

**О МЕХАНИЗМЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ПРИСУТСТВИИ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Ю. Л. Спирин, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев

Интересной особенностью полимеризации мономеров под действием органических соединений лития, натрия и калия является зависимость строения полимерной цепи и, соответственно, свойств получающихся полимеров от природы выбранного катализатора и среды. Коротков и сотрудники [1] на примере полимеризации бутадиена показали, что доля 1,2-структур увеличивается при замене литийалкильных катализаторов натрийалкильными, а также при переходе от углеводородных растворителей к эфиру и диоксану. Тобольским и сотрудниками [2] также было установлено, что строение цепи полизопрена при полимеризации изопрена с алкилами и арилами щелочных металлов меняется с изменением природы металла и растворителя и не зависит от строения радикала, связанного с щелочным металлом. Эти же авторы обнаружили, что содержание стирола в сополимерах, полученных при полимеризации с литийорганическими соединениями систем стирол—бутадиен [1] и стирол—изопрен [3], увеличивается при замене углеводородного растворителя эфиром. Авторы указывают, что избирательный эффект определяется полярностью связи металл—углерод металлоорганического катализатора.

Известно, что в ряду LiR, NaR, KR наименее полярной является связь Li—R. Можно предположить, что в присутствии LiR взаимодействие мономера с катализатором будет определяться как электронодонорными свойствами группы R, так и электроноакцепторными свойствами лития. При типичном анионном механизме (например, NaR в среде эфира) рост цепи определяется взаимодействием мономера с карбанионом и, соответственно, реакционная способность мономера определяется только его электроноакцепторными свойствами.

При таком рассмотрении следует ожидать, что в сополимере содержание мономеров, обладающих большей плотностью электронов на двойной связи, будет возрастать при переходе от натрийорганических к литийорганическим катализаторам, а также при замене эфирных, аминных и им подобных сред углеводородными растворителями. Для проверки такого предположения существенно было получить некоторые количественные данные, характеризующие элементарные акты этих процессов, а также расширить исследование влияния условий полимеризации на состав сополимера на большее число мономерных систем. Для этой цели мы исследовали кинетику раздельной полимеризации стирола в присутствии этиллития, а также совместную полимеризацию систем бутадиен—изопрен и стирол— α -метилстирол с различными катализаторами и растворителями.

Методика исследования

Синтез и очистка исходных веществ. Литийэтил синтезировали из хлористого этила и металлического лития [4]. Мономеры и растворители после очистки от примесей обрабатывали металлическим натрием и дважды перегоняли в вакууме; толуол и триэтиламин при очистке обрабатывали также кристаллическим литийэтилом. Все операции по дозировке веществ проводили в условиях, исключающих попадание влаги и воздуха.

Кинетические измерения проводили в дилатометре, снабженном магнитной разбивалкой для разбивания тонкостенного шарика с раствором катализатора. Молекулярные веса определяли вискосиметрическим методом.

Состав сополимеров определяли методом инфракрасной спектроскопии путем сравнения спектров сополимеров со спектрами смесей раздельных полимеров.

Результаты исследования

Раздельная полимеризация. Стирол. При исследовании кинетики раздельной полимеризации стирола в области концентрации 0,8—2 моль/л в присутствии этиллития при концентрации 0,001—0,011 моль/л в бензole и толуоле, а также в смеси толуола и триэтиламина было показано, что скорость полимеризации пропорциональна концентрации мономера и литийэтила, а молекулярный вес обратно пропорционален количеству катализатора и возрастает с ростом глубины полимеризации, аналогично данным, полученным Велхом

[5] при полимеризации стирола в присутствии бутиллития в бензоле и толуоле. Таким образом, полимеризация стирола в присутствии этиллития приводит к образованию так называемых живущих полимеров [6].

Было показано, что молекулярные веса, рассчитанные из данных о вязкости растворов полимеров по формуле [7], $[\eta] = 1,55 \cdot 10^{-4} M^{0,74}$, совпадают со значением молекулярных весов, полученных из соотношения $M = (m/a)$, где m — количество заполимеризованного мономера, a — количество катализатора в молях (рис. 1). Аналогичная зависимость наблюдалась при проведении полимеризации стирола в присутствии добавок триэтиламина. Скорость полимеризации стирола в присутствии добавок триэтиламина резко возрастает (рис. 2). Было установлено, что при концентрации катализатора $\sim 0,08$ моль/л добавки триэтиламина в количестве, большем $0,16$ моль/л, не влияли на скорость полимеризации (рис. 3).

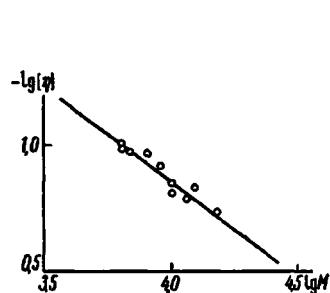


Рис. 1.

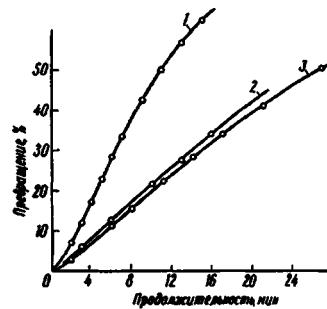


Рис. 2.

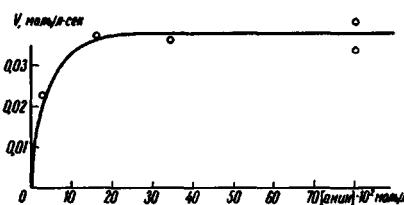


Рис. 3.

Рис. 1. Зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ от молекулярного веса (M). Прямая линия описывается уравнением $[\eta] = 1,55 \cdot 10^{-4} M^{0,74}$.

Рис. 2. Кинетика полимеризации 1 М раствора стирола в 0,008 н. растворе Li-этила. 1 — в смеси толуола с добавкой 5% триэтиламина при -18° ; 2 — в толуоле при 18° ; 3 — в смеси толуола с α -метилстиролом при 18° (концентрация α -метилстирола 1 моль/л).

Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации стирола от концентрации амина при $-30,8^\circ$.

Следует отметить, что скорость полимеризации стирола в присутствии литийэтала и триэтиламина значительно ниже скорости полимеризации стирола в присутствии α -нафтилнатрия и небольших добавок тетрагидрофурана², где осуществляется анионная полимеризация в присутствии ионной пары $R^- Na^+$: эфир.

Из температурной зависимости скорости реакции были определены энергии активации E и предэкспоненциальные множители A , характеризующие константы скорости полимеризации стирола в толуоле в отсутствие и в присутствии добавок амина. Зависимость $\lg k$ от $1/T$ приведена на рис. 4, а и б. В отсутствие амина $E_1 = 16$ ккал/моль и $A_1 = 5 \cdot 10^{10}$ л/моль · сек. В присутствии амина $E_2 = 13,6$ ккал/моль и $A_2 = 6,2 \cdot 10^{10}$ л/моль · сек.

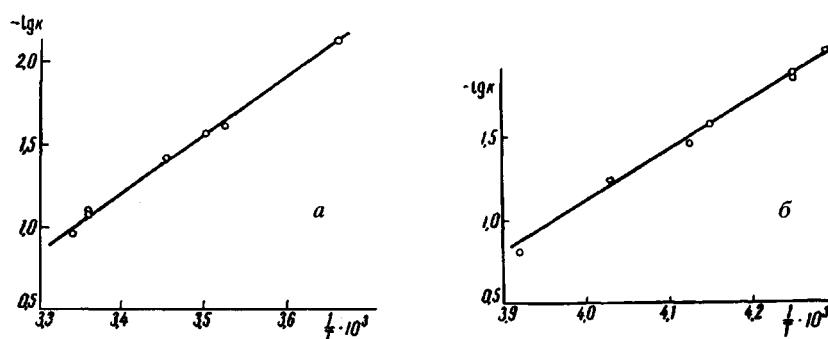


Рис. 4. Зависимость константы скорости от температуры при полимеризации стирола:
а — в толуоле; б — в 0,34 М растворе триэтиламина в толуоле.

α -М е т и л с т и р о л . При исследовании полимеризации α -метилстирола, растворенного в тетрагидрофуране (1 н. раствор), в присутствии нафтилнатрия Ворсфолд и Байуотер [8] показали, что уже при 25° полимеризация α -метилстирола не имела места. Нами было установлено, что при полимеризации α -метилстирола при концентрации мономера 5,6 моль/л и катализатора $\sim 0,1$ моль/л при 20° может быть достигнута значительная

¹ Образование «живущих» полимеров представляет интересную особенность полимеризации мономеров в присутствии металлоорганических катализаторов, обусловленную тем обстоятельством, что в каждом акте роста цепи природа активного центра остается неизменной, и в отсутствие обрывающих цепь примесей реакция обрыва цепи не имеет места.

² Данные о полимеризации стирола в присутствии α -нафтилнатрия были получены в нашей лаборатории Арест-Якубовичем.

глубина превращения (88%), что связано с более высоким значением предельной температуры полимеризации α -метилстирола при повышенной концентрации мономера [9]. Полученный полимер имел характеристическую вязкость в бензole 0,177 (мол. вес. 29 000 [8]).

Совместная полимеризация. Изопрен — бутадиен. Данные о зависимости состава сополимеров системы изопрен — бутадиен от растворителя и катализатора приведены в табл. 1.

Система стирол — α -метилстирол. Данные о зависимости состава сополимеров этой системы от природы катализатора и растворителя приведены в табл. 2.

Таблица 1
Состав сополимеров изопрен—бутадиен*

Катализатор	Выход, вес. %	Содержание изопрена в сополимере, вес. %
Литийэтил	15	29,5
Литийэтил	15	17,5
Трифенилметилнатрий	15	16

* Условия полимеризации эквимолекулярной смеси: температура 20°, концентрация катализатора 0,04 моль/л, добавлено 20 об.-% амина.

Таблица 2
Состав сополимеров стирол — α -метилстирол*

Катализатор	Добавка	Выход, вес. %	Содержание α -метилстирола в сополимере, вес. %
Литийэтил	—	3	14
Литийэтил	—	14,4	22,5
Литийэтил	Серный эфир	14,8	8
Литийэтил	Триэтиламин	14,5	4
Трифенилметилнатрий	—	10,1	6

* Условия полимеризации: температура 20°, концентрация катализатора —0,04 моль/л, концентрация добавки ~15 об. %, молярное отношение мономеров в исходной смеси: изопрен : бутадиен = 1 : 1; стирол : α -метилстирол = 1 : 5.

Нами исследовалось также влияние добавок α -метилстирола к стиролу на скорость полимеризации стирола в присутствии литийэтала в толуоле. Как следует из рис. 2, даже при соотношении α -метилстирол : стирол, равном 1 : 1, добавки α -метилстирола практически не влияли на скорость полимеризации стирола.

Обсуждение результатов

Как следует из полученных данных, в согласии с принятым предположением, содержание изопрена (система изопрен—бутадиен, соответственно, α -метилстирола (система α -метилстирол — стирол) при полимеризации в присутствии литийэтала в углеводородной среде без добавок выше, чем в присутствии эфира, амина или натрийорганического соединения. На основании этих результатов нами предложен следующий вероятный механизм процесса.

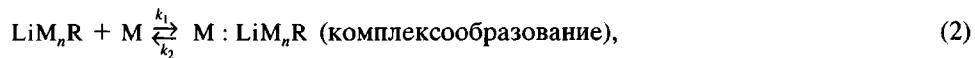
При полимеризации мономеров в присутствии NaR , KR , а также в присутствии LiR в среде эфира или амина, реакция роста цепи протекает путем непосредственного присоединения мономера к карбаниону катализатора



Однако в случае литийалкилов, вследствие меньшей полярности связи $\text{Li}-\text{C}$, механизм полимеризации существенно отличается от приведенной выше схемы.

Для протекания реакций роста цепи связь $\text{Li}-\text{C}$ должна быть поляризована. В присутствии добавок эфира и амина взаимодействие лития с парой электронов эфира или амина увеличивает карбанионный характер R в LiR и повышает скорость реакции (рис. 2). В углеводородных средах роль добавки, которая способствует увеличению карбанионных свойств R , выполняет мономер. Способность мономеров к образованию π -комплексов с льюисовскими кислотами была показана Терениным, Филимоновым и Быстровым методом инфракрасной спектроскопии [10] и кинетическим методом при исследовании катионной полимеризации [11].

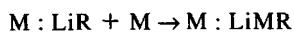
Из данных о катионной полимеризации следует, что по способности к образованию π -комплексов со SnCl_4 мономеры располагаются в следующем порядке: α -метилстирол > изопрен > бутадиен, стирол. Можно предполагать, что по способности мономеров к взаимодействию с литием в литийорганических соединениях, где литий обладает свойствами льюисовской кислоты, их можно расположить в аналогичный ряд. Механизм полимеризации в присутствии LiR в углеводородных средах можно представить следующим образом:



Иницирование полимеризации, т.е. реакция перехода LiC_2H_5 в $\text{LiCHC}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}_2\text{H}_5$, в исследованных нами условиях протекает, по-видимому, весьма быстро и может оказывать влияние на скорость реакции лишь в начальной стадии процесса. Следует отметить, что присоединение мономера к исходному литийэталу энергетически более выгодно, чем последующий акт роста цепи, и должно протекать с большой скоростью. В связи с этим следует отметить, что присоединение α -метилстирола к литийэталу имеет место в условиях, когда,

вследствие низкой предельной температуры, полимеризация не имеет места. Так, в 0,85 M растворе α -метилстирола при 30° наблюдалось соответствующее окрашивание раствора.

Из полученных данных следует, что реакция внедрения



либо вовсе не имеет места, либо протекает в незначительной степени, так как в случае преобладания этой реакции состав сополимеров в отсутствие и в присутствии добавок амина был бы один и тот же. Из данных о полимеризации в присутствии добавок эфира следует, что литий в соединениях LiR является значительно более слабым акцептором пары электронов, чем, например, $SnCl_4$, ибо даже в присутствии относительно высоких концентраций эфира не весь катализатор LiR связан в комплекс с эфиром [1]. Учитывая, что мономер является значительно более слабым донором пары электронов, чем эфир, можно заключить, что равновесная концентрация комплекса $M : LiR$ невелика.

Это предположение находится в соответствии с тем фактом, что добавка α -метилстирола даже при соотношении 1 : 1 к стиролу не влияет на скорость полимеризации стирола, так как в комплексах с тем и другим мономером связана лишь очень небольшая доля катализатора.

Мономолекулярная реакция перехода комплекса мономера с катализатором в металлоорганическое соединение обуславливает реакцию роста цепи.

Согласно уравнению (3) общая скорость реакции роста цепи

$$v = \frac{k_1 k_3}{k_2 + k_3} [M][LiR],$$

где $[M]$ – концентрация мономера, а $[LiR]$ – концентрация литийорганического соединения.

Из рассмотрения реакций (2) и (3) можно думать, что

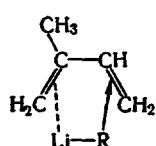
$$k_2 \gg k_3, \text{ т.е. } v = \frac{k_1 k_3}{k_2} [M][LiR].$$

Это уравнение находится в соответствии с найденной пропорциональной зависимостью скорости реакции от концентрации компонентов (в исследованной области концентраций). Указанные выше особенности полимеризации в присутствии литийорганических соединений дают возможность понять причины изменения строения цепи полизопрена при замене углеводородных растворителей эфирами и аминами, а также при переходе от литийорганических к натрий- и калийорганическим соединениям.

Тобольским [2] было показано, что при полимеризации в присутствии лития и литийорганических соединений в углеводородных средах получается полизопрен с преимущественным содержанием *цис*-формы присоединения. При замене углеводородных растворителей эфиром или амином, а также при замене литийорганических соединений натрий- и калийорганическими соединениями *цис*-форма присоединения отсутствует.

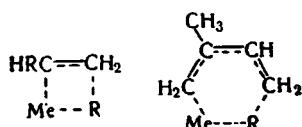
Интересно отметить, что при полимеризации изопрена по радикальному [12] и катионному [13, 14] механизмам, а также при полимеризации его в условиях типично анионной полимеризации ($NaR +$ эфир) [2] получается полизопрен с преобладанием 1—4-транс-формы присоединения. Можно предполагать, что этому типу присоединения соответствует наименьшая энергия активации во всех трех механизмах. В пользу такого предположения говорят данные о радикальной полимеризации изопрена [12], согласно которым доля *цис*-структуры возрастает с повышением температуры.

В присутствии LiR двойная связь изопрена, находящаяся в положении 1—2 и обладающая большей электронной плотностью, будет преимущественно взаимодействовать с литиевой компонентой катализатора, вследствие чего наиболее благоприятным пространственным расположением будет *цис*-форма присоединения:



Таким образом, реакция роста цепи в этих системах определяется не только способностью мономера к образованию карбаниона, но и его способностью взаимодействовать с литиевой компонентой катализатора.

Кроме приведенной выше схемы полимеризации с двустадийным протеканием реакции роста цепи, нам представляется правомочной также схема, согласно которой реакция роста цепи протекает как один элементарный акт. В этом случае реакция происходит путем внедрения мономера по связи металл—углерод, а переходное состояние представляет собой четырехчленный цикл при полимеризации олефинов и шестичленный при полимеризации диенов:



Эта схема вполне согласуется со всеми найденными экспериментальными зависимостями и, аналогично первой схеме, объясняет изложенные выше особенности построения полимерной цепи под действием LiR (по сравнению с другими металлоорганическими соединениями), так как она также постулирует участие литиевой компоненты катализатора, обладающей свойствами льюисовской кислоты, в реакции роста цепи.

Для решения вопроса, какая из двух предложенных схем имеет место, необходимы дальнейшие исследования.

В заключение отметим, что данные о составах сополимеров и соответствующие константы сополимеризации, полученные при полимеризации под действием литийорганических катализаторов в углеводородных средах, не характеризуют реакционной способности мономеров относительно соответствующих карбанионов.

Для получения данных об относительной реакционной способности мономеров при типичном анионном механизме полимеризации необходимо исследовать совместную полимеризацию в присутствии натрий-, калий- или литийорганических соединений и в присутствии добавок с сильными электронодонорными свойствами.

Считаем своим приятным долгом выразить благодарность Т.В. Талалаевой за помощь, оказанную в синтезе литийэтила.

Выводы

1. При полимеризации стирола в присутствии этиллития в бензоле или толуоле в отсутствие и с добавками триэтиламина в исследованной области концентраций скорость полимеризации пропорциональна концентрации литийэтапа и мономера.

2. Средняя степень полимеризации определяется соотношением:

$$\text{Мол. вес} = \frac{\text{количество заполимеризовавшегося мономера}}{\text{количество катализатора}}$$

3. Показано, что более высокие скорости полимеризации в присутствии добавок триэтиламина обусловлены снижением энергии активации реакции полимеризации стирола в присутствии этиллития на 2,4 ккал ($E_1 = 16$ ккал, $E_2 = 13,6$ ккал). Предэкспоненциальные множители в том и другом случае близки и равны, соответственно,

$$A_1 = 5 \cdot 10^{10} \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$$

и

$$A_2 = 6,2 \cdot 10^{10} \text{ л/моль} \cdot \text{сек}.$$

4. Более высокое содержание изопрена и α -метилстирола в сополимерах систем изопрен–бутадиен и α -метилстирол–стирол, соответственно, при полимеризации в присутствии литийэтапа в углеводородных средах по сравнению с составом сополимеров, полученных в присутствии добавок амина или эфира, а также в присутствии натрийорганических соединений, объяснено участием не только карбанионной, но и литиевой компоненты катализатора в реакции роста цепи.

Физико-химический институт
им. Л.Я. Карпова

Поступила в редакцию
20 VI 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Коротков, Симпозиум по макромолекулярной химии, Прага, 1957.
2. H. Morita, A. V. Tobolsky, J. Amer. Chem. Soc., **79**, 5853, 1957.
3. A. V. Tobolsky, D. Kelly O'Driscoll, C. E. Rogers, J. Polymer Sci., **28**, 425, 1958.
4. Т. В. Талалаева, К. А. Кочешков, Ж. общ. хим., **23**, 392, 1953.
5. F. Welch, J. Amer. Chem. Soc., **81**, 1345, 1959.
6. M. Szwarc, M. Levy, R. Milkovich, J. Amer. Chem. Soc., **78**, 2656, 1956.
7. R. Waack, A. Rembaum, J. D. Coombes, M. Szwarc, J. Amer. Chem. Soc., **79**, 2026, 1957.
8. D. J. Warsfold, G. Byoter, J. Polymer Sci., **26**, 299, 1957; **36**, 1141, 1958.
9. F. S. Dainton, K. J. Ivin, Nature, **162**, 705, 1948.
10. А. Н. Теренин, В. Н. Филимонов, Д. С. Быстров, Изв. АН СССР, серия физич., **22**, 1100, 1958.
11. Е. Б. Людвиг, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Ж. Высокомолек. соед., **1**, 1333, 1959.
12. W. S. Richardsen, A. Sacher, J. Polymer Sci., **10**, 353, 1953.
13. W. S. Richardsen, J. Polymer Sci., **13**, 325, 1954.
14. А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, **26**, 175, 1952.