

УДК 541.64:542.952

АССОЦИАЦИЯ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ “ЖИВУЩЕГО” ПОЛИСТИРОЛА С НАТРИЕВЫМ И ЛИТИЕВЫМ ПРОТИВОИОНАМИ¹

© 2002 г. Н. И. Пакуро, А. В. Бобылева, Е. Д. Рогожкина,
Е. И. Ахметьева, А. А. Арест-Якубович

Федеральное государственное унитарное предприятие
“Научно-исследовательский физико-химический институт имени Л. Я. Карпова”
103064 Москва, ул. Воронцово поле, 10

Поступила в редакцию 10.05.2001 г.
Принята в печать 18.10.2001 г.

Методом вискозиметрии разбавленных растворов измерены степени ассоциации “живущих” полистириллития и полистирилнатрия в бензоле. В обоих случаях найдено, что средняя степень ассоциации, определенная по отношению к характеристической вязкости “живущего” и дезактивированного полимеров, равна двум. Таким образом, не подтверждается сделанное некоторыми авторами предположение об ассоциации активных центров в более крупные структуры мицеллярного типа.

Как известно, [1–3], “живущие” активные центры анионной полимеризации стирола и других мономеров с литиевым противоионом ассоциированы в углеводородных средах. Методами вискозиметрии концентрированных растворов и светорассеяния [4–6] было показано, что полистириллитий (**ПСЛ**) существует в виде димерных ассоциатов. Это хорошо согласуется с известными кинетическими данными, согласно которым порядок реакции по инициатору равен 1/2 вследствие роста цепи на неассоциированных активных центрах, находящихся в равновесии с их димерными формами. Однако по данным работы [7], в которой изучали растворы “живущего” ПСЛ методом нейтронного рассеяния, в углеводородных средах более половины молекул полимера входят в состав крупных агрегатов, содержащих более 100 молекул. В литературе возникла дискуссия по поводу существования таких структур. Отмечалось, в частности [8], что предлагаемая в работах [7, 9] кинетическая схема, учитывающая возможность образования крупных агрегатов, противоречит эксперименту. Высказывалось мнение [10], что данные нейтронного анализа не точны в связи с экспериментальными трудностями, возникающими при измерениях в условиях вакуума.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 00-03-33209).

E-mail: Pakuro@cc.nifhi.ac.ru (Пакуро Наталия Иосифовна).

В связи с возникшей дискуссией представляло интерес установить степень ассоциации ПСЛ методом вискозиметрии разбавленных растворов в условиях вакуума, не применявшимся ранее для ПСЛ и являющимся более точным по сравнению с вискозиметрией концентрированных растворов, особенно для полимеров с небольшой ММ.

Наряду с этим, в настоящей работе с использованием того же метода определена не измерявшаяся ранее в углеводородных средах степень ассоциации полистирилнатрия (**ПСН**).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2-Этилгексилнатрий (**ЭГН**) синтезировали по реакции 2-этилгексилхлорида с натриевой дисперсией, как описано ранее [11].

Vtrop-BuLi синтезировали по известной методике из *vtopl*-BuCl [12].

Очистку стирола и бензола проводили по обычным методикам. Конечной стадией осушки являлась обработка веществ BuLi.

Опыты по полимеризации стирола и дозировку веществ проводили в цельнопаяной стеклянной аппаратуре в условиях высокого вакуума.

Для измерения величин характеристической вязкости растворов полимеров применяли модифицированный для вакуумных условий вискозиметр Уббелоде с подвешенным уровнем, описан-

ный в работах [13, 14], снабженный мерной ампулой, припаянной к верхней части вискозиметра. Вискозиметр, содержащий раствор "живущего" полимера, отпавали от системы и помещали в термостат (25°C). В мерной ампуле раствор разбавляли до нужной концентрации и проводили измерение времени истечения раствора через капилляр. M_η рассчитывали по уравнению [15, 16]

$$[\eta] = 2.7 \times 10^{-4} M^{0.66} \quad (1)$$

ММ и ММР полимера измеряли методом ГПХ на приборе "Waters-200".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полимеризацию стирола в бензоле под действием ЭГН или *втор*-BuLi проводили в стеклянной ампуле, присоединенной к вискозиметру. В опытах с натриевым противоионом смешивали стирол с бензолом, а затем добавляли ЭГН в виде его раствора в гептане во избежание металлизации бензола, которое, согласно литературным данным [12, с. 983], протекает достаточно быстро с образованием фенилнатрия. По нашим наблюдениям раствор ЭГН в бензоле без мономера мутнеет уже через несколько минут после смешения раствора ЭГН в гептане с бензолом. Однако при указанном порядке смешения, когда инициирование протекает практически мгновенно, образующийся ПСН достаточно стабилен. По окончании измерений полимер дезактивировали путем разбивания магнитным бойком тонкостенного шарика, содержащего несколько миллиграммов этианола. При этом раствор мутнел, по-видимому, вследствие образования алкоголятов, не растворимых в углеводородах. Для повышения точности измерений вискозиметр вскрывали, оставляли раствор для отстаивания на сутки и брали верхнюю прозрачную часть раствора для измерений на обычном вискозиметре Убелоде. Следует отметить, что величины характеристической вязкости, полученные по обеим методикам, практически не отличались друг от друга.

На рис. 1 представлены результаты измерений характеристической вязкости растворов "живу-

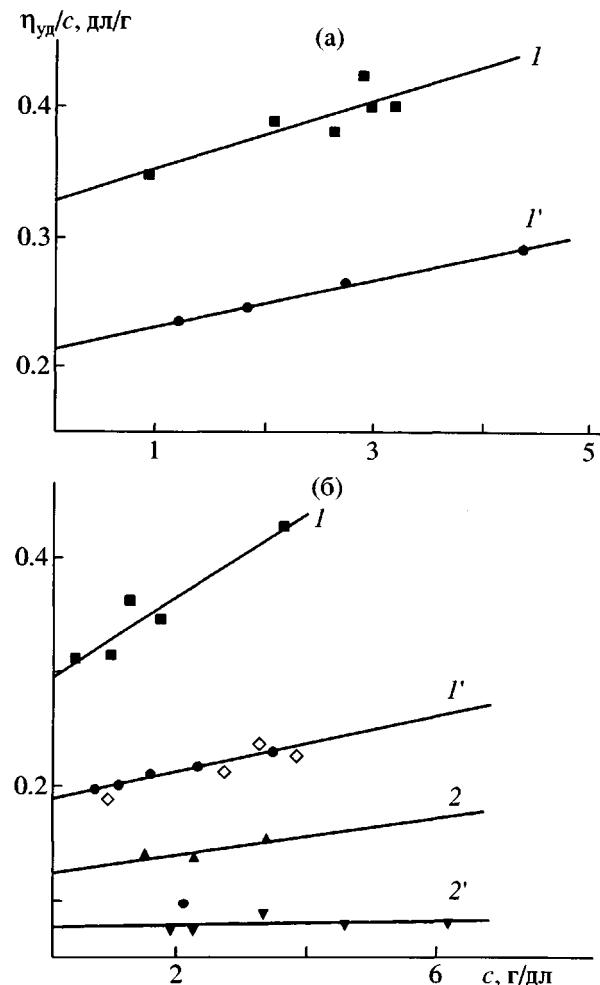


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости от концентрации растворов "живущего" (1, 2) и дезактивированного (1', 2') ПСЛ (а) и ПСН (б) в бензоле при 25°C. Светлые точки – данные, полученные с использованием вакуумного вискозиметра. В остальных случаях для дезактивированных полимеров использовали обычный вискозиметр Убелоде.

"живущего" и дезактивированного полимеров в координатах уравнения Хаггинса

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + [\eta]^2 k' c, \quad (2)$$

где c – концентрация раствора полимера.

Молекулярно-массовые характеристики и степень ассоциации n ПСЛ и ПСН

Инициатор	[\eta], дл/г	M_η	M_n расчет	M_n	M_w/M_n	[\eta], дл/г	M_η	n
ЭГН	0.123	10640	5130	4620	1.245	0.076	5100	2.09
	0.295	40600	22900	16500	1.319	0.190	20600	1.97
	0.327	46770	24200	–	–	0.213	24500	1.91

Величины характеристической вязкости растворов полимеров $[\eta]$, а также соответствующие ММ, рассчитанные по уравнению (1), приведены в таблице. Отношение средневискозиметрической ММ “живущего” полимера к ММ дезактивированного полимера дает величину его степени ассоциации. Как видно из таблицы, для ПСН эта величина близка к двум в отличие от полибутадиенилнатрия, для которого в циклогексане тем же методом была найдена степень ассоциации $n = 3.3$ [13]. Близость M_n расчет и M_n дезактивированного полимера, а также узкое ММР указывают на отсутствие обрыва и(или) передачи цепи в процессе полимеризации, которые могли бы привести к получению заниженных значений степени ассоциации “живущих” полимеров. Результат, полученный для ПСЛ ($n = 1.91$), хорошо согласуется с известными из литературы значениями для степени ассоциации ПСЛ, определенными методом светорассеяния в том же интервале ММ. Значение $n = 2$ было получено также путем измерения вязкости концентрированных растворов для полимеров в области $M > 1 \times 10^5$ с использованием уравнения $t_{\infty}/t_d = n^{3.4}$, где t_{∞} и t_d – времена истечения через капилляр растворов “живущего” и дезактивированного полимеров [4–7].

Таким образом, полученные нами и другими авторами результаты измерения величины степени ассоциации активных центров анионной полимеризации стирола показывают, что как ПСЛ, так и ПСН димерны в бензоле и не содержат мицеллообразных ассоциатов, предполагаемых авторами работы [7]. Отсутствие крупных агрегатов подтверждается также тем фактом, что величины вискозиметрических коэффициентов Хаггинаса (k' в уравнении (2)) невелики и не превышают 0.5 даже для натриевых систем, содержащих некоторое количество гептана, который не является растворителем для ПС.

Как известно [1–3], при полимеризации диенов и стирола в углеводородных средах под действием литиевых инициаторов диссоциированные формы активных центров ведут процесс. Это приводит к дробным порядкам реакции роста по инициатору. В натриевых системах в алифатических углеводородах активные центры полибутадиена ассоциированы, однако скорость роста линейно зависит от концентрации инициатора [17]. Очевидно в этом случае полимеризация протекает на соответствующих ассоциатах. Что касается полимеризации стирола под действием натриевых инициаторов, то в литературе отсутствуют данные по кинетике полимеризации этого мономера в углеводородных средах, по-видимому, вследствие высокой скорости этой реакции [18, 19]. Измерение по-

рядка реакции роста по инициатору при полимеризации стирола в ароматических растворителях позволило бы сделать вывод о том, димерная или мономерная форма ПСН активна в этой реакции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Шварц М. Анионная полимеризация. М.: Мир, 1971.
- Hsieh H.L., Quirk R.P. Anionic Polymerization: Principles and Practical Applications. New York: Marcel Dekker, 1996.
- Bywater S. // Progr. Polym. Sci. 1994. V. 19. P. 287.
- Fetters L.J., Morton M. // Macromolecules. 1974. V. 7. № 5. C. 552.
- Fetters L.J., Morton M. // Macromolecules. 1970. V. 3. № 2. P. 3273.
- Worsfold D.J. Bywater S. // Macromolecules. 1972. V. 5. № 4. P. 393.
- Fetters L.J., Balsara N.P., Huang J.S., Jeon H.S., Almdal K., Lin N.Y. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 14. P. 4996.
- Arest-Yakubovich A.A. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1997. V. 35. № 16. P. 3613.
- Fetters L.J., Huang J.S., Young R.N. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1996. V. 34. № 8. P. 1517.
- Bywater S. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 18. P. 6010.
- Пакуро Н.И., Арест-Якубович А.А., Щеглова Л.В., Петровский П.В., Чекулаева Л.А. // Изв. РАН. Сер. хим. 1996. № 4. С. 883.
- Талалаева Т.В., Кочешков К.А. Методы элементоорганической химии. Литий, натрий, рубидий, цезий. М.: Наука, 1971.
- Нахманович Б.И., Арест-Якубович А.А. // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 2. С. 359.
- Байдакова З.М., Нахманович Б.И., Арест-Якубович А.А. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 230. № 1. С. 114.
- Pepper D.C. // J. Polym. Sci. 1951. V. 7. № 3. P. 347.
- Рафиков С.Р., Павлова С.А., Твердохлебова И.И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1963. С. 323.
- 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.
- Roovers J.E.L., Bywater S. // Trans. Faraday Soc. 1966. V. 62. № 3. P. 701.
- 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.

Association of Living Polystyrene Active Centers with Sodium and Lithium Counterions

N. I. Pakuro, A. V. Bobyleva, E. D. Rogozhkina, E. I. Akhmet'eva,
and A. A. Arrest-Yakubovich

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

Abstract—The aggregation degrees of living poly(styryllithium) and poly(styrylsodium) were measured by the method of dilute solution viscometry. It was demonstrated that in both cases, the average aggregation degree derived from the ratio of intrinsic viscosities of the living and deactivated polymers is equal to two. Thus, the assumption of some authors that the active centers associate to form coarser structures of the micellar type is not supported by the experimental evidence.