

А. Н. ГЕНКИН, В. Г. МОИСЕЕВА

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ПОЛИБУТАДИЕНИЛ-,
ПОЛИИЗОПРЕНИЛ- И ПОЛИ-ТРАНС-1,3-ПЕНТАДИЕНИЛЛИТИЯ
С ЭФИРАМИ

(Представлено академиком Б. А. Долгоплюсом 7 III 1975)

Сильная зависимость кинетики анионной полимеризации диенов, инициированной литийорганическими соединениями, и микроструктуры полимеров от добавок даже каталитических количеств электронодоноров в настоящее время объясняется главным образом образованием комплексов электронодоноров с литийорганическими соединениями (¹, ²). Однако в литературе отсутствуют количественные термодинамические характеристики взаимодействия «живых» цепей полидиенов с электронодонорными соединениями.

Целью настоящей работы было изучение методом газожидкостной хроматографии процесса комплексообразования между типичными донорами электронов — простыми эфирами и литийполидиенилами различного строения при условии исключительно малых концентраций эфиров, добавляемых в углеводородный раствор «живых» полимерных цепей. Метод газожидкостной хроматографии в настоящее время успешно применяется для изучения комплексообразования в растворах (³⁻⁵).

Если распределение вещества А между газовой и жидкой фазами сопровождается обратимой химической реакцией, протекающей в жидкой фазе, и химическое равновесие устанавливается не медленнее, чем равновесие между фазами, то коэффициент распределения K_A , определяемый из значения хроматографического параметра — удерживаемого объема, находится в непосредственной зависимости от константы равновесия K_p химической реакции. В простейшем случае образования комплекса состава 1:1 между хроматографируемым веществом А и комплексообразователем В, входящим в состав жидкой фазы, эта зависимость оказывается весьма простой:

$$K_A = K_A^0 (1 + K_p C_B), \quad (1)$$

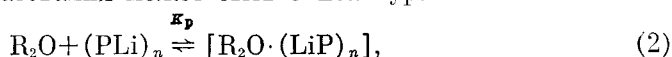
где C_B — концентрация комплексообразователя в жидкой фазе, K_A^0 — коэффициент распределения незакомплексованной части молекул вещества А.

Применение уравнения (1) для определения константы устойчивости комплексов осложняется невозможностью непосредственного экспериментального определения величины K_A^0 . Однако для рассматриваемых систем (вещество А — эфир, а комплексообразователь В — литийполидиен) эта проблема значительно упрощается, так как величина K_A^0 может быть определена для каждого значения C_B из величин удерживаемых объемов вещества А на той же хроматографической колонке после ее дезактивации пропусканием воздуха, что приводит к разрушению связей С—Li в литийорганических соединениях.

Методика хроматографических измерений в основном была той же, что и в (⁵), где она использовалась для исследования взаимодействия эфиров с литийалкилами. Были определены удерживаемые объемы и рассчитаны коэффициенты распределения диметилового, диэтилового и диизопропилового эфиров при использовании в качестве неподвижных жидких фаз растворов полибутадиениллития (ПБЛ), полиизопрениллития (ПИЛ) и поли-транс-1,3-пентадиениллития (ППЛ) в *n*-додекане в области концентраций 0,05–0,85 М при температурах 12, 20 и 30°С. Олигомерные литийполидиенилы, содержащие в среднем по 5 мономерных звеньев, были синтезированы

ны из соответствующих мономеров с применением в качестве инициатора полимеризации втор.- C_4H_9Li . Хроматографическое определение *n*-бутана в продуктах гидролиза синтезированных растворов показало, что доля непрореагировавшего инициатора составляла $<1\%$.

Для всех изученных эфиров наблюдается заметное увеличение их коэффициентов распределения с концентрацией «живых» полимерных цепей PLi . Особенно сильное увеличение величины K_A наблюдается для диметилового эфира на колонках с ПБЛ. Так, при концентрации $0,5 M$ удерживаемый объем этого эфира приблизительно в 50 раз больше, чем на чистом растворителе. Типичные зависимости K_A от концентрации PLi представлены на рис. 1 для диэтилового эфира, где сопоставлены величины K_A для активных и дезактивированных колонок. Столь сильное увеличение коэффициентов распределения эфиров с концентрацией PLi , безусловно, свидетельствует о специфическом взаимодействии в рассматриваемых системах, приводящем к комплексообразованию. Из хорошо установленного факта, что в углеводородных средах активные концы полимерных цепей PLi ассоциированы, причем в широкой области концентраций степень ассоциации остается практически постоянной вследствие очень большой прочности ассоциатов (2 , $^{6-8}$), следует, что в условиях газовой хроматографии при исключительно малых концентрациях хроматографируемого вещества (эфира) в неподвижной жидкой фазе этот процесс комплексообразования может быть описан уравнением



где n — степень ассоциации полимерных цепей. Таким образом, уравнение (1) может быть использовано для расчета констант равновесия процесса (2). Однако, как следует из представленных на рис. 1 данных, с увеличением концентрации PLi наблюдается некоторое отклонение зависимости K_A от линейной. Одна из возможных причин этого отклонения может быть связана с уменьшением величины K_A^0 с ростом концентрации C_{PLi} («высаливающий» эффект). Действительно, на дезактивированных колонках наблюдается уменьшение K_A с увеличением C_{PLi} (рис. 1). Количественный учет этого эффекта может быть легко произведен для получения исправленных значений коэффициентов распределения эфиров $K_A^{испр}$:

$$K_A^{испр} = K_A(K_A^0)_s / K_A^0, \quad (3)$$

где $(K_A^0)_s$ и K_A^0 — коэффициенты распределения эфиров на чистом растворителе (*n*-додекан) и на дезактивированной колонке. Зависимость величины $K_A^{испр}$ от концентрации PLi оказалась практически линейной (рис. 1). Эта же закономерность наблюдается для всех изученных систем.

Линейный характер полученных зависимостей подтверждает справедливость образования комплексов по уравнению (2), а также позволяет рас-

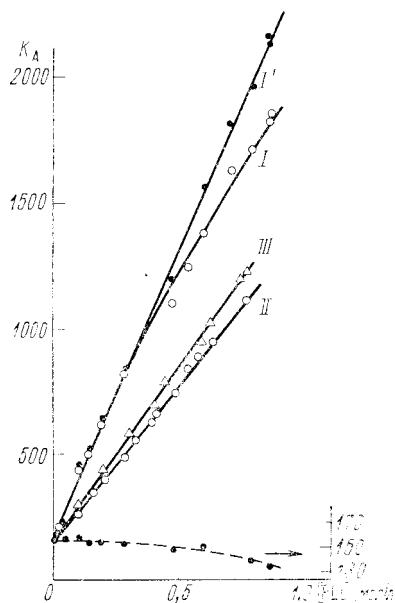


Рис. 1. Зависимость K_A диэтилового эфира от концентрации растворов цепей PLi в *n*-додекане, используемых в качестве неподвижных жидких фаз, при 20° (в расчете на мономерную форму литийполидиенилов). I — экспериментальные значения K_A для растворов ПБЛ, I' — $K_A^{испр}$ для тех же растворов, II и III — $K_A^{испр}$ для растворов ППЛ и ППЛ. Штриховая кривая — зависимость K_A эфира для дезактивирования колонок

Термодинамические характеристики комплекссообразования

 K_p (мол/л)⁻¹; ΔH^0 (ккал/моль); ΔS_{293}^0 (э.е.)

Эфиры	Т-ра, °C	ПБЛ (тетрамер)			ПИЛ (тетрамер)			ППЛ (димер)		
		K_p	ΔH^0	ΔS_{293}^0	K_p	ΔH^0	ΔS_{293}^0	K_p	ΔH^0	ΔS_{293}^0
(CH ₃) ₂ O	12	420	$-8,6 \pm \pm 1,5$	$-17,9 \pm \pm 5$	338	$-7,7 \pm \pm 1,5$	$-15,7 \pm \pm 5$	148	$-7,3 \pm \pm 1,5$	$-15,3 \pm \pm 5$
	20	305			241			(296)*		
	30	218			161			102 (204) 70 (140)		
(C ₂ H ₅) ₂ O	12	83	$-6,0 \pm \pm 1$	$-12,3 \pm \pm 3$	43	$-5,3 \pm \pm 1$	$-10,1 \pm \pm 3$	24	$-4,3 \pm \pm 1$	$-8,5 \pm \pm 3$
	20	60			33,5			(48)		
	30	49,5			27			18,5 (37) 14,3 (28,7)		
(изо-C ₃ H ₇) ₂ O **	12	7,0			6,8			3,2		
	20	8,0			6,5			(6,4)		
	30	7,9			5,7			2,5 (5,0) 1,75 (3,5)		

* В скобках — значения K_p в расчете на тетрамерные ассоциаты ППЛ.** ΔH^0 и ΔS_{293}^0 не рассчитывались, так как изменения K_p с температурой не превышали точности определения этих величин.

считать величины констант устойчивости этих комплексов из наклона прямой $K_A^{\text{испр}} - C_{\text{PLI}}$, как это вытекает из (1), причем для рассматриваемых систем концентрация $C_B = C_{\text{PLI}}/n$ есть концентрация n -мерных ассоциатов.

К сожалению, в литературе имеются весьма противоречивые данные о степени ассоциации «живых» полимерных цепей диенов (⁸⁻¹¹).

В табл. 1 представлены значения констант равновесия реакций типа уравнения (2), рассчитанные методом наименьших квадратов из линейных зависимостей $K_A^{\text{испр}}$ от C_B (коэффициент корреляции был равен 0,985–0,999) при $n=4$ для ПБЛ и ПИЛ и при $n=2$, $n=4$ для ППЛ ($K_p^{n=4} = 2K_p^{n=2}$).

Из сопоставления величин K_p , рассчитанных при предположении одинаковой степени ассоциации всех изученных полимерных цепей, следует, что комплексы диметилового и диэтилового эфиров с ПИЛ и ППЛ заметно менее устойчивы, чем комплексы с ПБЛ. Полученные результаты находятся в соответствии с ранее сделанными выводами, что растущие звенья ПИЛ и

ППЛ имеют структуры: $\sim \text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}} = \text{C} - \text{CH}_2 - \text{Li}$ и $\sim \text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}} = \text{CH} - \text{CH} - \text{Li}$ соответственно (¹²⁻¹⁴). В противном же случае следовало бы ожидать при одинаковой степени ассоциации близкую для всех трех полимерных цепей комплексобразующую способность. В табл. 1 также представлены значения констант устойчивости комплексов эфиров с ППЛ при предположении, что степень ассоциации его цепей равна двум. Димерная ассоциация этого полимера и некоторая делокализация Li—C-связи (¹³), по-видимому, ответственные за глубокий красный цвет его растворов, столь резко отличающийся от светло-желтого цвета растворов ПБЛ и ПИЛ.

Для димерных ассоциатов ППЛ рассчитанные константы устойчивости комплексов с эфирами оказываются заметно меньшими по величине, чем для комплексов ПИЛ и, следовательно, по устойчивости комплексов изученные литийполидиенилы образуют ряд ПБЛ > ПИЛ > ППЛ.

Из температурных зависимостей констант устойчивости были рассчитаны стандартные изменения ΔH^0 и ΔS^0 процессов комплексообразования (табл. 1). Величины ΔH^0 изменялись от $-4,0$ до $-9,0$ ккал/моль, причем наблюдается характерная для многих комплексов близкая к линейной зависимость ΔH^0 от ΔS^0 .

Таким образом, метод г.ж.х. позволил впервые количественно оценить основные термодинамические характеристики ряда комплексов «живых» полимерных цепей с эфирами. Важное преимущество этого метода в том, что в условиях бесконечного разбавления по отношению к хроматографируемому веществу (эфиру) состояние растворов лигиполидиенилов (неподвижная жидкая фаза) остается неизменным, в отличие от других методов изучения комплексообразования, где требуется использовать конечные концентрации взаимодействующих компонентов.

Большой интерес представляет изучение взаимодействия мономеров с «живыми» полимерными цепями. С этой целью были получены зависимости коэффициентов распределения бутадиена и изопрена от концентрации ПБЛ и ПИЛ в неподвижной жидкой фазе. Как следует из данных рис. 2, не только не наблюдается увеличения коэффициентов распределения, но даже имеет место некоторое уменьшение, совершенно аналогичное уменьшению величин K_A для насыщенного углеводорода — изопентана.

Эти данные позволяют сделать вывод, что бутадиен и изопрен или вообще не образуют комплексов с ассоциатами «живых» цепей полидиенов, или эти комплексы настолько непрочны, что их устойчивость характеризуется значениями K_p , не превышающими $0,1-0,2$ (мол/л) $^{-1}$.

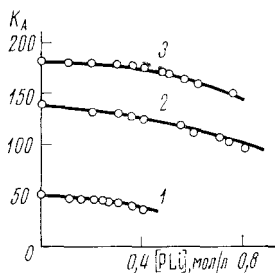


Рис. 2. Зависимости коэффициентов распределения 1,3-бутадиена (1) и изопентадиена (2) от концентрации ПБЛ и изопрена (3) от концентрации ПИЛ в неподвижной жидкой фазе при 20°

Всесоюзный научно-исследовательский институт
синтетического каучука им. С. В. Лебедева
Ленинград

Поступило
21 I 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Шварц, Анионная полимеризация, М., 1972, стр. 499.
- ² T. L. Brown, *Advances in Organometallic Chemistry*, v. 3, N. Y., 1965, p. 365.
- ³ М. С. Вигдергауз, Р. Н. Измайлов, Применение газовой хроматографии для определения физико-химических свойств веществ, М., «Наука», 1970, стр. 67.
- ⁴ А. В. Киселев, А. В. Йогансен и др., Физико-химическое применение газовой хроматографии, М., «Химия», 1973, стр. 122.
- ⁵ А. Н. Генкин, Б. И. Богуславская, ДАН, т. 200, 874 (1971).
- ⁶ Ю. А. Спирин, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, ДАН, т. 146, 368 (1962).
- ⁷ D. J. Worsfold, S. Bywater, *Canad. J. Chem.*, v. 42, 2884 (1964).
- ⁸ M. Morton, L. J. Fetters et al., *Macromolecules*, v. 3, 327 (1970).
- ⁹ X. Б. Цветанов, В. Н. Згонник и др., *Высокомолек. соед.*, т. A15, 2116 (1973).
- ¹⁰ D. J. Worsfold, S. Bywater, *Macromolecules*, v. 5, 393 (1972).
- ¹¹ L. J. Fetters, M. Morton, *Macromolecules*, v. 7, 552 (1974).
- ¹² M. Morton, R. D. Sanderson et al., *Macromolecules*, v. 6, 181, 186 (1973).
- ¹³ M. Morton, L. A. Falvo, *Macromolecules*, v. 6, 190 (1973).
- ¹⁴ А. Х. Багдасарьян, Б. А. Долгопосок, В. М. Фролов, *Высокомолек. соед.*, т. A11, 2191 (1969).
- ¹⁵ M. Morton, L. A. Falvo, M. J. Fetters, *J. Polym. Sci.*, v. B10, 561 (1972).