

Е. Л. ВОЛЛЕРШТЕЙН, С. И. БЕЙЛИН, академик Б. А. ДОЛГОПЛОСК

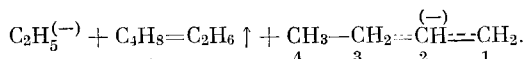
ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ КРОТИЛЬНОГО АНИОНА И ПРОЦЕССА СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ В СВОБОДНОАНИОННЫХ СИСТЕМАХ

В таком сильном апротонном растворителе, как гексаметилфосфортриамид (ГМФА), металлоорганические соединения щелочных и щелочноземельных металлов сильно диссоциированы на свободные ионы. В случае полибутадиениллития при концентрации 10^{-3} мол/л степень диссоциации достигает 50% (¹).

Настоящая работа посвящена изучению закономерностей процесса сополимеризации в свободноанионных системах.

При свободноанионной полимеризации бутадиена в ГМФА основной структурной единицей полимерной цепи являются 1,2-звенья, содержание которых превышает 80%. Между тем равновесное содержание α -бутена при свободноанионной изомеризации бутенов составляет только 3% (²). Представлялось в связи с этим интересным изучить некоторые реакции свободного кротильного аниона, моделирующего структуру активного центра растущей цепи полибутадиена.

Кротильный анион получали путем взаимодействия этиллития в среде ГМФА с трехкратным избытком бутенов по схеме



Указанная реакция протекала количественно и с высокой скоростью. По достижении термодинамически равновесного состава газообразные продукты (этан, бутены) удалялись из зоны реакции, и в ампулу, содержащую раствор кротиллития в ГМФА, вводили соответствующий реагент. Были использованы соединения протонодонорного типа: вода, метанол, циклопентадиен и мономеры, полимеризующиеся под влиянием анионных активных центров — окись пропилена, этиленсульфид и циклогексадиен-1,3 (ЦГД). В случае использования полимеризующихся компонентов последние вводились порционно в минимальных количествах, необходимых для получения низкомолекулярных продуктов взаимодействия.

Экспериментальные результаты приведены в табл. 1.

Анализ газообразных продуктов реакции (№№ 1—3) осуществляли методом газовой хроматографии. Продукты присоединения мономеров к кротильному аниону после их взаимодействия с водой выделяли и анализировали методом и.-к. спектроскопии на наличие полос поглощения в области 910 см^{-1} (α -двойная связь), 740 и 967 см^{-1} ($\text{C}=\text{C}=\text{C}$) соответственно цис- и транс-конфигурации.

Как следует из приведенных в табл. 1 данных, при взаимодействии кротильного аниона в протонодонорными соединениями образуется равновесная при данной температуре смесь бутенов. Эти результаты свидетельствуют о том, что протон присоединяется в основном к первому углеродному атому.

Пропиленоксид (№ 4) и этиленсульфид (№ 5) также присоединяются к первому углеродному атому кротильного аниона, о чем свидетельствует отсутствие интенсивной полосы поглощения в области 910 см^{-1} и.-к. спектра, характерной для винильных групп.

ЦГД был использован для выяснения типа присоединения к кротильному аниону в случае реакции с диеном. Возможность применения ЦГД обусловлена тем, что его полимер абсолютно прозрачен в области 910 см^{-1}

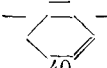
Таблица 1

Структура продуктов взаимодействия кротильного аниона
с различными соединениями (А)
[RLi] = 10^{-2} — 10^{-1} мол/л, температура 20° С

№№ п.п	А	А/RLi, моль	Образующиеся продукты			
			бутены			конфигурация кро- тильного звена
			α-	β _{цис} -	β _{транс} -	
1	H ₂ O	10				
2	CH ₃ OH	10	3	27	70	
3		5				
4		1	—	—	—	CH ₃ —CH=CHCH ₂ АН
5		1	—	—	—	CH ₃ CH=CHCH ₂ (—А—) _n
6		1	—	—	—	CH ₃ CH=CHCH ₂ '(—А—) _u

Таблица 2

Структура полидиенов при гомополимеризации в присутствии RLi
в углеводородных средах и в ГМФА

Диен	Растворитель	Содержание звеньев, мол. %			Источник
		$\sim\text{CH}_2-\text{CH}\sim$ $\begin{array}{c} \\ \text{CH} \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$	$\sim\text{CH}_2-\text{CH}\sim$ $\begin{array}{c} \\ \text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$	1,4-цис- и транс-	
Бутадиен	Гексан	7	—	93	(3)
	ГМФА	85	—	15	(1)
Изопрен	Циклогексан	—	4—5	96—95	(4,5)
	ГМФА	37	57	6	(1)
2,3-ДМБ	Гексан	—	19	81	
	ГМФА	—	12	88	
ЦГД	Бензол		—	60	(6)
	ГМФА	42	—	58	

(отсутствие α-двойной связи), что дает возможность оценить конфигурацию кротильного звена.

Как видно из табл. 1, ЦГД также присоединяется к первому углеродному атому кротильного аниона. Между тем в процессе свободноанионной гомополимеризации бутадиена растущий полибутадиенильный анион атакует мономер в основном третьим атомом углерода.

Таким образом, в одних и тех же условиях реакция свободного кротильного аниона приводит к продуктам равновесного состава, а реакция полимеризации — к структурам, весьма далеким от равновесия. Отсюда следует, что первичный продукт, образующийся при присоединении диена к растущему аниону, в ходе полимеризации находится в ином состоянии, чем кротильный анион в модельной системе.

В табл. 2 приведены структуры полидиенов, полученных в условиях анионной гомополимеризации в среде ГМФА. При анионной гомополимеризации бутадиена и изопрена в ГМФА образуются преимущественно 1,2- и 3,4-звенья, а в случае 2,3-диметилбутадиена — 1,4-звенья. В последнем случае определяющими, по-видимому, являются стерические факторы,

Константы сополимеризации бутадиена M_1 с другими мономерами M_2 под влиянием RLi

M_2	Среда	r_1	r_2	Источник
Стирол	Диэтиловый эфир	0,11	1,78	(11)
	Толуол 60% + триэтиламин 40%	0,3	5,5	(12)
	Тетрагидрофуран	0,2	8,0	
	Толуол	12,5	0,1	(13)
	Толуол + 0,002 мол. % ГМФА (ГМФА/ $RLi = 2$)	0,12	2,20	
2,3-ДМБ	ГМФА	1,0	1,0	(14)
	Тетрагидрофуран	43,8	0,65	
	ГМФА	0,95	0,14	
ЦГД	ГМФА	1,4	0,46	

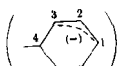
Таблица 4

Структура бутадиеновой части цепи при сополимеризации бутадиена (M_1) с другими мономерами (M_2) под влиянием RLi в среде ГМФА*
 $[RLi] = 4-6 \cdot 10^{-3}$ мол/л; $M_1 + M_2 = 2-2,5$ мол/л; температура 20°

№№ п. п	M_2	Содерж. M_2 в смеси, мол. %	Конверсия, %	Содерж. M_2 в сополимере, мол. %	Структура бутадиеновой части цепи	
					1,2-	1,4-цис- и транс-
1	Стирол	25	<10	27	47	53
2		50	~15	49	39	61
3		75	4	73	21	79
4	2,3-ДМБ	30	~15	25	71	29
5		50	<10	38	58	42
6		80	<10	51	59	41
7	ЦГД	25	40	~18	~38	~62
8		50	15	~25	~36	~64
9		75	25	~65	~28	~72

* В №№ 4,5,6 применялась смесь ГМФА/гексан = 3/2.

затрудняющие атаку мономера третьим углеродным атомом соответствующего активного центра. В связи с этим микроструктура цепи не претерпевает изменений при переходе от углеводородных к сольватирующим средам.

Для ЦГД  атака мономера в положения 1 и 3 оказывается

равновероятной, что приводит к примерно равному количеству 1,4- и 1,2-звеньев в полимере.

Относительные реакционности мономеров в процессе сополимеризации определяли путем изучения состава сополимера в зависимости от состава исходной мономерной смеси при малых глубинах конверсий. В связи с чрезвычайно высокой скоростью процесса полимеризации в рассматриваемой системе низкая глубина полимеризации достигалась путем введения в систему RLi — ГМФА мономерной смеси, содержащей эффективный обрыватель процесса. В качестве обрывателя использовали диодистый метил⁽⁷⁾ или *n*-бензохинон в молярном соотношении обрыватель : $RLi = 0,9 \div 1$.

На основе определения состава сополимера в зависимости от состава исходной мономерной смеси по методу Файнмана и Росса⁽⁸⁾ были рассчитаны значения констант сополимеризации, характеризующих относительную активность мономеров.

Состав и микроструктура сополимеров бутадиена со стиролом и с 2,3-диметилбутадиеном определяли с помощью метода и.-к. спектроскопии

(⁹, ¹⁰), сополимеров бутадиена с циклогексадиеном — методом спектроскопии * п.м.р. по интенсивности пиков с химическими сдвигами $\delta_1 = 4,97$; $\delta_2 = 5,25$; $\delta_3 = 5,57$ м.д., присущими протонам при двойной связи соответственно полибутадиена-1,2, полибутадиена-1,4 и полициклогексадиена.

В табл. 3 приводятся экспериментальные данные, полученные нами в ГМФА, в сопоставлении с известными ранее данными для других сред. Прежде всего следует отметить, что относительные активности для пары бутадиен — стирол равны. Это резко отличает изучаемую систему от ранее изученных систем RLi — сольватирующие агенты, в которых активные центры в основном находятся в состоянии ионных пар. В последних случаях $r_2 \gg r_1$. В ГМФА процесс сопровождается образованием статистического сополимера, в ТГФ и других сольватирующих растворителях — образованием блоксополимера.

В случае сополимеризации бутадиена со стиролом в гексане с малыми добавками ГМФА ($RLi/\text{ГМФА} = 1/2$) (¹³) r_1 и r_2 имеют примерно те же значения, что и при сополимеризации в обычных сольватирующих растворителях.

Сближение констант сополимеризации в ГМФА наблюдается для пары бутадиен-2,3-диметилбутадиен. Близкие значения констант сополимеризации в ГМФА характерны также для пары бутадиен-циклогексадиен.

В табл. 4 приводятся данные, характеризующие изменения микроструктуры бутадиеновой части цепи в процессе сополимеризации. Структура бутадиеновых звеньев в сополимере претерпевает закономерные изменения. По мере увеличения доли звеньев M_2 в сополимере увеличивается количество 1,4-звеньев и соответственно уменьшается доля 1,2-бутадиеновых звеньев. Можно полагать, что в сополимере пограничные с M_2 звенья имеют только 1,4-конфигурацию.

Различия в микроструктуре бутадиеновой части цепи сополимеров и гомополимеров бутадиена связано, по-видимому, со стерическими препятствиями, затрудняющими подход мономера M_2 (в отличие от бутадиена) к третьему углеродному атому активного центра. M_2 в основном присоединяется к первому углеродному атому, что приводит к реализации 1,4-структуры звеньев M_1 .

Предельным случаем такого рода эффектов является сополимеризация бутадиена с 1,1-дифенилэтиленом в среде тетрагидрофурана, когда все бутадиеновые звенья имеют 1,4-конфигурацию (¹⁵).

Приведенные экспериментальные данные указывают на существенные отличия свободноанионных систем от систем, в которых активными центрами в основном являются ионные пары.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева
Академии наук СССР
Москва

Поступило
24 X 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Х. Багдасарьян, С. И. Бейлин и др., Высокомолек. соед., **Б11**, 243 (1969). ² Е. Л. Воллерштейн, С. И. Бейлин, Б. А. Долгопосок, ДАН, **193**, 1335 (1970). ³ Р. Н. Басова, А. А. Арест-Якубович и др., ДАН, **149**, 1067 (1963). ⁴ A. V. Tobolsky, C. E. Rogers, J. Polym. Sci., **40**, 73 (1959). ⁵ D. J. Worsfold, S. Bywater, Canad. J. Chem., **42**, 2884 (1964). ⁶ G. Lefevre, F. Dawans, J. Polym. Sci., **A2**, 3277 (1964). ⁷ M. Szwarc, Fortschr. Hochpolym — Forschr., **2**, 275 (1960). ⁸ M. Finemann, S. D. Ross, J. Polym. Sci., **5**, 269 (1950). ⁹ Нго Зуи Кыонг, Кандидатская диссертация, М., 1971. ¹⁰ J. L. Binder, Anal. Chem., **26**, 1877 (1954). ¹¹ А. А. Коротков, С. Н. Миценгендлер, К. М. Алиев, Высокомолек. соед., **2**, 1811 (1960). ¹² Yu. L. Spirin, A. A. Arест-Yakubovich et al., J. Polym. Sci., **58**, 1181 (1962). ¹³ С. И. Бейлин, А. Х. Багдасарьян, В. М. Фролов, Международн. симпозиум по химии высокомолек. соед., Будапешт, Сборн. докл., **2**, 1969, стр. 111. ¹⁴ Л. С. Бреслер, Б. А. Долгопосок и др., ДАН, **151**, 1322 (1963). ¹⁵ H. Yuki, J. Okamoto, Bull. Chem. Soc. Japan, **43**, 148 (1970).

* Считаю своим приятным долгом выразить благодарность А. Ю. Кошевному за снятие и обсуждение спектров п.м.р.