

УДК 66.095.26

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Р. В. БАСОВА, В. Н. СВИРИДОВИЧ, Е. Е. МАЛКЕРОВА, А. А. АРЕСТ-ЯКУБОВИЧ

ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА
СО СТИРОЛОМ ПОД ДЕЙСТВИЕМ
БАРИЙОРГАНИЧЕСКОГО ИНИЦИАТОРА

(Представлено академиком Б. А. Долгополом 25 IV 1973)

Ранее было показано ⁽¹⁾, что барийорганические соединения вызывают полимеризацию диеновых и винилароматических мономеров; при этом отмечалось повышенное стереоспецифическое действие этих систем в отношении формирования 1,4-полибутадиеновых звеньев.

В настоящем сообщении приводятся результаты исследования сополимеризации бутадиена со стиролом под действием барийорганического соединения в тетрагидрофуране (ТГФ) и бензоле при 25°. В качестве инициатора использовали бариевую соль димерного дианиона дифенилэтилена (ВадФЭ), образующуюся при реакции металлического бария с дифенилэтиленом в среде ТГФ ⁽¹⁾. При проведении сополимеризации в бензоле из раствора инициатора удаляли ТГФ откачиванием в вакууме и диспергировали барийдифенилэтилен в бензоле. Составы сополимеров, выделенных при глубине полимеризации, не превышавшей 20%, определяли методом и.к. спектроскопии. Константы сополимеризации в ТГФ рассчитывали по интегральному уравнению Абкина и Медведева ⁽²⁾, в бензоле, где образуются более однородные сополимеры — по уравнению Файнмана и Росса ⁽³⁾. Полученные данные о зависимости состава сополимеров от состава исходной мономерной смеси приведены на рис. 1. Как видно, при проведении полимеризации в ТГФ при всех соотношениях мономеров сополимеры обогащены стиролом. Значения констант сополимеризации равны r_1 (стирол) = 8,5, r_2 (бутадиен) = 0,13. При полимеризации в бензоле начальный состав сополимеров близок к составу исходной смеси, и соответствующие константы сополимеризации составляют $r_1=0,8$ и $r_2=1,1$. Более высокая активность стирола при его сополимеризации с бутадиеном обычно для процессов анионной сополимеризации в полярных растворителях как под действием соединений щелочных металлов ⁽⁴⁾, так и под действием кальцийорганических соединений ⁽⁵⁾. Однако выравнивание констант сополимеризации стирола и бутадиена в углеводородной среде (вместо обращения активностей мономеров, как это происходит в случае инициаторов на основе лития ⁽⁴⁾ и кальция ⁽⁵⁾), составляет особенность барийорганических инициаторов.

Нами было показано ранее ⁽⁶⁾, что при сополимеризации под действием комплексного барийцинкаорганического инициатора в среде бензола

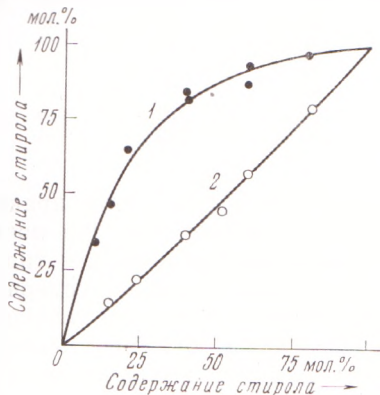


Рис. 1. Зависимость состава сополимеров стирола с бутадиеном от состава исходной смеси в среде ТГФ (1) и бензола (2) при 25°С

относительные активности бутадиена и стирола также примерно равны. Благодаря близким значениям констант сополимеризации, образуется сополимер со статистическим распределением мономерных звеньев в полимерной цепи, и состав сополимера мало изменяется с увеличением глубины полимеризации. При исследовании строения сополимеров обнаружено не наблюдавшееся ранее в анионной полимеризации влияние второго мономера на микроструктуру диеновых звеньев в сополимере (аналогичное явление было описано в литературе лишь для случая сополимеризации под действием катализаторов на основе переходных металлов (⁷)). При сополимеризации в бензоле (табл. 1) увеличение содержания стирола в сополимере сопровождается постепенным уменьшением относительной доли цис-1,4-конфигурации с соответствующим ростом доли

Таблица 1

Структура бутадиеновой части сополимеров, полученных на Ва-ДФЭ при 25°

Стирол в сопо- лимере, мол. %	Содержание звеньев, %			Стирол в сопо- лимере, мол. %	Содержание звеньев, %	
	1,2	цис-1,4	транс-1,4		1,2	1,4
В бензоле				В тетрагидрофуране		
0	12	63	25	0 ⁽¹⁾	22	78
14	11	62	27	34	49	51
20	14	57	29	47	45	55
25	14	52	34	66	51	49
36	14	48	38	83	45	55
37	10	50	40	84	51	49
45	10	36	54	87	45	55
56	10	36	54	93	61	39
69	12	34	54	97	50	50

транс-1,4-структур при практически неизменном количестве 1,2-звеньев. Найдено также, что при полимеризации смеси бутадиена с практически не входящим в цепь α -метилстиролом (при молярном соотношении 1:2) образуется полимер с содержанием 40% цис-1,4-звеньев, в то время как со стиролом в тех же условиях содержание цис-1,4-звеньев снижается до 34%. Таким образом, уменьшение доли цис-1,4-структур в сополимере, по-видимому, обусловлено скорее не сольватацией противоиона находящимся в растворе стиролом, а тем, что координирующие свойства бариевого противоиона зависят от того, с каким мономерным звеном — бутадиеновым или стирольным он связан, как это ранее предполагалось для сополимеризации под действием переходных металлов (⁷).

При сополимеризации в среде ТГФ (табл. 1) бутадиеновая часть цепи содержит около 50% 1,2-звеньев (против 22% в гомополимере бутадиена), причем в исследованном интервале соотношений мономеров эта величина практически постоянна. Вследствие существенно более высокой активности стирола в среде ТГФ, бутадиеновая часть этих сополимеров состоит главным образом из единичных мономерных звеньев. Так как соотношение 1,2- и 1,4-бутадиеновых структур определяется тем, к какому углеродному атому бутадиенильного активного центра (первому или третьему) присоединяется следующая молекула мономера, то полученные результаты означают, что в среде ТГФ стирол с равной вероятностью присоединяется по обоим направлениям, в то время как бутадиен присоединяется преимущественно к концевому атому. Высокое содержание 1,2-звеньев в сополимерах, образующихся в среде ТГФ, типично для процессов анионной полимеризации. Поэтому механизм влияния стирола на микроструктуру бутадиеновых звеньев в этом случае может быть иным, чем в углеводородной среде, где осуществляется, по-видимому, координационный механизм полимеризации.

При рассмотрении механизма стереорегулирования полимеризации под действием барийорганических соединений во всех случаях следует учитывать специфические особенности строения активных центров в этих системах. В отличие от щелочных металлов, связанных с одной растущей цепью, бариевый противоион связан одновременно с двумя растущими цепями, и поэтому природа концевой звена одной цепи может влиять на способ присоединения мономера к «соседней» растущей цепи.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступило
6 IV 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. А. Арест-Якубович, Л. Н. Москаленко, Высокомолек. соед., **A13**, 1242 (1971). ² Л. М. Гиндин, А. Д. Абкин, С. С. Медведев, ЖФХ, **21**, 1269 (1947). ³ M. Fineman, S. D. Ross, J. Polymer Sci., **5**, 259 (1950). ⁴ А. Р. Гантмахер, Сборн. Кинетика и механизм процессов образования и превращения макромолекул, М., 1968, стр. 173. ⁵ Н. А. Смирнягина, Е. И. Тинякова, ДАН, **186**, 1099 (1969). ⁶ Л. Н. Москаленко, Р. В. Басова и др., Высокомолек. соед., **B14**, 728 (1972). ⁷ Б. А. Долгопоск, Высокомолек. соед., **A13**, 325 (1971).