

УДК 541.64.547(313.4+315)

## СИНТЕЗ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ ИЗОБУТИЛЕНА С ДИЕНОВЫМИ МОНОМЕРАМИ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА ПРЕОБРАЗОВАНИЯ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ<sup>1</sup>

© 1999 г. Б. И. Нахманович\*, А. А. Арест-Якубович\*,  
J. Feldthusen\*\*, А. Н. Е. Müller\*\*

\*Государственный научный центр Российской Федерации  
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова”  
103064 Москва, ул. Воронцовское поле, 10

\*\*Institut für Physikalische Chemie, Universität Mainz  
Welderweg 15, D-55099 Mainz, Germany

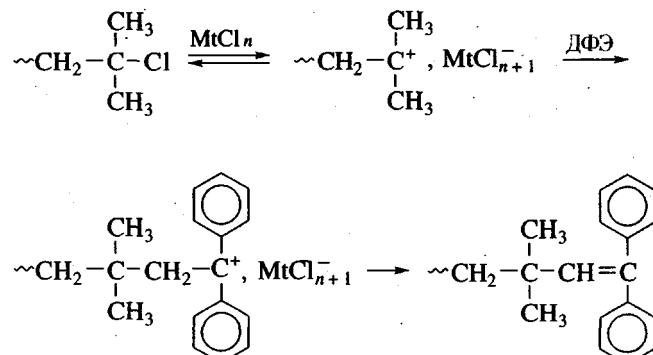
Поступила в редакцию 24.09.98 г.  
Принята в печать 24.12.98 г.

Показана принципиальная возможность синтеза блок-сополимеров изобутилена, содержащих полибутадиеновый или бутадиен-стирольный (статистический) блоки. С этой целью анионную полимеризацию бутадиена либо смеси бутадиена со стиролом проводили с использованием модельных инициаторов дифенилалкильного типа, полученных реакцией щелочных металлов с продуктом взаимодействия активных центров “живущего” кationного полизобутилена с 1,1-дифенилэтиленом. Обсуждены также особенности взаимодействия стерически затрудненных дифенилалкиленов со щелочными металлами.

Синтез блок-сополимеров является одним из наиболее важных практических применений “живущей” полимеризации [1]. Наряду с широко распространенными анионными методами в последнее время большое внимание привлекает “живущая” кационная полимеризация, в том числе полимеризация изобутилена [2]. Однако ПИБ, представляющий большой практический интерес благодаря высокой окислительной и гидролитической стабильности и низкой температуре стеклования, может быть получен только кационной полимеризацией, что делает невозможным прямой синтез его блок-сополимеров со многими другими мономерами.

В последнее время описан синтез нескольких блок-сополимеров изобутилена на основе введения в “живущий” ПИБ реакционноспособных концевых групп, которые далее преобразуются в анионные активные центры (работа [3] и цитируемая в ней литература). В частности, найдены условия, при которых активные центры “живущего” ПИБ могут быть трансформированы в концевые дифе-

нилалкиленовые группы [3, 4] при помощи реакции с участием 1,1-дифенилэтилена (ДФЭ)



Полученный макроалкилен может быть затем превращен в карбанион обычным способом, например реакцией со сплавом K/Na в ТГФ [3, 4], и далее использован в качестве инициатора последующей анионной полимеризации. Таким способом были синтезированы блок-сополимеры изобутилена с MMA, *трет*-бутилметакрилатом и метакриловой кислотой [3, 4].

Описанный метод открывает возможности для синтеза блок-сополимеров ПИБ с другими

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Немецкого научно-исследовательского общества (проекты РФФИ-ННИО 96-03-016 и DFG 436 RUS 113/399/0).

**Таблица 1.** Синтез ПИБ-дифенилалкиленового инициатора реакцией соединения I с зеркалом щелочного металла в среде ТГФ при комнатной температуре

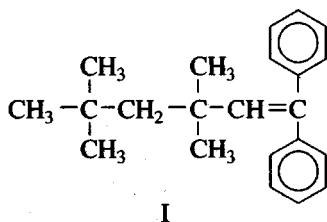
Металл	[I] <sub>0</sub> , моль/л	Время реакции, сутки	[Карбанионы], моль/л	Степень превращения алкилена I, %
K	0.025	3	0.025	100
Na	0.026	5	0.021	81
Na	0.0175	10	0.0173	~100
Li	0.018	30	0.0025	14

анионно-полимеризующимися мономерами, например с диенами. Подобные блок-сополимеры могут быть использованы, в частности, для улучшения совместимости ПИБ с полидиеновыми эластомерами. Цель настоящей работы – установление принципиальной возможности синтеза блок-сополимеров, содержащих наряду с блоками ПИБ полибутидановые и бутадиен-стирольные блоки, а также исследование некоторых особенностей реакции упомянутого выше макроалкилена со щелочными металлами.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все эксперименты проводили в вакууме, в цельнопаянной стеклянной аппаратуре. Общая методика проведения опытов, очистки растворителя и мономеров описана ранее [5, 6]. На последней стадии ТГФ обрабатывали жидким сплавом K/Na до появления синей окраски; мономеры (бутадиен, стирол) обрабатывали *n*-BuLi.

В качестве исходного соединения для синтеза модельного инициатора использовали 1,1-дифенил-3,3,5,5-тетраметилгексен-1



синтезированный по описанной ранее методике из 2-хлор-2,4-4-триметилпентана и ДФЭ [4, 7]. Полученный продукт очищали от избытка ДФЭ переосаждением из раствора в гексане в ацетон; чистоту контролировали по спектрам ЯМР. Как видно из приведенной формулы, соединение I представляет собой продукт присоединения ДФЭ

к ПИБ со степенью полимеризации, равной 2. Ранее было показано, что увеличение степени полимеризации вплоть до 570 не изменяет характера взаимодействия концевой дифенилалкиленовой группы со щелочными металлами [3], что оправдывает применение соединения I в качестве модели блока ПИБ.

Карбанионные инициаторы получали путем контактирования раствора соединения I в ТГФ с зеркалом щелочного металла, нанесенного нагреванием в вакууме на стенки стеклянной ампулы. Полимеризацию проводили в стеклянных реакционных сосудах, снабженных магнитной мешалкой и, в случае надобности, погруженных в охлаждающую смесь. По завершении процесса сосуды вскрывали и реакцию обрывали несколькими каплями этанола. Полимер выделяли откачкой растворителя в вакууме.

Молекулярно-массовые характеристики полимеров определяли методом ГПХ на приборе фирмы "Waters" с набором из трех ультрастирогелевых колонок  $10^2$ ,  $10^3$  и  $10^4$  Å с применением рефрактометрического и УФ-детекторов ( $\lambda_{\text{макс}} = 254$  нм). Элюент ТГФ, скорость элюирования 1 мл/мин.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При соприкосновении раствора дифенилалкилена I с зеркалом K или Na практически сразу появляется красное окрашивание, характерное для карбанионов дифенилалкилена. При достаточной выдержке калиевый и натриевый инициаторы могут быть получены с количественным выходом (табл. 1). Реакция с зеркалом металла идет несколько медленнее, чем с жидким сплавом K/Na [3], из-за значительно меньшей величины реагирующей поверхности. С зеркалом лития, как было обнаружено ранее с дисперсией металла [4], реакция протекает существенно медленнее.

Как убедительно доказано в предыдущих сообщениях [3, 4], в данном случае дифенилалкильные карбанионы образуются не путем рекомбинации первичных анион-радикалов, как это имеет место с незамещенным ДФЭ [1], а каким-либо иным способом без удвоения ММ исходного алкилена. Очевидно, наличие объемистого заместителя у β-углеродного атома двойной связи делает рекомбинацию энергетически невыгодной. По-видимому, в данном случае переход анион-ра-

**Таблица 2.** Полимеризация бутадиена и его сополимеризация со стиролом под действием модельных ПИБ-ди-фенилалкиленовых инициаторов в среде ТГФ

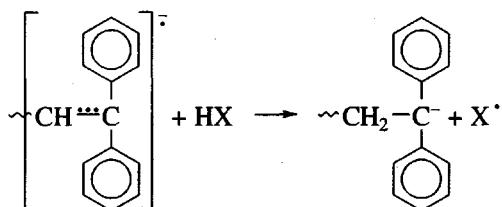
Опыт, №	Противоион	T, °C	Время полимеризации, мин	Выход полимера, %	$M_{\text{теор}} \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$	$f^*$
1	K	25	5	100**	—	—	—	—
2	K	-50	30	100	50	350	1.76	0.14
3	Na	-20	120	100	93	204	2.4	0.46
4	Na	-30	120	100	49	130	1.8	0.38
5***	Na	-15	60	50	22	41	2.3	0.54

\* Эффективность инициирования  $f = M_{\text{теор}}/M_n$ .

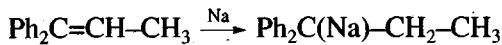
\*\* Сшитый, нерастворимый полимер.

\*\*\* Полимеризация эквимольной смеси бутадиен-стирол в циклогексане; оборвана добавлением метанола.

дикал  $\rightarrow$  карбанион происходит путем отрыва атома водорода, скорее всего от растворителя



В этой связи уместно отметить, что образование мономерных моноанионов при реакции щелочных металлов со стерически затрудненными дифенилалкиленами и ранее описывалось в литературе. Например, сообщалось [8], что реакция 1,1,3-трифенилпропилена  $\text{Ph}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Ph}$  с литием в эфире приводит к образованию смеси металлоорганических соединений  $\text{Ph}_2(\text{Li})-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Ph}$  и  $\text{Ph}_2(\text{Li})-\text{CH}=\text{CHPh}$ , что интерпретировалось как результат диспропорционирования первичного анион-радикала  $[\text{Ph}_2(\text{Li})-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2\text{Ph}]$  (в традициях того времени в формуле анион-радикала отрицательный заряд и свободная валентность приписывались разным атомам углерода). Сообщалось также [9], что при реакции натрия с 1,1-дифенилпропеном-1 в жидким аммиаке образуется 1,1-дифенилпропилнатрий

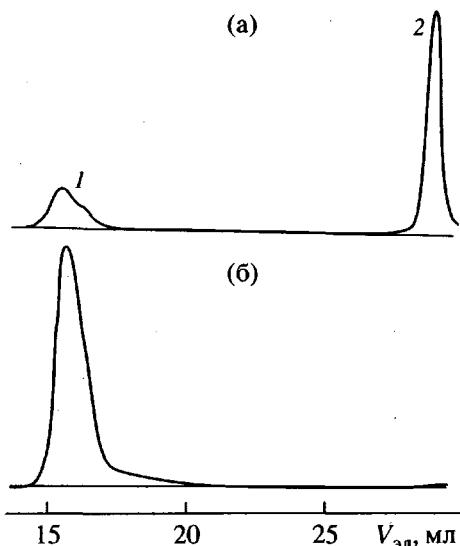


Известны и другие примеры нетривиальных путей перехода анион-радикалов в карбанионы. Например, в работах [10, 11] было обнаружено, что при взаимодействии металлического магния в ТГФ с тетраценом вместо анион-радикала, обычного для реакций с другими металлами [1], образуется карбанион типа нафтилфенилметана (9-гидротетрацена), а при взаимодействии магния с 1,4-дифенилбутадиеном вместо обычного ди-

ниона образуется моноанион. Оба случая также были интерпретированы как результат отрыва соответствующими анион-радикалами атомов водорода от растворителя.

Синтезированные модельные ПИБ-инициаторы подобно обычным дифенилалильным карбанионам инициируют полимеризацию винильных мономеров с образованием соответствующих блок-сополимеров. Полимеризация акриловых мономеров подробно описана в предыдущих статьях [3, 4]. Как показывают наши результаты (табл. 2), полимеризация бутадиена в среде ТГФ также протекает с количественным выходом.

При комнатной температуре полимеризация начинается практически мгновенно при введении мономера и сопровождается бурным разогревом, приводящим к образованию сшитых и нерастворимых полимеров. При минусовых температурах полимеризация протекает изотермично с образованием растворимого полимера. Полибутадиен имеет типичную для соответствующих условий преимущественно 1,2-микроструктуру. В то же время полимеры имеют заметно завышенные значения среднечисленной ММ (табл. 2), что указывает на неполноту инициирования. Кривая ГПХ, снятая с УФ-детектором (рис. 1а), также подтверждает присутствие значительного количества свободного 1,1-дифенил-3,3,5,5-тетраметилгексана (продукт дезактивации непрореагировавшего инициатора). Поскольку УФ-поглощение дифенилалильных концевых групп значительно превышает поглощение бутадиеновых звеньев, сравнение площадей пиков блок-сополимера (пик 1) и непрореагировавшего инициатора (пик 2) на УФ-кривой ГПХ позволяет определить долю прореагировавших молекул инициатора (эффективность инициирования). Этот метод, как и сопоставление рас-



**Рис. 1.** Кривые ГПХ блок-сополимера изобутилен–бутадиен (табл. 2, опыт 4), снятые с УФ-детектором (а) и рефрактометрическим детектором (б). 1 – пик блок-сополимера, 2 – пик непреагировавшего макроинициатора.

четных и экспериментальных значений ММ (табл. 2), показывает, что эффективность инициирования при полимеризации бутадиена при мицусовых температурах составляет 40–50%.

При применении смеси бутадиена и стирола в сополимер можно ввести бутадиен-стирольный блок. В соответствии с ранее полученными результатами [12] этот блок будет иметь статистическое распределение мономеров при преобладании 1,2-структуры бутадиеновой части. Как можно судить по значениям ММ (табл. 2), и в этом случае количественное инициирование не было достигнуто.

Пониженная эффективность используемого инициатора в полимеризации углеводородных мономеров по сравнению с количественным инициированием полимеризации акрилатов [3, 4] может быть связана с низкой основностью дифенилалкильного карбаниона. Величина  $pK_a$  сопряженной карббислоты (дифенилметана) составляет 32, что существенно ниже величин 44 для пропилена и 43 для толуола (сопряженные кислоты бутадиена и стирола соответственно) [13]. В то же время величина  $pK_a$  этилацетата, сопряженного акриловым мономерам, находится в пределах 30–31 [14]. Уместно отметить, что взаимодействие карбанионов ДФЭ с углеводородными мономерами ранее систематически не исследовалось, однако примеры количественного инициирования известны. Например, описаны синтез блок-сополимеров типа стирол–изопрен–стирол (инициатор 1,4-дили-

тий-1,1,4,4-тетрафенилбутан, углеводородная среда с полярными добавками [15]), а также полимеризация бутадиена и стирола и их сополимеризация под действием аналогичного бариевого инициатора как в углеводородной среде, так и в ТГФ [16–18]. Недавно описана полимеризация бутадиена под действием функционализированных производных 1,4-дилитий-1,1,4,4-тетрафенилбутана в циклогексане [19]. Все это дает основание предположить, что количественное инициирование полимеризации бутадиена под действием ПИБ-дифенилалкильного карбаниона также может быть достигнуто. Исследования в этом направлении продолжаются в настоящее время.

Таким образом, приведенные в настоящем сообщении результаты демонстрируют принципиальную возможность синтеза дублок-сополимеров, содержащих наряду с полизобутиленовым бутадиеновым или бутадиен-стирольным блоками. При использовании двухконцевого “живущего” ПИБ возможен также синтез соответствующих триблок-сополимеров [3].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Шварц М. Анионная полимеризация. М.: Мир, 1971.
- Kennedy J.P., Ivan B. Designed Polymers by Carbocationic Macromolecular Engineering. Munich: Hanser Pubs, 1992.
- Feldthusen J., Ivan B., Müller A.H.E. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 3. P. 578.
- Feldthusen J., Ivan B., Müller A.H.E. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 22. P. 6989.
- Арест-Якубович А.А., Аносов В.И., Басова Р.В., Золотарев В.Л., Изюмников А.Л., Кристальний Э.В., Нахманович Б.И., Сиднева В.В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 3. С. 636.
- Arest-Yakubovich A.A., Pakuro N.I., Zolotareva I.V., Kristal'nyi E.V., Basova R.V. // Polym. Int. 1995. V. 37. № 3. P. 165.
- Feldthusen J., Ivan B., Müller A.H.E., Korps J. // Macromol. Symp. 1996. V. 107. P. 189.
- Schlenk W., Bergmann E. // Ann. 1930. B. 479. S. 78.
- Wooster C.B., Ryan J.F. // J. Am. Chem. Soc. 1934. V. 56. № 5. P. 1133.
- Москаленко Л.Н., Арест-Якубович А.А. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 206. № 5. С. 1124.
- Moskalenko L.N., Arest-Yakubovich A.A. // Preprints of Int. Symp. on Macromol. Chem. Helsinki, 1971. V. 1. P. 327.
- Литвиненко Г.И., Глазунова Е.В., Арест-Якубович А.А., Басова Р.В., Изюмников А.Л., Рогожкина Е.Д. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 3. С. 248.
- Bordwell F.G. // Acc. Chem. Res. 1988. V. 21. № 12. P. 456.

14. *Hsieh H.L., Quirk R.P.* Anionic Polymerization New York: Marcel Dekker, 1996. P. 646.
15. *Fetters L.J., Morton M.* // Macromolecules. 1969. V. 2. № 5. P. 453.
16. *Арест-Якубович А.А., Москаленко Л.Н.* // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 6. С. 1242.
17. *Christmann-Lamande L., Francois B.* // Compt. Rend. 1971. V. 272C. № 21. P. 1881.
18. *Арест-Якубович А.А.* // Успехи химии. 1981. Т. 50. № 6. С. 1141.
19. *Quirk R.P., Jang S.H., Kim J.* // Rubber Chem. Technol. 1996. V. 69. № 3. P. 444.

## Synthesis of Block Copolymers of Isobutylene with Diene Monomers by the Method of Active Center Transformation

B. I. Nakhmanovich\*, A. A. Arrest-Yakubovich\*, J. Feldthusen\*\*, and A. H. E. Müller\*\*

\* Karpov Research Institute of Physical Chemistry, Center of the Russian Federation,  
ul. Vorontsovo pole 10, Moscow, 103064 Russia

\*\* Institut für Physikalische Chemie, Universität Mainz,  
Welterweg 15, D-55099 Mainz, Germany

**Abstract**—It was shown that block copolymers of isobutylene containing polybutadiene or butadiene–styrene (statistical) blocks, in principle, can be prepared by the anionic polymerization of butadiene or a butadiene–styrene mixture initiated by model systems of diphenylalkyl type. Model initiators were obtained by the reaction of alkali metals with the product of interaction between the active centers of living cationic poly(isobutylene) and 1,1-diphenylethylene. The specific features of the reaction between sterically hindered diphenylalkylenes and alkali metals are also discussed.