

УДК 546.4+66.095.26

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Б. И. НАХМАНОВИЧ, А. М. САХАРОВ, А. А. АРЕСТ-ЯКУБОВИЧ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДЫ БАРИЙОРГАНИЧЕСКИХ
АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
В ЭЛЕКТРОНОДОНОРНЫХ СРЕДАХ

(Представлено академиком Б. А. Долгопловым 4 VI 1973)

Существующие представления о строении активных центров анионной полимеризации развиты на примере систем, содержащих в качестве противоиона щелочные металлы. Системы со щелочноземельными металлами изучены очень мало. В то же время, как нами указывалось ранее ⁽¹⁾, наличием двухвалентного противоиона может быть обусловлено появление новых, специфических свойств живущих полимеров.

В настоящей работе исследованы барийорганические соединения, являющиеся активными центрами в процессах иницирования и роста цепи, в среде тетрагидрофурана (ТГФ) и диметоксизтана (ДМЭ). Для сопоставления были исследованы соединения двух типов: соединения с монофункциональными углеводородными радикалами, т. е. «обычные» соединения типа BaR_2 , в которых каждый радикал R имеет только один карбанионный конец, и соединения, в которых каждый углеводородный радикал имеет по два карбанионных конца. Инициатор первого типа — бис-трифенилметилбарий (ТФМ-Ва) получали, согласно сообщению ⁽²⁾, путем взаимодействия металлического бария и гексафенилэтана в среде соответствующего растворителя, инициатор второго типа — бариевую соль димерного дианиона 1,1-дифенилэтилена (Ва-ДФЭ) (I, Ba — эквивалент Ва) получали по методике ⁽¹⁾



из бария и 1,1-дифенилэтилена.

Было найдено, что максимумы поглощения в электронных спектрах ди- и трифенилметильных соединений бария при переходе от ТГФ к ДМЭ сдвигаются в длинноволновую область, а электропроводность растворов при этом заметно повышается (см. табл. 1). Таким образом, как и в случае щелочных металлов, ДМЭ сольватирует противоион значительно сильнее, чем ТГФ, что согласуется с тем, что ДМЭ оказывает значительно большее

Таблица 1

Максимум поглощения и электропроводность растворов
барийорганических соединений при 25° С

Соединение	Растворитель	λ_{\max} мμ	Λ^* , см ² ·ом ⁻¹ ·моль ⁻¹
Ва-ДФЭ	ТГФ	445	0,15
	ДМЭ	460	2,2
ТФМ-Ва	ТГФ	455	1,1
	ДМЭ	475	14

* При концентрации активных центров $\sim 1 \cdot 10^{-3}$ мол/л.

влияние на микроструктуру полибутадиена, образующегося на бариевых инициаторах, чем ТГФ ⁽¹⁾. Величина исправленной на вязкость электропроводности в обоих растворителях практически не зависит от температуры при ее изменении от 50°С до -60°С в ДМЭ и до -90°С в ТГФ. Следовательно, в этих температурных пределах не происходит резкого изменения степени сольватации катиона бария.

Интересные результаты были получены при исследовании концентрационной зависимости электропроводности. Было найдено, что растворы

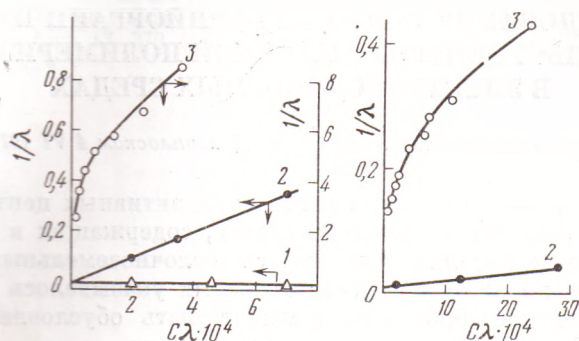


Рис. 1. Электропроводность барийорганических соединений при 25°С в среде ТГФ (слева) и ДМЭ. 1 — бис-тетрафенилборат Ва, 2 — ТФМ-Ва, 3 — Ва-ДФЭ

барийорганических соединений с монофункциональными анионами (ТФМ-Ва, а также бис-тетрафенилборат бария) в интервалах концентраций 10^{-2} – 10^{-5} мол/л подчиняются закону разбавления Оствальда, выраженный в термпах электропроводности:

$$\frac{1}{\Lambda} - \frac{1}{\Lambda_{\infty}} = \frac{C\Lambda}{K_{\text{дисс}}\Lambda_{\infty}^2} \quad (1)$$

(Λ — молярная электропроводность, $\text{см}^2 \cdot \text{ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$, C — концентрация раствора, мол/л, Λ_{∞} — предельная электропроводность при бесконечном разбавлении) и дают линейные графики в координатах $1/\Lambda - C\Lambda$ (рис. 1).

Согласно полученным данным, величины Λ_{∞} для ТФМ-Ва в обоих растворителях и для $\text{Ba}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2$ в ТГФ близки к $70 \text{ см}^2 \cdot \text{ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$. Линейность графика концентрационной зависимости и сравнение полученных значений Λ_{∞} с известными из литературы величинами предельной электропроводности анионов (в среде ТГФ $41 \text{ см}^2 \cdot \text{ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ для трифенилметила ⁽³⁾ и $40 \text{ см}^2 \cdot \text{ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ для тетрафенилбората ⁽⁴⁾) показывает, что в исследованном диапазоне концентраций барийорганические соединения ведут себя как 1–1-электролиты и диссоциируют только по 1 ступени:



На основе полученных результатов найдены следующие величины $K_{\text{дисс}}$ (при 25°): ТФМ-Ва в ТГФ — $3,6 \cdot 10^{-7}$ мол/л; ТФМ-Ва в ДМЭ — $3 \cdot 10^{-5}$ мол/л; $\text{Ba}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2$ в ТГФ — $3,6 \cdot 10^{-5}$ мол/л.

С другой стороны, концентрационная зависимость электропроводности Ва-ДФЭ в обоих растворителях не описывается уравнением (1) и соответствующие графики не спрямляются даже при концентрациях ниже 10^{-5} мол/л (см. рис. 1, кривые 3), причем электропроводность растворов Ва-ДФЭ все время остается значительно ниже, чем электропроводность ТФМ-Ва. Соблюдение зависимости (1) для монофункциональных соединений показывает, что указанные особенности поведения Ва-ДФЭ

не могут быть объяснены образованием полных тройников, а обусловлены специфическим строением барийорганических соединений с бифункциональными углеводородными радикалами.

Действительно, как указывалось ранее (¹, ⁵), соединения с бифункциональными анионами и двухвалентными противоионами должны в раство-

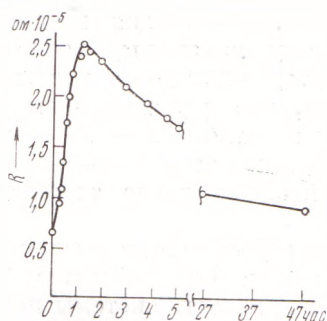


Рис. 2

Рис. 2. Изменение сопротивления в ходе полимеризации бутадиена под действием Ва-ДФЭ в ТГФ при 25°

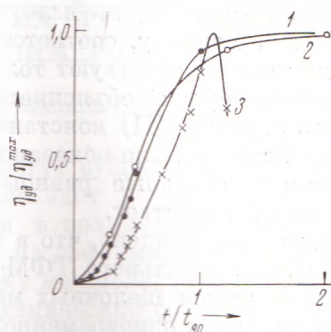
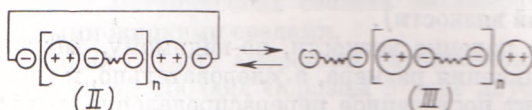


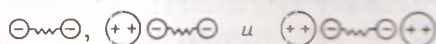
Рис. 3

Рис. 3. Изменение вязкости в процессе анионной полимеризации стирола в среде ТГФ при 25° под действием инициаторов: 1 — На-антрацен, 2 — ТФМ-Ва, 3 — Ва-ДФЭ

рах образовывать своеобразные агрегаты типа (II), причем число звеньев в таком цикле определяется гибкостью углеводородного радикала, соединяющего два карбанионных конца.



При первом акте диссоциации агрегатов II образуются своеобразные цвиттерионы III, которые могут диспропорционировать на токопроводящие частицы — дианионы и дикатионы. Сложные линейные частицы могут диссоциировать далее, вплоть до простейших частиц типа



(свободные катионы металла в соответствии с уравнением диссоциации (2) в системе не образуются). Таким образом, низкая электропроводность Ва-ДФЭ объясняется, во-первых, тем, что половина всех продуктов диссоциации является цвиттерионами и не дает вклада в электропроводность системы, и во-вторых, тем, что переносящие ток сложные частицы имеют значительно меньшую подвижность, чем их монофункциональные аналоги. Криволинейный характер графика концентрационной зависимости является естественным следствием того, что с понижением концентрации раствора происходит постепенный распад линейных полных агрегатов на образования меньшего размера и, следовательно, величина Λ_∞ в уравнении 1 не является постоянной, а постепенно возрастает по мере разбавления раствора.

При исследовании процессов полимеризации под действием Ва-ДФЭ также был обнаружен ряд аномалий, связанных со своеобразным строением барийорганических соединений с бифункциональными углеводородными радикалами. При кондуктометрическом исследовании полимериза-

дии бутадиена под действием Ва-ДФЭ в среде ТГФ было установлено, что после введения мономера сопротивление ячейки с исследуемым раствором как и следовало ожидать, быстро возрастает в результате превращения инициатора в менее диссоциированные карбанионы полибутадие (рис. 2). Однако затем сопротивление системы вновь начинает падать, несмотря на постепенное увеличение вязкости в ходе процесса полимеризации. Спектральным методом было показано, что стадия иницирования заканчивается к моменту, соответствующему максимуму сопротивления и далее в системе присутствуют только бутадиевые активные центры. Этот результат хорошо объясняется тем, что с увеличением размера циклического агрегата (II) константа диссоциации его на линейные цви-терины, как недавно было показано (6), должна возрастать. Соответственно сдвигаются и остальные равновесия, и общее число токопроводящих частиц в системе возрастает.

Кроме того было найдено, что в ходе процесса полимеризации под действием монофункционального ТФМ-Ва, как и под действием обычных инициаторов на основе щелочных металлов, вязкость системы непрерывно возрастает вследствие одновременного увеличения концентрации образующегося полимера и его молекулярного веса. В то же время при исследовании полимеризации стирола под действием бифункционального Ва-ДФЭ в среде ТГФ нами было обнаружено, что вязкость системы достигает своего максимума при степени превращения 90—95%, а затем заметно падает. При этом вязкость живущего полимера в конце процесса падает в 2—3 раза, а максимальная вязкость в 3—5 раз выше вязкости дезактивированного полимера. Соответствующие данные приведены на рис. 3, который для удобства сопоставления различных кривых построен в относительных координатах (абсцисса — отношение времени реакции ко времени 90% превращения, ордината — отношение удельной вязкости системы к максимальной удельной вязкости).

Наблюдаемое падение вязкости, по-видимому, можно объяснить тем, что по мере увеличения размера, а следовательно, и гибкости полимерных цепей, происходит постепенное перераспределение макромолекул по циклическим агрегатам, в результате чего число циклов в системе увеличивается, а их размер уменьшается, причем этот эффект начинает преобладать к концу процесса, когда рост макромолекул почти заканчивается.

Настоящее исследование приводит к выводу о том, что при рассмотрении механизма процессов анионной полимеризации под действием щелочноземельных металлов необходимо учитывать возможность появления принципиально новых эффектов, не имеющих аналогий в системах со щелочными металлами.

Авторы приносят благодарность А. И. Холькину за помощь при синтезе бис-тетрафенилбората бария.

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

Поступило
16 V 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. А. Арест-Якубович, Л. Н. Москаленко, *Высокомолек. соед.*, **A13**, 1242 (1971). ² R. Masthoff, Пат. ГДР 76975, 1970. ³ L. L. Chan, J. Smid, *J. Phys. Chem.*, **76**, 695 (1972). ⁴ D. N. Bhattacharyya, C. L. Lee et al., *J. Phys. Chem.*, **69**, 608 (1965). ⁵ J. C. Favier, M. Fontanille, P. Sigwalt, *Bull. Soc. chim. France*, **1971**, 526. ⁶ М. А. Маркевич, Е. В. Кочетов, Н. С. Ениколюпан, *Высокомолек. соед.*, **A13**, 1033 (1971).