризации в углеводородной среде зависит от концентрации "живых" цепей: при их концентрации выше 0.1 моль/л доля структур 1.2 практически линейно увеличивается с повышением концентрации Li [12, 55]. Поэтому срединная часть макромолекул, "прошедших" через фазу осадка, существенно обогащена 1,2-звеньями (до 50%), т.е. они являются структурными блок-сополимерами. Макромолекулы, рост которых проходил в растворе, имеют нормальную микроструктуру.

Однако самыми разочаровывающими оказались результаты анализа РТФ [56]. Олигомеры, полученные в алифатических растворителях, имели полный набор функциональностей – от 0 (~1%) до 3. При полимеризации в бензоле образование трифункциональной фракции незначительно, но доля монофункциональной может достигать 30 мол. %. При этом \bar{M}_n монофункциональной фракции всегда существенно выше (в 1.5–2 раза) по сравнению с бифункциональной фракцией, очевидно, потому,

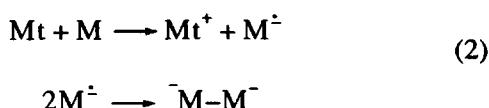
что рост монофункциональных макромолекул происходит преимущественно в растворе, а бифункциональных – преимущественно в осадке. Интересна еще одна особенность РТФ: в образцах, содержащих трифункциональную фракцию, всегда присутствует небольшая доля разветвленной бифункциональной фракции. Величина средней функциональности по данным анализа РТФ колеблется от ~1.7 до 1.98, что вполне укладывается в пределы разброса по данным брутто-анализа, о которых говорилось в предыдущем разделе.

Все упомянутые особенности РТФ и ММР позволяют сделать вывод о том, что основные виды молекулярной неоднородности олигомера формируются на начальной стадии процесса. В частности, образование трифункциональной фракции наряду с монофункциональной и разветвленной бифункциональной может быть объяснено реакцией металлизации бутадиениллитиевого активного центра вторичным литийалканом, еще не успевшим присоединить мономер, причем внутримолекулярное металлизование приводит к бифункциональным разветвленным макромолекулам, межмолекулярное – к моно- и тримолекулярным. Учитывая высокую концентрацию Li в осадке и квадратичную зависимость скорости металлизации от концентрации “живых” цепей [14], низкую концентрацию мономера в осадке, эта реакция вполне может составить конкуренцию реакции иницирования.

Дополнительное количество монофункциональных макромолекул может образоваться вследствие элиминирования LiH, которым как правило сопровождается реакция металлизации. В то же время высокое содержание монофункциональной фракции при малом количестве трифункциональной при полимеризации в бензоле пока не нашло объяснения.

Инициаторы, получаемые взаимодействием ненасыщенных углеводородов с литием

Специфичной для синтеза бифункциональных инициаторов является реакция между непредельным соединением и металлом. Общепринятая схема реакции предполагает первоначальное образование анион-радикала путем переноса электрона от металла к мономеру с последующей рекомбинацией радикальных центров и образованием “диамиона”



Вариант такого процесса – использование вместо самого металла комплексов с переносом заряда (КПЗ), получаемых при взаимодействии метал-

ла с полиядерными ароматическими углеводородами. Эти реакции можно было бы рассматривать как идеальный путь получения дилитиевых инициаторов, если бы не то обстоятельство, что реакции по схеме (3) в чисто углеводородной среде либо вообще не идут, либо идут чрезвычайно медленно, поэтому практически все инициаторы такого рода получают либо в присутствии, либо непосредственно в среде соединений, способных сольватировать активные центры.

Классический инициатор такого типа – дилитийтетрамер α -метилстирола, получаемый в среде ТГФ или в присутствии других электроно-доноров [6, 57–59]. Преимуществом α -метилстирола перед большинством других мономеров является равновесный характер его полимеризации, вследствие чего при избытке металла невозможно образование дилитиевых соединений, более высокомолекулярных, чем тетramer. Еще более привлекателен в этом отношении 1,1-дифенилэтилен (ДФЭ), вообще неспособный к гомополимеризации и образующий при взаимодействии с литием димерный продукт – 1,4-дилитий-1,1,4,4-тетрафенилбутан, растворимый в присутствии электроно-доноров, в частности анизола [60, 61]. Хотя анизол слабо влияет на микроструктуру полидиенов [62], его использование представляется неоправданным, поскольку это соединение может быть активным передатчиком или агентом обрыва цепей. По нашим наблюдениям, дилитийтетрамер α -метилстирола в присутствии анизола дезактивируется в течение нескольких секунд [63]. К тому же низкая летучесть аанизола исключает возможность его последующего удаления методом замены растворителя – приемом, который использован в ряде работ по получению дилитиевых инициаторов в присутствии летучих доноров.

Описано взаимодействие ДФЭ с избытком лития в бензоле в отсутствие доноров с образованием довольно концентрированного (до 0.1 моль/л) раствора дилитиевого инициатора [64], при этом расходуется менее трети взятого в реакцию ДФЭ. Предполагается, что избыток его сольватирует катион лития, обеспечивая растворимость дилитиевого соединения. Это предположение подтверждается и тем фактом, что полимеризация изопрена под действием получаемого инициатора приводит к полимеру, содержащему до 40% звеньев 3,4-структур. Бифункциональность “живого” полизопрена качественно подтверждается гелеобразованием при обработке его дивинилбензолом. К сожалению, нет других сведений о структуре полидиенов, полученных в углеводородной среде в присутствии ДФЭ, что было бы прямой проверкой его донорной способности. Тем не менее, если такой инициатор и обеспечивает высокую степень бифункциональности полидиена, низкое содержание

1,4-звеньев в полимере делает его не слишком привлекательным.

Были предприняты попытки получения инициатора на основе лития и α -метилстирола в чисто углеводородной среде с применением механического воздействия на металл (в вибромельнице) [65]. При этом образуется дисперсия, которая способна инициировать полимеризацию бутадиена, однако чрезвычайно медленно. Вследствие очень низкой концентрации растущих цепей образуется сверхвысокомолекулярный полибутадиен с характеристической вязкостью до 30 дL/g, содержащий >90% 1,4-цис-звеньев. Использование так называемого биметалла Li/Na в аналогичном процессе приводит к получению более эффективного инициатора [66], причем при полимеризации изопрена микроструктура полимера определяется в основном литиевой компонентой инициатора. Тем не менее для получения относительно низкомолекулярных олигомеров с узким ММР эти инициаторы, очевидно, непригодны.

В довольно обширной патентной литературе описаны различные варианты синтеза дилитиевых инициаторов взаимодействием лития как с диенами (главным образом с изопреном), так и с винилароматическими соединениями в присутствии или в среде эфиров или третичных аминов с их последующим удалением путем отгонки или так называемой замены растворителя [67–70] или без нее [71, 72]. Во всех случаях отмечается, что эфиры или амины удаляются далеко неполностью, вследствие чего получаемые олигодиены имеют долю 1,4-звеньев в большинстве случаев существенно ниже 80%. Reed [73] описал синтез инициатора взаимодействием лития с изопреном в присутствии стильбена или 2-метилнафталина в смесях диэтилового эфира с толуолом или циклогексаном с последующей отгонкой эфира вместе с частью углеводорода. Данные по структуре и средней функциональности олигомеров указывают на то, что эфир при отгонке удаляется неполностью; подтверждается возможность передачи цепи на толуол в этой системе.

Аналогичные выводы можно сделать из более поздней работы Abadie и Satiby [74], которые получали инициатор в ТГФ либо взаимодействием бутадиена с литийнафталином, либо ДФЭ с литием и последующей форполимеризацией бутадиена до степени полимеризации около 10. После этого из раствора "живого" олигобутадиенилдилития отгоняли ТГФ, продукт растворяли в толуоле, толуол отгоняли; процедуру растворения в толуоле и его отгонку повторяли от двух до восьми раз.

Из всех описанных в литературе дилитиевых инициаторов, получаемых взаимодействием лития с диенами, только два не требуют присутствия электронодоноров (если не считать упоминавшуюся

выше работу с ДФЭ [64]). В одном случае проблема соотношения скоростей инициирования и роста цепи решается путем использования в качестве комплексообразователя кислот Льюиса, а именно, триалкилов алюминия, которые резко снижают скорость полимеризации [75] и повышают растворимость "живого" бифункционального олигодиена. Оказалось, что изопрен реагирует с литием в присутствии AlR_3 с образованием растворимого в углеводородах низкомолекулярного бифункционального олигоизопрена, концевые группы которого имеют строение комплекса типа $\text{R}'\text{-Li} \cdot \text{AlR}_3$ [76, 77]. Реакция практически прекращается после израсходования AlR_3 . Дальнейшая полимеризация бутадиена, требующая, однако, повышенных температур, приводит к образованию олигомеров, содержащих до 80% 1,4-звеньев. К сожалению, алюминийалкилы оказались довольно активными агентами передачи цепи [78], вследствие чего средняя функциональность олигомеров не превышает 1.7–1.8 даже при $M = (3.0–3.5) \times 10^3$; при попытках получения более высокомолекулярного продукта функциональность катастрофически падает.

В другом случае в реакции с Li используются сопряженные диены с внутренними двойными связями, неспособные к гомополимеризации, в частности 2,4-гексадиены и 1,3-циклооктадиен [79, 80]. Для ускорения реакции и повышения концентрации инициатора в качестве растворителя используют смеси бензола с триэтиламином (ТЭА), хотя возможно проведение реакции в чистом бензоле. Получаемые олигомеры—гидроксилолигоизопрены и гидроксиолигобутадиены довольно подробно изучены. Олигомеры имеют узкое ММР ($\bar{M}_w/\bar{M}_n < 1.1$) в широком интервале ММ, доля 1,4-звеньев для относительно высокомолекулярных олигомеров ($M \sim 1.0 \times 10^4$) достигает 75–80%, для низкомолекулярных ($M \sim 3.5 \times 10^3$) в присутствии ТЭА эта доля не превышает 70%.

Инициирующая система на основе гексадиена-2,4 представляет особый интерес, поскольку на ее примере можно наглядно показать недостаточность брутто-характеристик для оценки параметров молекулярной однородности функциональных олигомеров. Используя разработанный нами метод анализа РТФ гидроксиолигобутадиенов [44], мы исследовали образцы олигомеров, полученных с использованием этой системы [81]. Инициаторы были синтезированы в трех вариантах: в бензоле в отсутствие донора, в смеси бензола с ТЭА (1 : 1) и в бензольном растворе *трет*-бутилата лития (~0.3 моль/л).

Выяснилось, что во всех трех случаях после введения мономера в раствор инициатора система становится гетерогенной, т.е. ведет себя аналогично тому, как это описано ранее для инициирования ДВДЛА. Последующая гомогенизация ре-

акционной смеси быстрее всего происходит в присутствии ТЭА, в отсутствие доноров гетерогенность сохраняется до значительно более глубокой конверсии мономера. Во всех трех случаях олигомеры содержат не более 60% бифункциональной фракции, остальное – моно- и трифункциональные, причем только в отсутствие доноров их мольные доли почти одинаковы, так что средняя функциональность близка к двум. Минимальное значение средней функциональности (~1.70) получено в присутствии ТЭА. Очевидно, что и в этой системе имеют место побочные реакции, не предусмотренные схемой синтеза инициатора, причем в присутствии электронодоноров реакции типа передачи цепи играют существенно большую роль, чем в чисто углеводородной системе. Наряду с наличием РТФ наблюдается полимодальность ММР, которая связана, очевидно, как с наличием РТФ с самого начала полимеризации, так и с гетерогенностью полимеризата, которая является, по всей видимости, общим явлением для всех дилитиевых систем в отсутствие сильных комплексообразователей.

Инициаторы, получаемые с помощью реакций металлизации и диспропорционирования

Принципиальной особенностью синтеза инициаторов с использованием реакций металлизации литийалканами углеводородов с подвижными атомами водорода или диспропорционирования некоторых монолитиевых соединений является то обстоятельство, что получаемые дилитиевые (или полилитиевые) соединения как правило не растворимы в углеводородах. Это позволяет отделить их от избытка монолитиевого соединения или от других растворимых примесей (в том числе монофункциональных) фильтрованием и промывкой. Одним из немногих исключений является дилитий-*o*-карборан, получаемый металлизированием *o*-карборана бутиллитием, растворимый в углеводородах и позволяющий получать олигодиены с высоким содержанием 1,4-звеньев (~85%) [82]. Данных по ММР и функциональности образующихся олигомеров недостаточно для того, чтобы сделать выводы о "качестве" этого инициатора, однако тот факт, что полимеризация проводится десятки часов при 50–60°C, позволяет предположить низкую активность инициатора и высокую вероятность протекания реакций гибели и передачи цепи. Мы не располагаем сведениями о продолжении работ в этом направлении.

Аналогичное положение с инициаторами, получаемыми металлизированием полиметилароматических соединений [83], ди- или полиаллилсиликанов [84], ди- и триаллиламинов [85], N,N'-дибутил-N,N'-дифенилэтилендиамина [86]. Правда, в работе [87] показано, что при металлизации аллилами-

нов образуется смесь литийорганических соединений разной функциональности и разной структуры; диаллилметиламин металлизируется преимущественно по метильной группе, имеют место реакции присоединения RLi по двойным связям, не удается получить трифункциональное соединение металлизированием триаллиламина.

Другая группа полифункциональных литийорганических соединений, предлагавшихся в качестве инициаторов полимеризации, получается по реакции "автометаллизации", точнее диспропорционирования монолитиевых производных аллильной или бензильной природы. Сами монолитиевые соединения получают присоединением литийалкана (в основном *втор*-бутиллития) к диену [88–90] или к α-метилстиролу [91]. Инициаторы представляют собой темноокрашенные порошки, не растворимые в углеводородах, что позволяет отделять их от возможных примесей исходных соединений и растворимых продуктов реакции фильтрованием и промывкой. Следует, однако, отметить, что подобные реакции, как и реакции металлизации, вряд ли могут привести к получению однородных по функциональности инициаторов.

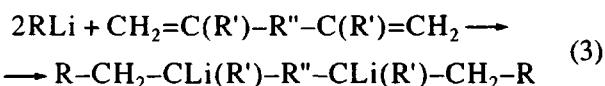
Во-первых, присоединение любого мономера к литийалкану всегда дает набор продуктов: моно-, ди-, тримеры и т.д. [92], имеющих не один аллильный или бензильный атом водорода, способный замещаться на металл. Во-вторых, реакции диспропорционирования, проводимые как правило при повышенных температурах, неизбежно сопровождаются реакцией элиминирования LiH, который может отщепляться и от уже полученного дилитиевого производного. Если учесть, что литийаллильные или литийбензильные соединения практически не растворимы в углеводородах, сомнительно, что их можно полностью отделить промывкой от ди- или полилитиевых соединений, тем более принимая во внимание возможность образования смешанных ассоциатов. Совершенно невозможно предотвратить дальнейшее металлизование дилитиевых соединений в полифункциональные соединения, так как скорости этих реакций соизмеримы. Показано, например, что термализ олигобутадиениллития при 80°C приводит к образованию макромолекул, содержащих до 11–15 атомов лития при одновременно элиминировании LiH [93]. Образование трилитиевого производного наряду с дилитиевым обнаружено при взаимодействии избытка *n*-бутиллития с олигобутадиениллитием при температурах выше 50°C [94].

Поскольку элиминирование гидрида лития сопровождается образованием диеновых структур, появляется возможность присоединения любого из активных центров к этим группировкам и формирования разветвленных молекул самой разнообразной функциональности. Короче говоря, такой

путь синтеза инициаторов для получения молекулярно однородных бифункциональных олигомеров представляется малоперспективным.

*Синтез дилитиевых инициаторов
присоединением литийалканов к углеводородам
с двумя изолированными двойными связями*

Весьма привлекательной представляется следующая схема синтеза бифункциональных инициаторов:



Для успешного осуществления подобных реакций необходимо соблюдение ряда условий. Во-первых, двойные связи исходного диолефина должны быть достаточно активны в реакции присоединения, но не должны быть способны к росту цепи. Во-вторых, скорость присоединения второй молекулы литийалкана к промежуточному литийолефину не должна быть намного меньше, чем скорость присоединения первой молекулы литийалкана. Желательна хорошая растворимость получаемого дилитиевого производного в углеводородах.

Первые работы по синтезу инициаторов такого типа были основаны на присоединении *втор-бутиллития* к *m*-дивинилбензолу [95–98], причем для ускорения синтеза инициатора и, по-видимому, повышения его растворимости добавлялись доноры, главным образом ТЭА. Данных о характеристиках функциональных олигодиенов, которые получаются с использованием инициаторов на основе дивинилбензола не приводится, однако делается вывод о высокой степени его бифункциональности на том основании, что последовательная полимеризация на нем изопрена и стирола приводит к получению трехблочных сополимеров типа СИС с высокими физико-механическими характеристиками.

Тем не менее с достаточной степенью уверенности можно полагать, что дивинилбензол в обычных условиях не может дать строго бифункциональный инициатор, поскольку его способность к гомополимеризации неизбежно приведет к образованию смеси молекул разной функциональности, соотношение между концентрациями которых будет определяться соотношением скоростей присоединения литийалкана к диолефину, с одной стороны, и моно- или диаддукта к непрореагировавшим двойным связям, — с другой. Именно поэтому, очевидно, многие последующие работы в этом направлении были связаны с использованием неспособного к гомополимеризации *m*-диизопропенилбензола (ДИПБ) — бифункционального аналога α -метилстиrolа.

Предполагается, что обе двойные связи в *m*-изомере реагируют независимо друг от друга, по крайней мере присоединение второй молекулы литийалкана к моноаддукту протекает примерно с той же скоростью, что и присоединение первой молекулы литийалкана к исходному диену [99, 100]. Правда, следует отметить, что имеющиеся в литературе данные по поведению системы ДИПБ — *втор-бутиллитий* довольно противоречивы. В сообщении Муравьевой, Мушиной и др. [100] структура инициатора подтверждена изучением состава продуктов его карбоксилирования. Foss и Jakobson [101, 102] отмечают нестабильность раствора инициатора, потерю активности во времени и предлагают стабилизировать его добавлением ТЭА и изопрена в соотношении 1 и 5 молей соответственно на 1 эквивалент Li. Полученные на этом инициаторе полизопрены при близком к расчетному $M_n \sim (25-50) \times 10^3$ содержат до 92% 1,4-звеньев при индексе полидисперсности 1.27–1.31.

В то же время Weinert, Lutz и др. [103] на основании масс-спектрометрического изучения продуктов гидролиза реакционной смеси обнаружили, что при взаимодействии *втор-бутиллития* с ДИПБ (2 : 1) в отсутствие доноров к диену присоединяется только одна молекула литийалкана, присоединение второй молекулы происходит только после того, как моноаддукт прореагирует с мономером в ходе полимеризации. Тем не менее получаемые олигодиены имеют близкую к расчетной величину M_n и бифункциональны, судя по гелеобразованию при взаимодействии с дивинилбензолом и росту ММ в результате реакции с *n*-дibромксиленом. Результаты кинетических исследований, предпринятые теми же авторами [104], противоречат предыдущим, поскольку обе изопропенильные группы в ДИПБ имеют равную реакционную способность по отношению к *втор-бутиллитию*, кинетика реакции соответствует простой схеме последовательных реакций. Отмечается, что в бензole реакция протекает намного быстрее, чем в циклогексане.

При более подробном изучении этой системы [105] найдено, что наряду с диаддуктом равновесно образуется некоторое количество олигомеров (имеющих, по-видимому, более высокую функциональность) и остается соответственно некоторый избыток литийалкана. Тем не менее авторы считают, что при взаимодействии с мономером полифункциональные олигомеры ДИПБ не участвуют в инициировании и быстро деполимеризуются до диаддукта, о чем свидетельствует близкая к расчетной величина M_n получаемых олигозопренов и их бифункциональность. После того как прореагирует более 85% литийалкана, наблюдается образование осадка, малоактивного в инициировании полимеризации, в связи с чем ре-

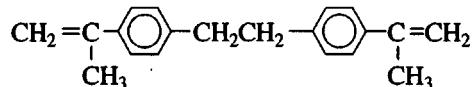
комендуется начинать полимеризацию до этого момента.

Представляется совершенно очевидным, что в такой системе неизбежно сосуществование растущих макромолекул разной функциональности, образующиеся олигомеры бифункциональны лишь "в среднем". К сожалению, мы не располагаем данными по их РТФ, аналогичными тем, которые были получены для олигомеров, синтезированных с использованием инициаторов на основе 2,4-гексадиена. Fetters и др. [106], подробно проанализировав доводы Beinert и др., также пришли к выводу о том, что в случае полимеризации под действием системы литийалкан – ДИПБ (2 : 1), в которой присоединение литийалкана к диену не завершено, неизбежно образование макромолекул разной функциональности, в том числе разветвленных. В качестве эффективного способа решения проблемы предлагается использование небольших добавок ТЭА, который ускоряет присоединение литийалкана к диену и повышает растворимость диаддукта, не приводя к заметному изменению микроструктуры олигодиенов.

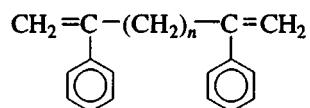
Мы уже видели на примере инициатора на основе 2,4-гексадиена, что ТЭА не является инертным в реакциях, приводящих к потере функциональности. Однако и в отношении микроструктуры дело обстоит не столь хорошо. Как правило, отсутствие заметного влияния ТЭА на микроструктуру олигодиенов демонстрируют на примерах олигоизопренов с \bar{M}_n , существенно превышающей 10^4 , т.е. получаемых при достаточно низких концентрациях инициатора и соответственно ТЭА. Узкое ММР демонстрируется, напротив, для относительно низкомолекулярных олигомеров ($\bar{M}_n \sim 10^3$). Однако нужно иметь в виду, что влияние слабых доноров на микроструктуру полидиенов определяется, очевидно, не соотношением донор: Li, а концентрацией донора. Надо полагать, что доля 1,4-звеньев в низкомолекулярных олигомерах существенно ниже, чем в высокомолекулярных, а ММР высокомолекулярных существенно уширено (возможно, и бимодально) вследствие длительной гетерогенной стадии полимеризации при низкой концентрации донора.

Еще больше неопределенности в представления о поведении системы *втор*-бутиллитий–ДИПБ (2 : 1) внесла публикация [107]. Попытки получить триблок-сополимер типа СБС с использованием этого инициатора в чисто углеводородной среде оказались безуспешными – получены лишь диллок-сополимеры. Вывод авторов о том, что в молекуле диаддукта активен только один из двух литийсодержащих центров, а второй не участвует в реакциях инициирования и роста цепей "вследствие ассоциации", представляется совершенно неубедительным.

Sigwalt и др. [108, 109] предложили другие несопряженные диены, которые можно рассматривать в качестве полифункциональных аналогов α -метилстирола, в которых группы $\text{CH}_2=\text{C}$ находятся при разных ароматических кольцах, разделенных алифатической цепью – *бис*-(изопропенилфенил)этилен (БИФЭ) и его аналоги



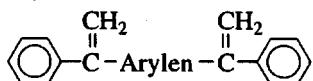
или α,ω -дивинилиденилдифенилалканы



Наряду с бифункциональными соединениями в указанных работах описан синтез разветвленных триолефинов и трифункциональных инициаторов на их основе. Эти инициаторы предлагаются для получения гомополимеров и блок-сополимеров в неполярных средах. Узкое ММР получаемых полимеров и отсутствие более низкомолекулярных макромолекул рассматриваются в качестве доказательства соответствия истинной функциональности инициатора, предполагаемой в соответствии со схемой их синтеза.

В дальнейших работах поведение инициаторов изучено более подробно [110, 111]. В частности, весьма интересным представляется изучение кинетики присоединения литийалканов (*трет*-бутиллития) к БИФЭ [112]. Оказалось, что вторая молекула литийалкана присоединяется в ~10 раз быстрее первой. Можно с уверенностью предполагать, что аналогично инициаторам на основе ДИПБ в ходе взаимодействия литийалкана с диолефином-аналогом α -метилстирола в стехиометрическом соотношении нельзя полностью исключить возможность присоединения непрореагировавших двойных связей кmono- или диаддукту с образованием полифункциональных олигомеров и сохранения в реакционной смеси соответствующего количества непрореагировавшего литийалкана. Надо полагать, что доля такого рода реакций тем больше, чем медленнее происходит второе присоединение литийалкана и чем выше концентрация реагентов.

Побочные реакции такого типа должны быть практически полностью исключены, если в качестве диолефинов использовать аналоги 1,1-дифенилэтилена, а именно так называемые двойные 1,1-дифенилэтиленовые соединения (ДФЭС), предложенные впервые в 1977 г. Tung и Lo [113] и имеющие следующую структуру:



Здесь "Arylen" может означать фенилен (Ph), Ph-O-Ph, Ph-Ph, Ph-S-Ph, Ph-C(CH₃)₂-Ph и т.п. К настоящему времени опубликовано довольно много работ по синтезу и исследованию дилитиевых инициаторов на основе ДФЭС. В качестве монофункционального литийорганического соединения, присоединяющегося к ДФЭС, предложены как олигостириллитий (ОСЛ) [113–115], так и обычно используемый в других работах *втор*-бутиллитий [116]. Инициаторы представляют собой окрашенные дисперсии (в бензole), позволяющие получать при их использовании высокопрочные СБС- и СИС-блок-сополимеры.

В работах Broske, McGrath и др. [117, 118] описан инициатор на основе простейшего ДФЭС – 1,3-бис-(фенилэтил)бензола (Arylen = *m*-Ph) и *втор*-бутиллития, показана возможность синтеза блок-сополимеров типа СБС и бифункциональных олигодиенов, изучена кинетика присоединения *втор*-бутиллития к диолефину. Оказалось, что и в данном случае второе присоединение происходит значительно быстрее первого. Этот инициатор использован также для синтеза триблочных сополимеров с поли-*трет*-бутилметакрилатными концевыми блоками и полизопреновым средним [119]. Такого типа блок-сополимеры можно синтезировать с использованием исключительно дилитиевых инициаторов.

Недавно опубликован цикл работ, в которых исследован синтез и свойства инициаторов на основе различных ДФЭС и тщательно изучена полимеризация диенов под действием этих инициаторов [120–124], которые стоит рассмотреть подробнее. Инициаторы такого типа слабо растворимы в углеводородных растворителях ароматической и алициклической природы (<0.1 моль/л) и не растворимы в алифатических углеводородах. При замещении атомов водорода в крайних ароматических кольцах исходного диолефина на метильную группу получаемый дилитиевый инициатор оказывается растворимым и в гептане, хотя тоже очень ограниченно. Инициаторы достаточно стабильны в бензольной или циклогексановой среде, в то время как в толуоле имеет место заметный процесс металлизации растворителя.

Кроме того, блок-сополимеры с изопреновым центральным блоком имеют бимодальное ММР, при использовании бутадиена явно выраженная бимодальность отсутствует [120]. В работах [121–123] сделаны весьма интересные наблюдения при изучении процесса инициирования и полимеризации изопрена путем отбора проб и анализа ММР полимера в ходе полимеризации. После довольно короткого периода, в течение которого инициатор расходуется практически полностью, на хроматограммах присутствует один пик довольно высокомолекулярного полимера, который был идентифицирован как монофункциональный. И только

после достижения степени превращения мономера более 25% на хроматограммах появляется второй более низкомолекулярный пик, идентифицированный как бифункциональный, доля которого быстро возрастает, а ММ приближается к ММ высокомолекулярного продукта. Конечное ММР тем не менее имеет явно выраженный бимодальный характер при значениях ММ соответствующих продуктов в смеси порядка десятков и сотен тысяч. Поведение полимеризационной системы практически не зависит от строения и растворимости исходного инициатора.

Авторы объясняют полученные результаты тем, что небольшое количество монофункциональной примеси в инициаторе дает соответствующее количество монофункционального "живого" полимера, растущего с "нормальной" скоростью, в то время как бифункциональный полимер имеет более низкую реакционную способность за счет внутримолекулярной ассоциации до тех пор, пока не достигнет достаточно большой ММ, после чего его рост идет с "нормальной" скоростью.

Аналогичным образом объясняют бимодальность ММР полидиенов и полистирола, получаемых под действием дилитиевых инициаторов на основе БИФЭ или ДФЭС Quirk и Ma [125], ElMadiani с соавторами [126]. Такое объяснение вряд ли можно считать удовлетворительным. В статье автора настоящего обзора [127] подробно обосновано положение о том, что бимодальность является следствием двухфазного характера полимеризации под действием любых дилитиевых инициаторов, поскольку относительно низкомолекулярные бифункциональные "живые" полимеры не растворимы в углеводородных средах, о чем уже говорилось выше при обсуждении системы на основе ДВДЛА.

В любом случае бимодальность ММР связана с присутствием в системе примеси монофункционального "живого" полимера, основная доля которого остается в растворе, обеспечивая образование высокомолекулярной фракции. В связи с этим возникает проблема происхождения монофункциональной фракции. Структура инициаторов на основе ДФЭС позволяет количественно определять содержание монофункциональных примесей в исходном растворе инициатора по результатам анализа раствора после его гидролиза. Оказалось, что мольная доля высокомолекулярного монофункционального полимера, образующегося в ходе полимеризации, может достигать 6–23%, в то время как доля монофункциональной примеси в инициаторе для разных исходных ДФЭС составляет от 0.1 до 6.7% [123].

Аналогичная проблема образования монофункциональной фракции в гидроксиолигобутадиенах, получаемых под действием ДВДЛА уже

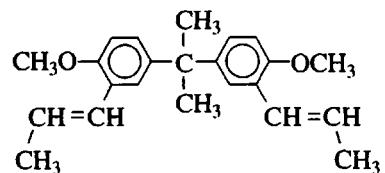
упоминалась выше. Возможно, что это явление имеет место и в случае других дилитиевых инициаторов. Можно предположить, что одной из причин появления дополнительного количества монофункциональных макромолекул является неоднозначность протекания реакции взаимодействия инициатора с мономером, аналогично тому, как неоднозначно протекают многие реакции литий-органических соединений с другими реагентами, когда наряду с целевой реакцией присоединения наблюдаются процессы металлизирования или отщепления LiH. Если подобные побочные реакции имеют место при инициировании полимеризации монофункциональными инициаторами, то это обстоятельство может остаться незамеченным, поскольку реакция металлизирования мономера вообще не должна влиять на характеристики получаемого полимера, а вклад реакции элиминирования, если он невелик (менее 10%), может укладываться в ошибку определения ММ. В случае бифункциональных инициаторов подобные реакции неизбежно будут приводить к дефектности полимера по функциональности. Хотя не исключено, что бифункциональные инициаторы склонны к ним в большей степени, чем монофункциональные, обнаружение их в случае бифункциональных инициаторов экспериментально гораздо сложнее.

Все описанные выше типы дилитиевых инициаторов были предложены в 60–70-х годах. Однако в последнее время появились новые разработки. Так, недавно опубликована работа [128], где в качестве исходного диена для получения растворимого в неполярных средах дилитиевого инициатора предложено использовать 1,5-дивинилнафталин. Растворимость дилитиевого аддукта на основе этого соединения в ароматических растворителях в отсутствие электронодоноров не превышает, однако, 33×10^{-3} моль/л, т.е. находится на том же уровне, что и растворимость инициатора на основе 1,3-бис-(1-фенилэтенил)бензола, хотя и существенно выше, чем инициаторов на базе других диолефинов. Авторы описали синтез полистирола и тройных блок-сополимеров типа СИС с ММ от 86×10^3 до 525×10^3 . Доказательством бифункциональности инициатора считается унимодальность ММР, а также близость расчетных и найденных значений ММ.

Совсем недавно Sanderson с соавторами [129] описана попытка вернуться к инициатору на основе *m*-дивинилбензола: реакция присоединения *втор*-бутиллития в углеводородной среде при низких температурах приводит к получению практически единственного продукта – 1,3-бис-(1-литий-3-метилпентил)бензола в течение нескольких месяцев при концентрации реагентов $\sim 1 \times 10^3$ моль/л и температуре ниже -20°C . В присутствии ТЭА (10 мол. % по отношению к бутиллитию) реакция присоединения протекает намного быстрее даже

при -79°C , но раствор при этом содержит ~6.5% монофункционального продукта. Отмечается весьма узкое унимодальное ММР полибутадиенов, получаемых с использованием описанного диаддукта.

Те же авторы предложили недавно наиболее интересное, на наш взгляд, решение [130] – инициатор на основе бис-2,2[3(1-пропенил)-4-метоксифенил]пропана



Количественное присоединение 2 молей *втор*-бутиллития к этому соединению в толуоле происходит весьма быстро при температуре -79°C , образующееся дилитиевое соединение довольно хорошо растворимо. Раствор инициатора устойчив в течение двух лет при -22°C . Полимеризация бутадиена под действием этого соединения приводит к олигомерам, ММ которых весьма близко совпадает с расчетной, доля 1,4-звеньев составляет 85–87%. Особенностью олигомеров является весьма узкое ММР: индекс полидисперсности $M_w/M_n = 1.04$ –1.05 без признаков бимодальности. Все это свидетельствует, как вполне справедливо полагают авторы, о весьма высокой степени бифункциональности инициатора и, возможно, образующегося олигомера, если вклад реакций передачи цепи незначителен. Для подтверждения сделанных выводов анализ РГФ олигомеров (в том числе в зависимости от конверсии) представляется совершенно необходимым.

Подведем итоги рассмотрения описанных в литературе типов дилитиевых соединений, предложенных в качестве инициаторов полимеризации со-пряженных диенов для синтеза бифункциональных олигомеров (или триблок-сополимеров, которые тоже можно рассматривать как бифункциональные полидиены с концевыми функциональными группами). Очевидно, не подтвердились первонаучальные представления о том, что для получения бифункциональных олигодиенов, обладающих высокой степенью молекулярной однородности, достаточно иметь растворимое в углеводородной среде дилитиевое соединение, обеспечивающее быстрое инициирование полимеризации.

Существует общая для всех дилитиевых инициаторов проблема – нерастворимость бифункциональных “живых” олигодиенов в углеводородах, приводящая к негомогенности реакционной смеси и, как следствие, к более или менее резко выраженной бимодальности ММР. Повышение растворимости достигается либо в присутствии достаточно большого количества монофункциональной фракции, либо добавлением комплексо-

образователей. И то, и другое отрицательно сказывается в первую очередь на РГФ. Кроме того, чем активнее инициатор, тем более он склонен к побочным реакциям, сопровождающим процесс инициирования полимеризации, в результате которых происходит перераспределение функциональности и частичная ее потеря.

Удовлетворительного выхода из этого положения пока не видно. Пожалуй, единственным исключением является последний из описанных инициаторов [130], где удачно подобранные электронодонорные группы, обеспечивающие гомогенный характер полимеризации и практически не влияющие на микроструктуру, содержатся в молекуле инициатора. В связи с этим интересно рассмотреть попытки получения би- или полифункциональных олигodiенов на основе монолитиевых инициаторов, содержащих так называемые защищенные функциональные группы.

Монолитиевые инициаторы для синтеза би- и полифункциональных олигodiенов

Если молекула литийорганического соединения содержит наряду с литием какую-либо функциональную группу, устойчивую к действию активных металло-органических соединений, то в результате полимеризации мономера под действием такого инициатора образуется "живой" полимер, который можно превратить в бифункциональный либо обработкой соответствующим функционализирующим агентом (например, эпоксидом), либо проводя реакцию конденсации с подходящим дигалогенидом (в основном используют диметилдихлорсилан). При использовании полигалогенидов (метилтрихлорсилан или четыреххлористый кремний) образуются соответственно трех- или четырехлучевые звезды. В случае конденсации с галогенидами в качестве концевых функциональных групп оказываются соответствующие группы исходного инициатора или их производные.

Явное преимущество такого подхода состоит в том, что не возникает проблем с растворимостью "живого" полимера и высокой вязкостью реакционной смеси. В то же время наличие в молекуле инициатора полярной группировки не может не сказываться в той или иной степени на микроструктуре полимера и на интенсивности реакций передачи цепи в ходе полимеризации.

К такого рода инициаторам относятся предложенные Schulz с соавторами литийсодержащие ацетали [131, 132], триметилсилокси- и бис-(триметилсилазо)производные [133], позволяющие получать олигомеры с концевыми гидроксильными или первичными аминогруппами после снятия "защитных" групп гидролизом. Доля 1,4-звеньев в олигомерах не превышает 65%, хотя ММР получа-

ется весьма узким (индекс полидисперсности <1.1). К инициаторам этого типа можно отнести также 1,3-диметиламинопропиллитий, получаемый из 1,3-диметиламинопропилхлорида и лития [134, 135] (в этом случае защиту снимать не требуется). Взаимодействием "живого" олигомера, полученного на этом инициаторе, с различными агентами обрыва синтезированы бифункциональные олигомеры, содержащие третичную аминогруппу на одном конце макромолекулы и гидроксильную, карбоксильную или диалкилфосфиновую на другом. Обрыв хлорсиланами позволяет получать би-, три- и тетрафункциональные олигомеры с диметиламинными концевыми группами. Доля 1,4-звеньев в олигомерах составляет 76%, а индекс полидисперсности, как ни странно, весьма велик (1.25).

К сожалению, во всех этих работах приводятся лишь данные брутто-анализа функциональности олигомеров, о недостаточности которых для суждения о степени молекулярной однородности уже неоднократно говорилось выше. Обращает на себя внимание тот факт, что в статьях приводятся характеристики как правило достаточно низкомолекулярных олигомеров с $M_n \sim (1.0-2.0) \times 10^3$. Это позволяет предположить, что при попытках синтеза олигомеров с большей степенью полимеризации существенно возрастает вклад побочных реакций, и это становится заметным даже по результатам брутто-анализа.

Сомнения вызывает и способ конденсации с хлорсиланами, поскольку очень трудно представить себе, что взаимодействие "живого" олигомера с хлорсиланом протекает количественно. По крайней мере при описании синтеза низкомолекулярных алкилсиланов взаимодействием хлорсиланов с реагентами Гриньара или с литийалканами для завершения реакции требуется длительное нагревание реакционной смеси, а выход целевых продуктов всегда намного ниже 100% даже при избытке металлоорганического соединения [136]. И действительно, в случае инициирования бис-(триметилсилил)аминофениллитием при получении "олигомеров" с весьма высокой $M_n \sim (20-50) \times 10^3$ узкое ММР "живого" олигомера при обработке диметилдихлорсиланом существенно уширяется, а содержание концевых групп NH_2 после гидролиза значительно ниже расчетного [133], что свидетельствует о неоднозначности протекания реакции конденсации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На примере приведенного в настоящем обзоре анализа работ по созданию инициирующих систем, которые позволили бы синтезировать молекулярно однородные бифункциональные олигodiены, видно, как техническая проблема стимулировала развитие довольно обширной области полимерной науки. Поэтому представляется це-

лесообразным обсудить некоторые аспекты прикладного характера в связи с изложенным выше материалом. Сожалением можно констатировать, что полностью решить сформулированную во введении задачу пока не удалось. Однако к настоящему времени во многом прояснилась сущность проблем, с которыми приходится иметь дело, накоплен огромный опыт, разработаны методы анализа олигомеров, появились данные о тонких особенностях структуры олигомеров и закономерностях ее формирования.

Кроме того, во многом изменились представления о формировании структуры пространственной сетки при отверждении олигомеров с концевыми реакционноспособными группами. Так, на примере олигосилоксанов было показано, что максимальные прочностные и деформационные характеристики отверженных композиций достигаются не при узком унимодальном ММР олигомера, а при оптимальной комбинации низкомолекулярного и высокомолекулярного олигомеров, т.е. при бимодальном ММР [137]. Показано также, что введение оптимального количества монофункционального компонента в сплитые композиции способно резко улучшить прочностные и деформационные характеристики материала [138]. Это не означает, конечно, что проблема молекулярной однородности олигомеров потеряла актуальность, поскольку направленное оптимальное нарушение однородности при формировании конкретной композиции на основе исходно однородных компонентов далеко не эквивалентно случайной неоднородности, определяемой условиями синтеза олигомера. Поэтому необходимо, видимо, в ходе синтеза олигомеров добиваться снижения степени неоднородности (являющейся, по-видимому, неизбежной для технического продукта), до уровня, который допустим в том или ином случае.

С прикладной точки зрения немаловажен экономический аспект проблемы, подробное рассмотрение которого выходит за рамки данного обзора. Функциональные олигомеры неизбежно оказываются дороже, чем их высокомолекулярные аналоги, поскольку расход инициатора на единицу массы олигомера обратно пропорционален его ММ и всегда намного выше, чем расход инициатора или катализатора при синтезе высокомолекулярных каучуков. Стоимость же инициатора, очевидно, всегда намного превышает стоимость мономеров. Подробно эта проблема рассмотрена в статье Веггу и Мортелл [139], основные положения которой не устарели за более чем 20 лет, прошедшие после ее публикации. В общем случае нужно говорить о поиске оптимума по многим параметрам, включая не в последнюю очередь величину ММ олигомера, от которой зависят технология переработки в изделия, комплекс эксплуатационных характеристик изделий и стоимость олигомера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Могилевич М.М., Туров Б.С., Морозов Ю.Л., Усташвицков Б.Ф. Жидкие углеводородные каучуки. М.: Химия, 1983.
2. Петров Г.Н., Кофман Л.С. // Каучук и резина. 1979. № 4. С. 5.
3. Синтетический каучук / Под ред. Гармонова И.В. 2-е изд. Л.: Химия, 1983.
4. Szwarc M. // Nature. 1956. V. 178. P. 1168.
5. Stavely F.W. and Coworkers // Ind. Eng. Chem. 1956. V. 48. № 4. P. 778.
6. Foster F.C., Binder J.L. // Adv. Chem. Ser. 1957. V. 17. P. 7.
7. Шварц М. Анионная полимеризация. М.: Мир, 1971.
8. Френкель С.Я. Введение в статистическую теорию полимеризации. М.-Л.: Наука, 1965.
9. Радугин В.С., Барзыкина Р.А., Эстрин Я.И. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 2. С. 350.
10. Shamanin V.V., Melenevskaya E.Ju., Sgonnik V.N. // Acta Polymerica. 1982. V. 33. № 3. P. 175.
11. Bywater S., Worsfold D.J. // J. Organomet. Chem. 1967. V. 10. № 1. P. 1.
12. Юдин В.П. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 5. С. 1001.
13. Барзыкина Р.А., Касумова Л.Т., Эстрин Я.И. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 9. С. 643.
14. Барзыкина Р.А., Касумова Л.Т., Лодыгина В.П., Эстрин Я.И. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 7. С. 1442.
15. Minoura Y., Shiina K., Harada H. // J. Polym. Sci. A-1. 1968. V. 6. № 3. P. 559.
16. Brosse J.-C., Maidunny Z.A., Soutif J.-C. // Makromol. Chem., Rapid. Commun. 1982. V. 3. P. 1.
17. Sigwalt P. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1991. V. 47. P. 179.
18. Szwarc M. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1992. V. 13. P. 141.
19. Penzek S., Kubissa P., Szymanski P. // Makromol. Chem., Rapid. Comm. 1991. V. 12. P. 77.
20. Quirk R.P., Lee B. // Polym. Int. 1992. V. 27. № 4. P. 359.
21. Matyjaszewski K. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 7. P. 1787.
22. Gehrke K., Roth Ch., Hunnerbein G. // Plaste und Kautshuk. 1973. В. 20. № 9. С. 667.
23. Эренбург Е.Г., Еремина М.А., Згонник В.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 9. С. 682.
24. Vinogradova L.V., Nikolaev N.I., Sgonnik V.N., Erusalimsky B.L., Sinitina G.V., Tsvetanov Ch.B., Panayotov I.M. // Eur. Polym. J. 1981. V. 17. № 5. P. 517.
25. Арест-Якубович А.А., Аносов В.И., Басова Р.В., Золотарев В.Л., Изюмников А.Л., Кристальный Э.В., Нахманович Б.И., Рогожкина Е.Д.,

- Сиднева В.В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 3. С. 636.
26. Арест-Якубович А.А., Кристальный Э.В., Журавлева И.Л. // Высокомолек. соед. Б. 1994. Т. 36. № 9. С. 1553.
27. Wyten D.P., Allen V.R., Altares T. // J. Polym. Sci. A. 1964. V. 2. № 10. P. 545.
28. Меленевская Е.Ю., Згонник В.Н., Леонтьева Е.Г., Кевер Е.Е., Якиманский А.В., Терентьева И.В. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 6. С. 602.
29. Меленевская Е.Ю., Леонтьева Е.Г., Згонник В.Н., Кевер Е.Е. // Тез. докл. Всесоюз. конф. "Фундаментальные проблемы современной науки о полимерах Полимер-90". Л., 1990. Ч. 1, 2. С. 35.
30. Уэйкфилд Б. Методы синтеза с использованием литийорганических соединений / Пер. с англ. под ред. Белецкой И.П. М.: Мир, 1991.
31. Courtois G., Miginiac L. // J. Organometall. Chem. 1974. V. 69. № 1. P. 1.
32. Касумова Л.Т., Эстрин Я.И. Неопубликованные данные.
33. Schnecko H., Degler G., Dongowski H., Caspary R., Angerer G., Ng T.S. // Anger. Makromol. Chem. 1978. B. 70. S. 9.
34. Reed S.F. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1973. V. 11. № 7. P. 1753.
35. Law R.D. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1973. V. 11. № 1. P. 175.
36. Энтелис С.Г., Евреинов В.В., Кузав А.И. Реакционноспособные олигомеры. М.: Химия, 1995.
37. Филатова Н.Н., Горшков А.В., Евреинов В.В., Энтелис С.Г. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 5. С. 953.
38. Горшков А.В., Оверим Т., Ван Альтен Х., Евреинов В.В. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 4. С. 818.
39. Горшков А.В., Евреинов В.В., Энтелис С.Г. // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 11. С. 2665.
40. Горшков А.В., Веренич С.С., Маркевич М.А., Петинов В.И., Евреинов В.В., Энтелис С.Г. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 9. С. 1878.
41. Валуев В.И., Шляхтер Р.А., Дмитриев Т.С., Цветковский И.Б. // Журн. аналит. химии. 1975. Т. 30. № 6. С. 1235.
42. Цветковский И.Б., Шляхтер Р.А. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 1. С. 50.
43. Горшков А.В., Веренич С.С., Эстрин Я.И., Евреинов В.В., Энтелис С.Г. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 5. С. 945.
44. Эстрин Я.И., Касумова Л.Т. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 10. С. 1784.
45. Morton M. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. New York: Wiley, 1971. V. 15. P. 508.
46. Талалаева Т.В., Кочешков К.А. Методы элемент-органических соединений, Li, Na, K, Rb, Cs / Под ред. Несмейнова А.Н. М.: Наука, 1971. Кн. 1.
47. West R., Rochow E.T. // J. Org. Chem. 1953. V. 18. P. 13.
48. Eberly K.C. Pat. 2947793 USA. 1960.
49. Кузав А.И., Линде В.А., Эстрин Я.И., Афанасьев Н.А., Батурина С.М., Энтелис С.Г. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 3. С. 585.
50. Сирадо Эйтиро, Хаяси Сигееси, Надзаки Тихиро, Кодзима Накаба. Пат. 1627. Япония. 1970 // РЖХим. 1972. 11C329П.
51. Хакудо Хйтиро, Хамагути Тисато. Пат. 11493 Япония. 1972 // РЖХим, 1973. 6C275П.
52. Шаталов В.П., Кирчевская И.Ю., Самоцветов А.Р., Проскурина Н.П. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 9. С. 2042.
53. Guyot A., Vialle J. // J. Macromol. Sci. A. 1970. V. 4. № 1. P. 79.
54. Эстрин Я.И., Касумова Л.Т., Батурина С.М., Радугин В.С. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 8. С. 1273.
55. Долгоплоск Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 6. С. 1171.
56. Эстрин Я.И., Касумова Л.Т., Грищук А.А. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 2. С. 209.
57. Morton M., Fetter L.J. Pat. 3663634 USA. 1972.
58. Morrison R.C., Kamienski C.W. Pat. 2154978 France. 1973.
59. Hsieh H.C.-C., Kao H.S., Cheng O., Tsiang R.C.-C., Huang D.-C. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 13. P. 4383.
60. Fetter L.J., Morton M. // Macromolecules. 1969. V. 2. P. 453.
61. Reed P.J., Urvin J.R. // J. Organomet. Chem. 1972. V. 39. № 1. P. 1.
62. Antkowiak T.A., Oberster A.E., Halasa A.F., Tate D.P. // J. Polym. Sci. A-1. 1972. V. 10. № 5. P. 1319.
63. Эстрин Я.И. Неопубликованные данные.
64. Journe J., Widmaier M. // Eur. Polym. J. 1977. V. 13. № 5. P. 379.
65. Поляков Д.К., Балашова Н.И., Полякова Г.Р., Изюмников А.Л. А. с. 563425 СССР // Б. И. 1977. № 24. С. 69.
66. Новикова Е.В., Балашова Н.И., Полякова Г.Р., Шихарева Л.И., Поляков Д.К. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 8. С. 1629.
67. Kamienski K.W., Deising A.Ch., Morrison R.Ch.B. Pat. 1227425 Brit. 1971.
68. Kamienski K.W., Morrison R.Ch.B. Pat. 714711 Belg. 1972.
69. Morrison R.Ch.B., Kamienski K.W. Pat. 3694516 USA. 1972.
70. Gohlke U., Winn T., Reinisch G. Pat. 103446 DDR. 1974.
71. Anton E., Griebl V., Schulz H.-P., Singer H. Pat. 0154610 DDR. 1982.

72. Anton E., Gril W., Schubbenrauch D., Schulz H.-P., Chernak I., Pleska A., Seichek O., Sufchak M. Pat. 223583 DDR. 1980.
73. Reed S.F. // J. Polym. Sci. A-1. 1972. V. 10. № 4. P. 1187.
74. Abadie M.J.M., Satibi L. // Eur. Polym. J. 1987. V. 23. № 6. P. 423.
75. Кристальныи Э.В., Басова Р.В., Нахманович Б.И., Арест-Якубович А.А. // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 9. С. 643.
76. Петров Г.Н., Лисочкин Г.Ф., Шмагин В.П., Шибанова О.М. А. с. 224060 СССР // Б. И. 1968. № 25. С. 79.
77. Петров Г.Н., Лисочкин Г.Ф., Шмагин В.П., Шибанова В.П., Хавензон Л.Н. А. с. 330178 СССР // Б. И. 1972. № 8. С. 84.
78. Петров Г.Н., Шибанова О.М. // Высокомолек. соед. Б. 1969. Т. 12. № 12. С. 868.
79. Fetters L.J. Pat. 3848008 USA. 1974.
80. Morton M., Fetters L.F., Inomata J., Rubio D.S., Young R.N. // Rubber Chem. and Technol. 1976. № 2. P. 303.
81. Эстрип Я.И., Касумова Л.Т., Кольтовор В.К. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 11. С. 2425.
82. Белов И.Б., Коваленко Э.В., Коган З.Е., Калачус А.Е. А. с. 231809 СССР // Б. И. 1968. № 36. С. 89.
83. Hsieh H.L. Pat. 3725488 USA. 1973.
84. Галата Л.А., Кофман Л.С., Пастернак В.Ш., Малев М.Н. А. с. 311918 СССР // Б. И. 1972. № 25. С. 100.
85. Лановская Л.М., Чиркова З.П., Слепова Н.П., Галата Л.А., Кофман Л.С. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 4. С. 896.
86. Froelich H.-O., Gerth B. // Wiss. Z. Friedrich Schiller-Univ. Jena. Naturwiss. R. 1990. В. 39. № 2/3. С. 273.
87. Лановская Л.М., Алексеева К.В., Малев М.Н., Родионов А.Н., Балашова Н.И., Галата Л.А., Кофман Л.С. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 11. С. 861.
88. Naylor F. Pat. 3640899 USA. 1972.
89. Antkoviak T.A. Pat. 3718702 USA. 1973.
90. Antkoviak T.A. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1971. V. 12. № 2. P. 393.
91. Roth C., Urban O., Anton E., Setzkorn G. Pat. 151065 DDR. 1981.
92. Барзыкина Р.А., Радугин В.С., Кузнецов А.И., Эстрип Я.И. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 7. С. 1440.
93. Anderson J.N., Kern W.J., Bethea T.W., Adams H.E. // J. Appl. Polym. Sci. 1972. V. 16. № 12. P. 3133.
94. Halasa A.F., Mochel V.D., Fraenkel G.F. // Polym. Prepr. 1980. V. 21. № 1. P. 19.
95. Morrison R.C., Kamienski C.W. Pat. 3668263 USA. 1971.
96. Morrison R.C., Kamienski C.W. Pat. 3725368 USA. 1973.
97. Morrison R.C., Kamienski C.W. Pat. 3954894 USA. 1976.
98. Popov G., Schawachula G. // Plaste und Kautschuk. 1979. В. 26. № 5. С. 263.
99. Муравьева Л.С., Мушина Е.А., Касирова Р.М., Кренцель Б.А. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 10. С. 796.
100. Mushina E.A., Muravirova L.S., Samedova T.S., Krentsel B.A. // Eur. Polym. J. 1979. V. 15. № 1. P. 99.
101. Foss R.P., Jacobson H.W. Pat. 3903168 USA. 1975.
102. Foss R.P., Jakobson H.W., Sharkey W.H. // Macromolecules. 1977. V. 10. № 2. P. 287.
103. Beinert G., Lutz P., Franta E., Rempp P. // Makromol. Chem. 1978. В. 179. № 2. С. 551.
104. Lutz P., Beinert G., Franta E., Rempp P. // Eur. Polym. J. 1979. V. 15. № 12. P. 1111.
105. Lutz P., Franta E., Rempp P. // Polymer. 1982. V. 23. № 13. P. 1953.
106. Fetters L.I., Kamienski C.W., Morrison R.C., Young R.N. // Macromolecules. 1979. V. 12. № 2. P. 344.
107. Yu Y.S., Jerome R., Fayt R., Tessie Ph. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 21. P. 5957.
108. Sigwalt P., Fontanille M., Favier J.C., Guyot P., Uytterhoeven H. // Тез. докл. Междунар. симп. по макромолекулярной химии. М.: Наука, 1978. Вып. 2. С. 204.
109. Sigwalt P., Guyot P., Fontanille M. Pat. 4311818 USA. 1982.
110. Guyot P., Favier J.C., Uytterhoeven H., Fontanille M., Sigwalt P. // Polymer. 1981. V. 22. № 12. P. 1724.
111. Guyot P., Favier J.S., Uytterhoeven H., Fontanille M., Sigwalt P. // Polymer. 1982. V. 23. № 1. P. 73.
112. Obriot J., Favier J.C., Sigwalt P. // Polymer. 1987. V. 2. № 12. P. 2093.
113. Tung L.H., Lo G.Y.-S. Pat. 4182818 USA. 1980.
114. Jamagushi A., Szwarc M., Tung L., Lo G.Y.-S. // Macromolecules. 1978. V. 11. № 3. P. 607.
115. Tung L.N., Lo G.Y.-S. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 7. P. 1680.
116. Tung L.H., Lo G.Y.-S., Beyer D.E. // Macromolecules. 1978. V. 11. № 3. P. 616.
117. Broske A.D., McGrath J.E. // Polym. Prepr. 1985. V. 26. № 1. P. 241.
118. Broske A.D., Huang T.L., Hoover J.M., Allen R.D., McGrath J.E. // Polym. Prepr. 1984. V. 25. № 2. P. 85.
119. Long T.E., Broske A.D., Bradley D.J., McGrath J.E. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1989. V. 27. № 12. P. 4001.
120. Tung L.H., Lo G.Y.-S. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 8. P. 2219.

121. *Bredeweg C.J., Gatzke A.L., Lo G.Y.-S., Tung L.H.* // *Macromolecules.* 1994. V. 27. № 8. P. 2225.
122. *Lo G.Y.-S., Otterbacher E.W., Pews R.G., Tung L.H.* // *Macromolecules.* 1994. V. 27. № 8. P. 2233.
123. *Lo G.Y.-S., Otterbacher E.W., Pews R.G., Tung L.H.* // *Macromolecules.* 1994. V. 27. № 8. P. 2241.
124. *Getzke A.L., Green D.P.* // *Macromolecules.* 1994. V. 27. № 8. P. 2249.
125. *Quirk R.P., Ma J.-J.* // *Polym. Intern.* 1991. V. 24. № 4. P. 197.
126. *ElMadani A., Favier J., Hemery P., Sigwalt P.* // *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 1990. V. 11. № 7. P. 329.
127. Эстрин Я.И. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 5. С. 748.
128. *Nugay T., Küçükyavuz S.* // *Polym. Intern.* 1992. V. 29. P. 195.
129. *Sanderson R.D., Roediger A.H.A., Summers G.J.* // *Polym. Intern.* 1994. V. 35. № 3. P. 263.
130. *Sanderson R.D., Roediger A.H.A., Summers G.J.* // *Polym. Intern.* 1994. V. 34. P. 163.
131. *Schulz D.N., Halasa A.F., Oberster A.E.* // *Am. Chem. Soc., Polym. Prepr.* 1973. V. 14. № 2. P. 1215.
132. *Schulz D.N., Halasa A.F., Oberster A.E.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1974. V. 12. № 1. P. 153.
133. *Schulz D.N., Halasa A.F.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1977. V. 15. № 10. P. 2401.
134. *Lindsell W.E., Radha K., Sontar I., Stewart M.* // *Polymer.* 1990. V. 31. № 7. P. 1374.
135. *Stewart M.I., Malcolm N., Shepherd N., Service D.M.* // *Brit. Polym. J.* 1990. V. 22. № 4. P. 319.
136. Андронов К.А. Кремнийорганические соединения. М.: Госхимиздат, 1955.
137. *Llorente M.A., Andrade A.L., Mark J.E.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1981. V. 19. № 4. P. 621.
138. Косилко А.Б., Ольхов Ю.А., Калмыков Ю.Б., Востоков И.А., Батурина С.М., Григорьева В.А. Пат. 1819888 РФ // Б. И. 1993. № 21. С. 62.
139. *Berry J.P., Morrell S.H.* // *Polymer.* 1974. V. 15. № 4. P. 521.

Bifunctional Oligodienes Obtained by Lithium-Initiated Polymerizations: Molecular Homogeneity Problems

Ya. I. Estrin

*Institute of Chemical Physics in Chernogolovka, Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

Abstract—The synthesis of oligodienes by mechanism of the “living” polymerization, initiated by organolithium compounds, was studied from the standpoint of obtaining products with a maximum degree of molecular homogeneity. The possible reasons leading to the formation of molecules with functionality defects, polymodal a molecular mass distribution, and an inhomogeneous backbone microstructure are analyzed. The present-day state of analysis of the distribution of oligodienes with respect to the functionality type is discussed. Various types of organolithium initiators described in the literature are critically analyzed with respect to their application to the synthesis molecularly-homogeneous oligodienes with terminal functional groups.