

УДК 541.64+547.489

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Р. В. БАСОВА, А. Р. ГАНТМАХЕР

**К ВОПРОСУ О ФАКТОРАХ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ АКТИВНОСТИ
МОНОМЕРОВ ПРИ АНИОННО-КООРДИНАЦИОННОЙ
СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

(Представлено академиком Б. А. Долгоплоском 11 XI 1973)

При изучении сополимеризации диенов (бутадиен, изопрен) со стиролом под действием литийорганических соединений наблюдалось обращение активностей этих мономеров при переходе от полярных сред с высокой сольватирующей способностью, где стирол значительно активнее диенов, к углеводородным (1-4). В ряде работ (5-7) повышенная реакционная способность диенов по сравнению со стиролом в углеводородных средах объяснялась наличием избирательного комплексообразования диенов с металлической компонентой активного центра $\text{Li}^{+6}-\text{C}^{-6}$. Однако наблюдавшаяся закономерность может быть обусловлена и другими причинами.

Представляется весьма вероятным, что в анионно-координационной сополимеризации под действием RLi в углеводородных средах имеет место корреляция между термодинамическими и кинетическими параметрами, известная для процессов радикальной (8) и анионной (9, 10) сополимеризации углеводородных мономеров, где более активным мономерам соответствуют более стабильные активные центры. Соответственно более высокая относительная реакционная способность диенов при их анионно-координационной сополимеризации со стиролом может быть обусловлена большей стабильностью активного центра, образующегося после присоединения молекулы диена (например, бутадиена) к концу растущей цепи (литийполибутадиен — ПБЛ) по сравнению с активным центром, в котором литий связан со стирольным звеном (литийполистирол — ПСЛ). Как отмечалось (3, 4), факторы, определяющие стабильность активных центров в анионных (реакционные центры — ионные пары или свободные карбанионы) и анионно-координационных (активные центры — поляризованный связь металл — углерод) процессах, могут быть различными вследствие разной природы соответствующих центров.

Для получения информации об относительной стабильности бутадиеновых и стирольных активных центров исследовали процессы металлизации углеводородов живущими полимерами с литиевым противоионом в неполярной среде. Изучено поведение ПСЛ в присутствии триметилэтилена, металлизование которого приводит к образованию металлоорганического соединения, моделирующего изопреновый активный центр, и ПБЛ в присутствии этилбензола, металлизированное производное которого аналогично активному центру при полимеризации стирола. ПСЛ и ПБЛ получали полимеризацией соответственно стирола и бутадиена под действием этиллития в бензole при 30° (стирол) и 40° (бутадиен). Для контроля протекания реакций металлизации был выбран спектрофотометрический метод. Исследования проводили на спектрофотометре СФ-16.

Обнаружено, что при длительном выдерживании при комнатной температуре раствора ПСЛ в бензole, содержащем около 2 мол/л триметилэтилена, происходит снижение интенсивности полосы с $\lambda_{\text{max}} 333$ мк, характерной для ПСЛ (рис. 1, 1, 2), в то время как в контрольном опыте спектр раствора ПСЛ в бензole сохраняется неизменным. Для того чтобы

зделать возможными измерения в более коротковолновой области, в конце опыта смешанный растворитель бензол — триметилэтилен заменили циклогексаном (рис. 1, 3). В спектре ПСЛ, из которого исключили поглощение дезактивированного полимера, заметна повышенная оптическая плотность в области 275–290 м μ (рис. 1, 4). В спектре ПСЛ, прогретого в растворе бензола с триметилэтиленом (1,5 мол/л) при 40° в течение двух недель, также наблюдается появление полос 278 и 285–295 м μ

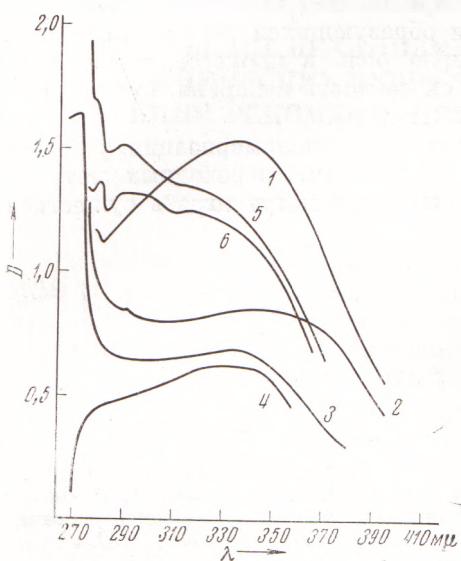


Рис. 1

Рис. 1. Влияние добавки триметилэтилена на спектр литийполистирола (ПСЛ). 1 — ПСЛ в смеси бензола с триметилэтиленом (1,9 мол/л) сразу после смешения, $[RLi] \sim 10^{-3}$ мол/л, 2 — то же через месяц (температура комнатная), 3 — то же, что 2, после замены смеси бензола с триметилэтиленом циклогексаном, 4 — то же, что и 3 с вычетом поглощения дезактивированного полимера, 5 — ПСЛ в циклогексане после прогрева раствора ПСЛ (исходная концентрация $\sim 5 \cdot 10^{-3}$ мол/л) в смеси бензола с триметилэтиленом (1,5 мол/л) при 40° в течение двух недель (раствор разбавленный), 6 — то же, что 5, с вычетом поглощения дезактивированного полимера

Рис. 2. Влияние добавки этилбензола на спектр литийполибутадиена (ПБЛ). 1 — ПБЛ в бензole сразу после приготовления; 2 — то же после прогрева при 40° в течение двух недель; 3 — ПБЛ в смеси бензола с этилбензолом (1,9 мол/л) после прогрева при 40° в течение двух недель; 4 — то же, что и 3 с вычетом поглощения дезактивированного полимера

(рис. 1, 6) и сильное снижение интенсивности полосы с λ_{max} 333 м μ . Наблюдаемые изменения обусловлены, по-видимому, протеканием реакции металлирования триметилэтилена с образованием металлоорганического соединения типа изопропениллития (278 м μ) и некоторой его изомеризации из-за повышенной температуры (285–295 м μ).

В случае ПБЛ наличие этилбензола не вызывало специфических изменений в спектрах при прогреве растворов ПБЛ в течение двух недель при 40° (рис. 2). Некоторое увеличение оптической плотности в области 350–370 м μ , наблюдаемое как в рабочем, так и в контрольном опытах, связано, по всей вероятности, с изомеризацией ПБЛ, чему способствуют повышенная температура и ароматический растворитель (11).

Таким образом, в углеводородной среде литийполибутадиеновый активный центр оказывается более стабильным, чем литийполистирольный.

Как можно было ожидать на основании этих результатов и данных по сополимеризации α -метилстирола с диенами под действием RLi в углеводородной среде (бутадиен намного активнее α -метилстирола) (4), металлирование литийполибутадиеном кумола, металлоорганическое производ-

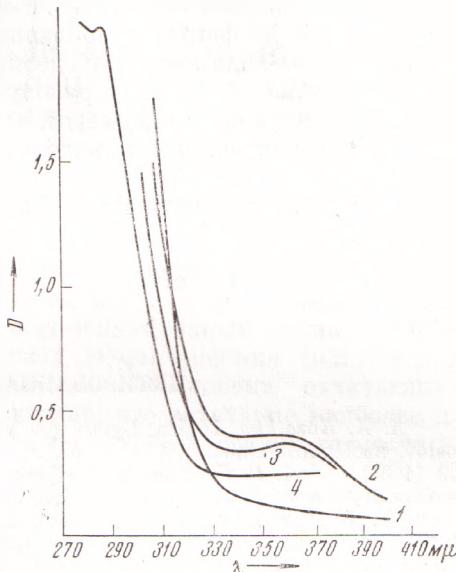


Рис. 2

ное которого моделирует активные центры при полимеризации α -метилстирола, в приведенных условиях практически не имело места.

Полученные в работе данные говорят в пользу представлений о том, что в одной из причин более высокой реакционной способности диенов по сравнению со стиролом при их сополимеризации в углеводородных средах с инициатором RLi является большая стабильность литийполидиенильного центра по сравнению с литийполистирольным. Отметим, что при сополимеризации бутадиена с изопреном под действием RLi в углеводородной среде фактор стабильности образующихся реакционных центров играет, по-видимому, определяющую роль в процессе, так как несмотря на большую сольватирующую способность изопрена, бутадиен является более активным мономером в этой системе.

Весьма вероятно, что в ряде систем при сополимеризации углеводородных мономеров, катализируемой соединениями переходных металлов (¹², ¹³) и др., рассмотренные факторы также могут играть существенную роль.

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

Поступило
31 X 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. A. Korotkov, Intern. Symp. on Macromolec. Chem. Preprints, 66, Praha, Českoslov. společnost chem., 1957. ² Ю. Л. Спирин, Д. К. Поляков и др., ДАН, т. 139, 899 (1961). ³ A. R. Гантмахер, в сборнике Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул, «Наука», 1968, стр. 173. ⁴ A. R. Гантмахер, Р. В. Басова, В. кн. Т. В. Талалаева, К. А. Кочешков, Синтетические методы элементоорганической химии: литий, натрий, калий, рубидий, цезий, «Наука», 1971, стр. 917. ⁵ Ю. Л. Спирин, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., т. 1, 1258 (1959). ⁶ А. А. Коротков, А. И. Чеснокова, Высокомолек. соед., т. 2, 365 (1960). ⁷ Г. В. Ракова, А. А. Коротков, ДАН, т. 149, 982 (1960). ⁸ Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966. ⁹ А. А. Арест-Якубович, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, ДАН, т. 167, 1069 (1966). ¹⁰ M. Shima, D. N. Bhattachayya et al., J. Am. Chem. Soc., v. 85, 4306 (1963). ¹¹ Д. К. Поляков, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., т. Б11, 556 (1969). ¹² Е. В. Заболотская, В. А. Ходжемиров и др., Высокомолек. соед., т. 6, 76, 81 (1964). ¹³ И. Я. Островская, К. Л. Маковецкий и др., ДАН, т. 181, 892 (1968).