

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. Долгополовым 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 $\text{Li}^+\text{—C}^-\text{—}$. Однако наблюдаемая 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 — поляризованная 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 металлирования углеводородов живущими полимерами с литиевым противоионом в неполярной среде. Изучено поведение ПСЛ в присутствии триметилэтилена, металлирование которого приводит к образованию металлоорганического соединения, моделирующего изопреновый активный центр, и ПБЛ в присутствии этилбензола, металлированное производное которого аналогично активному центру при полимеризации стирола. ПСЛ и ПБЛ получали полимеризацией соответственно стирола и бутадиена под действием этиллития в бензоле при 30° (стирол) и 40° (бутадиен). Для контроля протекания реакций металлирования был выбран спектрофотометрический метод. Исследования проводили на спектрофотометре СФ-16.

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

сделать 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 мμ (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 мμ

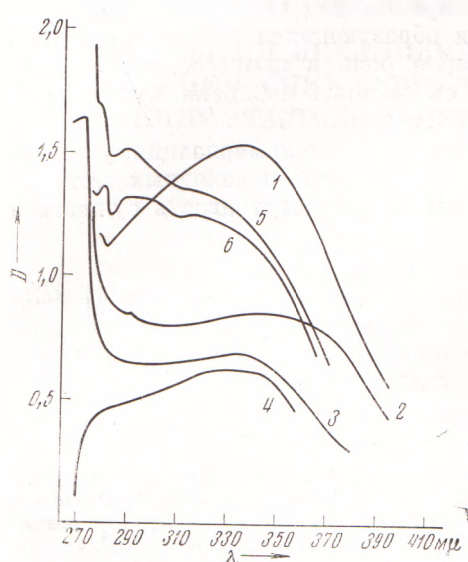


Рис. 1

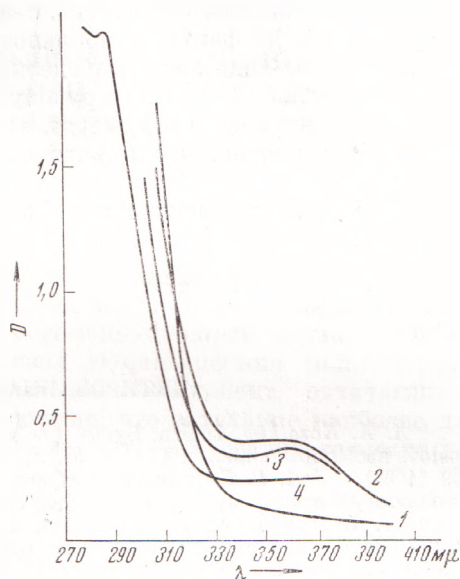


Рис. 2

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 бензоле 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 мμ. Наблюдаемые изменения обусловлены, по-видимому, протеканием реакции металлирования триметилэтилена с образованием металлоорганического соединения типа изопропениллития (278 мμ) и некоторой его изомеризации из-за повышенной температуры (285—295 мμ).

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 мμ, 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), металлизирование литийполибутадиеном кумола, металлоорганическое производ-

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. Спири́н, Д. К. Поляков и др., ДАН, т. 139, 899 (1961). ³ А. Р. Гантмахер, в сборн. Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул, «Наука», 1968, стр. 173. ⁴ А. Р. Гантмахер, Р. В. Басова, В кн. Т. В. Талалаева, К. А. Кочешков, Синтетические методы элементоорганич. химии: литий, натрий, калий рубидий, цезий, «Наука», 1971, стр. 917. ⁵ Ю. Л. Спири́н, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., т. 1, 1258 (1959). ⁶ А. А. Коротков, Н. И. Чеснокова, Высокомолек. соед., т. 2, 365 (1960). ⁷ Г. В. Ракова, А. А. Коротков, ДАН, т. 119, 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. Bhattacharya et al., J. Am. Chem. Soc., v. 85, 1306 (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).