

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том IV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1962

О ПРОТОННОМ И АПРОТОННОМ МЕХАНИЗМЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ, ИНИЦИИРОВАННОЙ РАСТВОРОМ АМИДА КАЛИЯ В ЖИДКОМ АММИАКЕ

*А. И. Шатенштейн, Е. А. Яковлева, Е. А. Коврижных,
П. Н. Маночкина, Н. А. Правикова*

Анионная полимеризация, инициированная раствором амида калия в жидким аммиаке, относится к числу реакций, которые, как полагают, идут через стадию образования карбанионов. Последние могут получаться присоединением иона NH_2^- к кратной связи или в результате перехода протона, т. е. по апротонному или по протонному механизму. Первый механизм инициирования обосновали Саундерсон и Хаузер [1], а также Эванс, Хиггинсон и Будинг [2, 3] на примере полимеризации стирола амидом калия в жидким аммиаке. В этих условиях α -метилстирол, по имеющимся в литературе данным [1, 2], не полимеризуется. Однако в отличие от такого утверждения его полимер нами получен и разделен на фракции. Определения молекулярного веса, содержания азота и бромного числа приводят к заключению о преимущественной роли протонного механизма при полимеризации α -метилстирола KNH_2 в аммиачном растворе. Для суждения о силе α -метилстирола как водородной кислоты мы воспользовались методом изотопного обмена водорода [4] и применили его также к некоторым диеновым углеводородам, которые, как установлено нами, тоже полимеризуются в аммиачном растворе KNH_2 с образованием низкомолекулярных полимеров. В литературе, насколько нам известно, нет сведений о кислотно-основных свойствах мономеров.

Экспериментальная часть

П р е п а р а т ы. Стирол (СТ) и α -метилстирол (α -МСТ) после обычной очистки перегоняли в вакууме в токе азота (или без него) и отбирали среднюю фракцию. В некоторых опытах мономер дополнительно перегоняли над металлическим натрием. Технический бутадиен сушили над твердым амидом калия, повторяя эту операцию четыре раза. Остальные диеновые углеводороды предоставлены нам Б. А. Казанским и И. В. Гостунской, которым мы приносим глубокую благодарность. Изопрен: n_D^{20} 1,4220, d_4^{20} 0,6810; 2,3-диметилбутадиен-1,3: т. кип. 68,3°/742 мм, n_D^{20} 1,4393, d_4^{20} 0,7266; гексадиен-2,4: т. кип. 82,4°/760 мм, n_D^{20} 1,4550, d_4^{20} 0,7216; 2,5-диметилгексадиен-2,4: т. кип. 134,0°/734 мм; n_D^{20} 1,4772; d_4^{20} 0,7619.

М е т о д и к а п р о в е д е н и я о п я т о в. При работе с аммиачными растворами использовали аппаратуру и технику эксперимента, обычно применяемые в лаборатории [5]. Как правило, мономер вводили в систему без доступа воздуха. Для прекращения полимеризации добавляли небольшое количество воды или метанола, после чего испаряли аммиак.

В опытах по измерению скорости полимеризации α -МСТ навески последнего, заливанные в высоком вакууме в стеклянные ампулы, вводили в реакционную систему. По окончании опыта удаляли аммиак, вливали точно известный объем хлороформа, пипеткой отбирали аликовую часть раствора и определяли бромное число, как описано ниже.

Диеновые углеводороды перед опытом по изотопному обмену перегоняли при низкой температуре в вакууме. Опыты по дейтерообмену проводили с 0,1—0,2 г вещества и 5—6 мл раствора KNH_2 . После термостатирования в течение заданного времени реакционную смесь выливали в подкисленную воду, собирали углеводород и перегоняли его над безводными NiSO_4 и CaCl_2 . Вещество сжигали и определяли изотопный состав очищенной воды. При измерении кинетики дейтерообмена с α -МСТ поступали так же,

но брали 0,3—0,5 г мономера и вещество перед сожжением перегоняли в вакууме над CuSO_4 . Все вещества, выделенные после обменной реакции, имели показатели преломления, весьма близкие к исходным. Опыты по дейтерообмену выполнены при участии М. И. Аршиновой.

Определение бромного числа. Для определения бромного числа пользовались видоизмененным методом Кауфмана [6]. Проверка показала, что фенилэтиламин и полистирол, содержащий азот, не реагируют с реагентом, применяемым при бромометрическом титровании по методу Кауфмана [6]. Многочисленные контрольные анализы навесок СТ и α -МСТ, а также смесей мономеров с указанным полимером подтвердили возможность применения в качестве растворителя не только CH_3OH , но также CCl_4 , CHCl_3 и C_6H_6 . Бромное число выражено в $\text{g Br}/100 \text{ g}$ вещества.

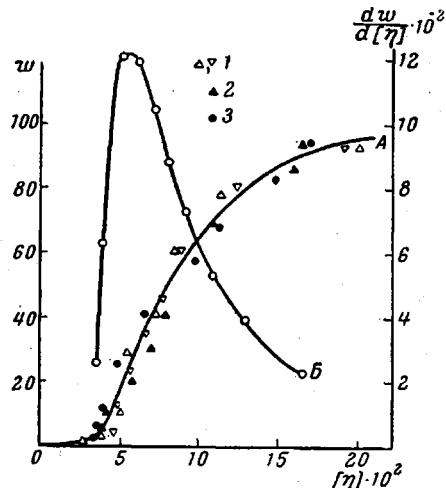
Определение молекуларного веса. Молекулярный вес полимеров определяли эбулиоскопическим, криоскопическим и вискозиметрическим методами, а также методом концевых групп (по содержанию азота в полимере). Эбулиоскопические измерения проведены П. П. Алихановым при помощи видоизмененного эбулиометра типа Рея с пятиспайной термопарой. Криоскопические измерения выполнены в обычном приборе, снабженном термометром Бекмана. Вязкость растворов полимеров измеряли в вискозиметре типа Уббелоде. Значения характеристической вязкости $[\eta]$ устанавливали по пересечению на оси ординат прямых, выражающих зависимость η_{ud}/c и $\lg \eta_{otn}/c$ от концентрации раствора c ($\text{g}/100 \text{ ml}$). Азот определяли полумикрометодом Кельдая.

Фракционирование полимеров. Низкомолекулярные полимеры СТ и α -МСТ фракционировали по способу Фукса [7], который мы видоизменили, заменив тонкую алюминиевую фольгу металлическими (или стеклянными) спиральками, служащими для заполнения ректификационных колонок (насадка Леви). Применение такой подложки во много раз сокращает продолжительность подготовительных работ, предшествующих экстрагированию смесями растворитель—осадитель и облегчает его проведение. Насадку с общей поверхностью около 1000 cm^2 , тщательно промытую бензолом, эфиром и высушеннную, насыпали ровным слоем на дно кристаллизатора (диаметром 15 см) и наливали 50—70 мл бензольного раствора полимера, содержащего около 1,5 г последнего. Испаряли бензол, после чего насадку с нанесенным на нее полимером сушили в вакууме при 50° до постоянного веса. Затем насадку переносили в двухгорловую колбу емкостью 500 мл с пришлифованными колпачками. В один из тубусов колбы вставляли стеклянный фильтр. Колбу погружали в терmostat (20°), наливали 100 мл смеси бензола и метанола (1 : 9 по объему), имеющей ту же температуру. После встряхивания в течение 10—15 мин. достигалось равновесие растворения фракций полимера, и раствор фильтровали через стеклянный фильтр. Экстрагирование повторяли 10—15 раз, последовательно повышая на 5—10 объем.-% содержание бензола в смеси. Испаряли растворитель, высушивали фракции в вакууме до постоянного веса и растворяли их в отмеренном количестве толуола. Вязкость растворов измеряли в полумикровискозиметре типа Уббелоде.

Чтобы проверить воспроизводимость фракционирования и сравнить оригинальный способ Фукса с видоизмененным нами, были выполнены четыре опыта с образцом полистирола, приготовленным полимеризацией в амиачном растворе KNH_2 . Полимер растворяли в бензоле, осаждали десятикратным по объему количеством метанола и

Интегральная и дифференциальная кривая молекуларновесового распределения:

1 — фракционирование полимера, нанесенного на алюминиевую фольгу по Фуксу, продолжительность экстрагирования (t) 15 мин; 2 — полимер нанесен на металлические спиральки, $t = 15$ мин.; 3 — полимер нанесен на стеклянные спиральки, $t = 10$ мин.



высушивали в вакууме. Вязкость растворов полимера в толуоле и бензоле при 20 и 25° оказалась практически одинаковой и равной $0,093 \pm 0,003$. Поэтому для расчета молекуларного веса можно пользоваться (в пределах точности измерений) формулами, полученными для обоих растворителей при двух указанных температурах. Для низкомолекуларного нефракционированного полистирола по Пепперу [8]

$$[\eta] = 2,27 \cdot 10^{-4} M^{0.72} \quad (\text{мол. вес } 4200), \quad (1)$$

по Бемфорду и Дьюару [9]

$$[\eta] = 4,40 \cdot 10^{-4} M^{0.65} \quad (\text{мол. вес } 3700). \quad (2)$$

Гораздо меньшее значение получается по формуле Кемпа и Петерса [10], использованной в [3] (мол. вес 2600). Эбулиоскопический молекулярный вес, измеренный П. П. Алихановым, оказался равным: 4600, 4000, 4400, 4600, 4100, средний 4300.

На рисунке представлены результаты фракционирования этого образца полистирола. На оси абсцисс отложены величины $[\eta]$, на оси ординат слева — сумма весов W последовательно осажденных фракций, выраженная в % от веса полимера, взятого для фракционирования, а справа $(dW/d[\eta]) \cdot 10^{-2}$. Как видно, параллельные опыты, выполненные по оригинальному и по видоизмененному способу Фукса, дали близкие результаты. Графическим дифференцированием интегральной кривой A получена кривая B , дающая наглядное представление о молекулярновесовом распределении. Зная вес и характеристическую вязкость растворов фракций, мы вычислили по [11] значение вязкости раствора нефракционированного полимера. Вычисленная величина ($[\eta]=0,092$) практически совпадает с определенной экспериментально в бензole и толуоле при 20 и 25° ($[\eta]=0,093 \pm 0,003$), что подтверждает надежность выполненного фракционирования и измерений, проведенных с отдельными фракциями.

Далее мы рассчитали по способу Шульца [11] значения средневесового и среднечисленного молекулярного веса полимера, воспользовавшись результатами фракционирования и применив один раз уравнения Пеппера [8]

$$[\eta] = 4,17 \cdot 10^{-4} M^{0.60}, \quad (3)$$

а, второй — уравнение Росси [12]

$$[\eta] = 10,1 \cdot 10^{-4} M^{0.50} \quad (4)$$

для фракционированного низкомолекулярного полистирола. При этом получили: $\bar{M}_w = 8000$, $\bar{M}_n = 4900$ [по формуле (3)]; $\bar{M}_w = 8500$, $\bar{M}_n = 4300$ [по формуле (4)]. Вычисленные значения \bar{M}_n близки к молекулярному весу, определенному П. П. Алихановым эбулиоскопическим методом.

Результаты и их обсуждение

Стирол (СТ) и а-метилстирол (α-МСТ). Были поставлены опыты для сравнения реакций полимеризации названных мономеров, инициируемых KNH_2 в жидким аммиаке. Если при 25° в отсутствие воздуха смешать с 0,02 н. раствором KNH_2 тщательно очищенный СТ, который дополнительно обработан твердым KNH_2 и перегнан в высоком вакууме, то сразу же выпадает полимер с количественным выходом, в течение 2—3 мин. реакционная система остается почти бесцветной, затем постепенно окрашивается в розовый и красный цвет¹. α-МСТ полимеризуется значительно медленнее, и лишь спустя некоторое время из красного раствора выпадает полимер.

В опытах по полимеризации СТ на 1 моль мономера приходилось 25 молей NH_3 . Результаты опытов приведены в табл. 1.

Молекулярный вес полистирола увеличивается с понижением температуры полимеризации и мало изменяется даже при значительном изменении концентрации KNH_2 в растворе, что согласуется с литературными данными [3]. По абсолютной величине молекулярный вес полистирола, приготовленного в аммиачном растворе KNH_2 , невелик. Это можно объяснить тем, что полимерная цепь быстро обрывается аммиаком. Действительно, как установлено в работе [14], при инициировании полимеризации стирола твердым KNH_2 в отсутствие аммиака получаются полимеры с молекулярным весом в несколько миллионов.

Выше отмечалось, что α-МСТ полимеризуется гораздо медленней, чем СТ. При 25°, концентрации раствора KNH_2 0,05 н. и $m = 30$ степень

¹ В нашей лаборатории Е. А. Израилевич наблюдала появление красной окраски при действии раствора KNH_2 в аммиаке на полистирол. Потом более подробно на этом явлении остановились Е. Н. Звягинцева и З. Н. Овчинникова, опыты которых показали, что окраска появляется постепенно и независимо от способа приготовления полимера (радикальная, катионная, анионная полимеризация). Для растворения полимера применяли 0,02 н. раствор амида в разных объемах жидкого аммиака и бензола. Окраска наблюдалась и тогда, когда полимер, полученный радикальной полимеризацией с перекисью бензоила и несколько раз переосажденный в атмосфере азота, был высущен многократной обработкой жидким аммиаком без доступа воздуха и последний отсутствовал также при проведении опытов. По измерениям Е. А. Рабинович раствор поглощает свет в той же области длин волн ($\lambda_{\max}: 550-565 \mu\text{m}$), что и окрашенный раствор, образующийся при полимеризации СТ амидом калия в жидким аммиаке [13].

ненасыщенности вещества (выраженная в %), выделенного из реакционной смеси, изменяется следующим образом:

Часы . . .	0	0	0	0,25	0,25	0,25	0,5	1	1	2	2
% . . .	97	98	97	61	56	54	44	33	32	27	32
Часы . . .	2	2	3	3	6	8	8	12	12	270	
% . . .	27	26	21	22	17	20	18	19	18	18	

Остаточная ненасыщенность ($\sim 20\%$) сохраняется даже через 10 суток и более. Это может объясняться равновесностью реакции полимеризации и ненасыщенностью образующегося полимера.

Таблица 1

Полимеризация стирола

Температура, С	Концентрация раствора, KNH_2 , н.	Молярное отношение СТ: KNH_2 (m)	Мол. вес непереосажденного полистирола криогенический	Содержание N в полимере, %	Мол. вес по содержанию азота * M_N	$[\eta]^{**}$ (бензол, 25°), $\text{g}/100 \text{ мл}$	Молекулярный вес по вязкости	
							по формуле (1)	по формуле (2)
25	1,0	1,4	450	2,1	650	0,024	650	560
25	0,1	15	750	—	—	0,032	960	750
25	0,05	30	850	1,4	1000	0,039	1000	820
25	0,02	80	920	1,0	1400	0,043	1500	1200
50	0,02	80	610	2,2	640	0,030	880	660
25	0,02	80	920	1,0	1400	0,043	1500	1200
-30	0,02	80	—	0,6	2300	0,111	5400	4900
-50	0,02	80	—	—	—	0,125	6400	5900

* Принято, что полимерная цепь содержит одну NH_2 -группу.

** Время истечения растворителя 97,7 сек.

Небольшая скорость полимеризации α -МСТ позволила нам изучить изотопный обмен водорода в нем. В нескольких опытах часть мономера, выделенного после проведения обменной реакции, окисляли перманганатом в щелочной среде до бензойной кислоты, которую выделяли, возгоняли и сжигали. Определения содержания дейтерия в бензойной кислоте показали, что в ароматическом кольце α -МСТ обменивается следующая доля (в %) от общего числа атомов водорода, замещенных на дейтерий: через 30 мин. — 18, 21, 18 (среднее 19), через 60 мин. — 25, 22, 21 (среднее 23). Следовательно, в указанных условиях преимущественно обменивается водород в боковой группе молекулы α -МСТ. Поэтому при вычислении констант скорости обмена (по уравнению первого порядка) мы полагали, что число обменоспособных атомов водорода в молекуле равно пяти. Условия опытов: 25°, концентрация KNH_2 0,02 н., c_p — концентрация дейтерия в аммиаке до опыта равна 4,24 ат. % (или 4,77 ат. % — отмечено звездочкой), c_v — концентрация дейтерия в воде от сожжения мономера после опыта продолжительностью τ мин., n — число атомов водорода, обменявшихся на дейтерий (вычислено при значении коэффициента распределения дейтерия между связями C—H и N—H $a = 0,92$), k — константа скорости в сек^{-1} :

τ	5	5	10	10	15	15	20	20	20*
c_v	0,59	0,60	0,95	1,05	1,20	1,25	1,52	1,47	1,62
n	1,5	1,5	2,4	2,7	3,1	3,2	3,9	3,8	3,7
$k \cdot 10^3$. . .	1,2	1,2	1,1	1,3	1,1	1,1	1,1	1,2	1,1
τ	20*	30	30	30	30*	1500			
c_v	1,75	1,69	1,72	1,72	1,95	2,22			
n	4,0	4,3	4,4	4,4	4,4	5,7			
$k \cdot 10^3$. . .	1,2	1,1	1,2	1,2	1,2	—			

Константа скорости обмена атомов водорода в боковой цепи α -МСТ сохраняет постоянное значение при разной продолжительности опытов. Следовательно, неравнозначность атомов водорода не удается заметить. Это можно приписать тому, что возникает ион, имеющий структуру типа I¹



По предварительным опытам, выполненным с β -метилстиролом при той же температуре и при гораздо большей концентрации амида ($c_{KNH_2} = 1,5$ н.), в отличие от α -МСТ, обмениались только два атома водорода. Известно [15], что в аммиачном растворе амида калия существует равновесие изомеризации $C_6H_5CH = CH - CH_3$ (II) $\rightleftharpoons C_6H_5CH_2CH = CH_2$ (III), в связи с чем предполагается, что происходит обмен двух атомов водорода в аллильном положении в молекуле вещества III, причем дальнейший обмен водорода затруднен вследствие наличия отрицательного заряда у образовавшегося карбаниона.

Высокое значение константы скорости обменной реакции ($k = 1,2 \cdot 10^{-3}$ сек⁻¹) при небольшой концентрации KNH_2 (0,02 н.) и умеренной температуре (25°) указывает на значительную подвижность атомов водорода в боковой группе α -МСТ. Скорость обмена водорода в ней больше, чем в CH_3 -группе пропилена [16], и лишь незначительно уступает скорости обмена водорода в CH_3 -группе толуола [17].

Протонная подвижность атомов водорода боковой группы α -МСТ гораздо выше подвижности атомов водорода ароматического кольца. Однако в соответствующих условиях последняя может быть выявлена даже в полистироле. Е. А. Израилевич удалось ввести в мелкодисперсный полистирол до 60% дейтерия при продолжительной обработке полимера (более 100 час.) 0,2 н. раствором KNH_2 в жидким аммиаке при 60°².

Переходим к обсуждению механизма инициирования анионной полимеризации СТ и α -МСТ в аммиачных растворах KNH_2 . Приведенные в табл. 1 данные показывают, что молекулярный вес полимера СТ, вычисленный по содержанию азота, близок к криоскопическому молекулярному весу. Следовательно, полимеризация СТ инициируется по аprotонному механизму присоединением иона NH_2^- к двойной связи в согласии с результатами и выводами исследования Хиггинсона и Вудинга [3].

Опытами по дейтерообмену обнаружена довольно высокая подвижность атомов водорода в боковой группе молекулы α -МСТ. Это наводит на мысль о том, что его полимеризация может происходить по протонному механизму. Для проверки этого предположения мы приготовили полимер α -МСТ и для сравнения с ним получили в сходных условиях полимер СТ. К 6,5 г α -МСТ добавили 140 мл 0,02 н. раствора KNH_2 , а к 7,1 г СТ прилили 300 мл такого же раствора. Реакционные смеси выдерживали при -15° достаточно длительное время. Результаты фракционирования твердых полимеров суммированы в табл. 2. Оба полимера были осаждены из бензольных растворов десятикратным объемом метанола. Фильтрат

¹ В работе (M. Kolobielski, H. Pines. J. Am. Chem. Soc., 79, 5820, 1959), ставшей нам известной после направления этой статьи в печать, были изучены химические реакции, происходящие при нагревании α -метилстирола с натрием. Обсуждая их механизм, авторы тоже пришли к выводу о вероятном образовании карбаниона I.

² Заметим, что в опытах, выполненных В. М. Басмановой с α -метилстиролом, установлен более быстрый изотопный обмен водорода с жидким DBr в ароматическом кольце, чем в ядре толуола, т. е. α -метилстирол является более сильным основанием, чем толуол. Этот факт представляет интерес в связи с обсуждением некоторых проблем катионной полимеризации, где мономер выполняет функцию основания.

после осаждения полистирола был упарен и из него выделена наиболее низкомолекулярная фракция (фракция № 1). Измерили $[\eta]$ толуольных растворов полимеров при 25° , а для ряда фракций поли- α -метилстирола определили также относительную вязкость грунтовых растворов (пота) для оценки молекулярного веса (M_1) на основании работы Штайдингера [18]. M_2 — молекулярный вес поли- α -МСТ, вычисленный по формуле Броуна и Метисона [19]

$$[\eta] = 3,5 \cdot 10^{-5} M. \quad (5)$$

Эта величина может быть завышена из-за наличия концевой группы в полимере, с которым работали указанные авторы [19].

Таблица 2

Результаты, полученные при фракционировании полимеров стирола и α -метилстирола

№ фракции	C_6H_6 , объемн. %	CH ₃ OH, объемн. %	Полистирол, $[\eta] = 0,086$		Поли- α -метилстирол, $[\eta] = 0,042$				
			вес, мг	$[\eta]$	вес, мг	$[\eta]$	$\eta_{\text{отн}}$	M_1	M_2
1	Фильтрат		890	0,030	—	—	—	—	—
2	10	90	10	—	20	—	—	—	—
3	20	80	36	0,0365	80	0,028	—	—	800
4	25	75	59	0,037	137	0,030	1,44	850	850*
5	30	70	119	0,038	473	0,032	1,52	910	910
6	35	65	187	0,048	394	0,038	1,63	(990)	1090
7	45	55	195	0,065	382	0,040	1,66	(1100)	1140
8	50	50	129	0,096	34	0,060	—	—	1700
9	55	45	207	0,110	5	—	—	—	—
10	60	40	159	0,146	2	—	—	—	—
11	70	30	131	0,164	3	—	—	—	—
12	100	0	5	—	2	—	—	—	—

Сопоставление измерений молекулярного веса полимеров α -МСТ и СТ, выполненных в этой работе, с литературными данными о полимерах метилметакрилата [20] и метакрилнитрила [21], приготовленных в аммиачных растворах KNH_2 , показывает, что молекулярный вес полимера растет с увеличением реакционной способности мономера при анионной полимеризации: α -МСТ < СТ < метилметакрилат < метакрилнитрил.

Некоторые фракции, указанные в табл. 2, были обследованы более подробно. Для фракции полистирола № 1 в двух вискозиметрах получены значения $[\eta]$: 0,030 и 0,029. Значения мол. веса, вычисленные с использованием формул для фракционированного полистирола, таковы: по Пепперу [8] (3) мол. вес. 1200, по Бэмфорду и Дьюару [9]

$$[\eta] = 2,92 \cdot 10^{-4} M^{0,65} \quad (\text{мол. вес } 1240), \quad (6)$$

по Rossi и Бианчи [12] (4) мол. вес. 890, по Rossi и др. [22]

$$[\eta] = 9,2 \cdot 10^{-4} M^{0,50} \quad (\text{мол. вес } 1100). \quad (7)$$

Молекулярный вес, определенный эбулиоскопическим методом (M_s), 750 и 770 (среднее 760). Менее точное определение криоскопическим методом дало M_k 820 и 880 (среднее 850). Содержание азота в полимере 1,45, 1,44; 1,40 и 1,38 (среднее 1,42%), откуда $M_N = 1000$. Бромное число: 0—0,5.

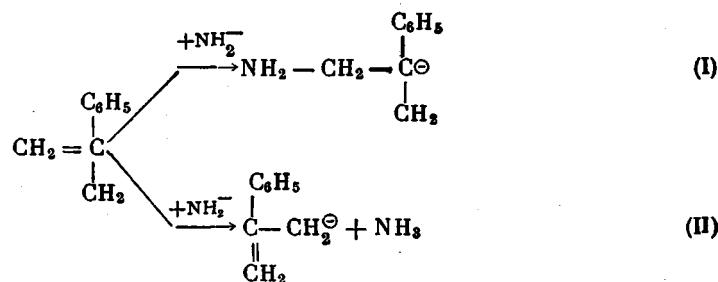
Для фракций поли- α -МСТ получены следующие результаты:

№ фракции	Бромное число	Азот, %
4	—	0,17; 0,17; 0,15
5	9,7	0,14; 0,16
6	7,1	—
7	5,1	0,10; 0,10

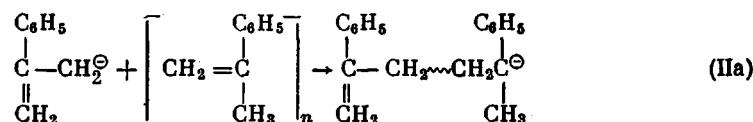
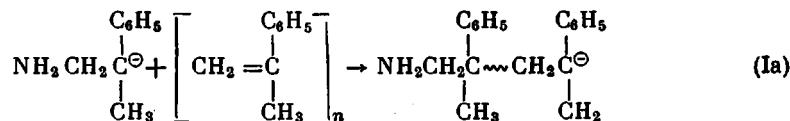
Кроме того, проанализированы два независимо приготовленных образца нефракционированного полимера α -МСТ: 1) полимер пастообразной консистенции, $[\eta] = 0,02$, относительная вязкость грунтового раствора $\eta_{\text{отн}} = 1,28$, эбулиоскопический мол. вес 450, 450 (средний 450), по формуле (5) мол. вес 570, содержание азота 0,33 и 0,29 (среднее 0,3%), бромное число 12,2, 12,5; 2) твердый полимер белого цвета (осажден из смеси бензола и метанола 1 : 10)¹ $[\eta] = 0,033$; по формуле (5) мол. вес 940, эбулиоскопический мол. вес 1000, 940 (средний 970), содержание азота 0,40, 0,14, 0,19, 0,15, 0,22 (среднее 0,16%), бромное число 9,9, 9,6 (среднее 9,8).

Таким образом, полимер α -МСТ содержит примерно в 10 раз меньше азота, чем полученный в аналогичных условиях и близкий к нему по молекулярному весу полистирол. Этот факт в сочетании с обнаруженной ненасыщенностью поли- α -МСТ говорит о том, что при его образовании играют важную роль процессы, связанные с переходом протона от молекулы мономера.

На стадии инициирования возможны реакции

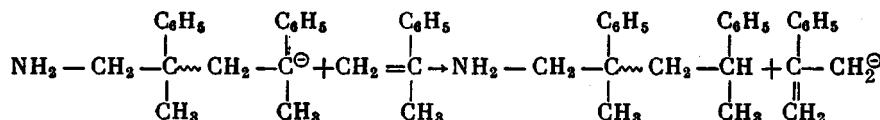


Стадия роста полимерной цепи выражается уравнениями



При реакции (IIa) в полимерной цепи сохраняется двойная связь и отсутствует азот.

Такой же результат может получиться, если произойдет передача цепи на мономере, сопровождающаяся отщеплением протона от его молекулы²



и далее по уравнению (IIa).

Не следует думать, что при полимеризации, которую описывают схемами, включающими образование карбанионов, последние всегда реально присутствуют. Вероятно, что чаще, как это установлено и для других реакций углеводородов с основаниями [4], «анионизация» молекулы вещества происходит в переходном состоянии.

¹ Вес твердого полимера 0,8 г, вес пастообразного полимера, выделенного из фильратта, равен 3,0 г ($[\eta] = 0,021$, $n_D^{20} 1,585$).

² На это обратила наше внимание А. Р. Гантмахер.

Диеновые углеводороды. При изучении реакций изотопного обмена водорода в нашей лаборатории [23] было сделано наблюдение, что добавление раствора KNH_2 в аммиаке к диеновому углеводороду вызывает окраску и углеводород полимеризуется. Сейчас эти опыты повторены с большим числом веществ.

Раствор бутадиена (IV) в жидким аммиаке при добавлении KNH_2 последовательно окрашивается в желтый, оранжевый, красный, фиолетовый цвета, и на стенках сосуда выпадает низкомолекулярный полимер в виде маслянистых капель. Растворы указанных ниже метилированных диенов окрашены в разные оттенки красного цвета. Полимер выпадает в виде капель, причем склонность к полимеризации уменьшается с увеличением числа метильных групп в молекуле диена. Обычно даже по прошествии нескольких часов можно выделить часть углеводорода в неизмененном виде, что позволяет выполнить опыты по изотопному обмену. В отличие от метилированных диенов в IV при комнатной температуре и $c_{\text{KNH}_2} = 0,02 \text{ н.}$ удалось обменять даже через 24 часа лишь около одного атома водорода. Ю. Г. Дубинский в нашей лаборатории показал, что криоскопический молекулярный вес полибутадиена, полученного при $20-25^\circ$, соответствует пента-гексамеру (мол. вес 265-310) и остается постоянным в широком интервале концентраций KNH_2 (0,005 до 1,0 н.) при фиксированном соотношении между числом молей NH_3 и IV, которое равно 40. Полимер содержит 5,2-5,5% азота. Если принять, что при апротонном механизме инициирования полимеризации в состав молекулы полимера входит один атом азота, то вычисленный¹ молекулярный вес окажется равным 250-275, в хорошем согласии с прямым его определением. В прежних работах [1, 2] полимеризация IV не была замечена.

Опыты по дейтерообмену, выполненные с участием М. И. Аршиновой, при 25° ($c_{\text{KNH}_2} = 0,05 \text{ н.}$) с метилированными диеновыми углеводородами, показали, что, судя по числу обменивающихся атомов, в обменную реакцию сравнительно легко вступают атомы водорода CH_3 -групп, находящиеся в аллильном положении по отношению к двойной связи.

2-Метилбутадиен (изопрен) (V) $c_p^0 = 5,01 \text{ ат. \% D}$

τ^1	1	2	5	6
c_{B}	1,51	1,70	1,69	1,61
n	2,7	3,0	3,0	2,9

2,3-Диметилбутадиен-1,3 (VI) $c_p^0 = 5,01 \text{ ат. \% D}$

τ	0,5	1	2	3	4	5
c_{B}	1,34	2,12	2,79	3,32	3,46	3,48
n	3,0	4,7	6,2	7,3	7,7	7,7

Гексадиен-2,4 (VII) $c_p^0 = 4,71 \text{ ат. \% D}$

τ	0,25	0,5	1	3	4	21
c_{B}	2,13	2,24	2,40	2,58	2,45	3,18
n	5,0	5,7	5,7	6,0	5,8	7,5

2,5-Диметилгексадиен-2,4 (VIII) $c_p^0 = 4,71; 5,01 \text{ ат. \% D}$
(отмечено *)

τ	0,25	0,5	2*	3*	20	48
c_{B}	3,33	3,58	3,89	3,97	4,06	4,27
n	10,0	12,0	12,1	12,3	13,4	13,2

Измерениями, выполненными при той же температуре, но с меньшей концентрацией KNH_2 (0,02 н.), установлено, что в веществах V, VII, VIII в течение 4-6 час. обмениались 3,6 и 12 атомов водорода в соответ-

¹ τ в часах.

ствии с числом атомов водорода метильных групп. Остальные атомы водорода если и обмениваются, то гораздо медленнее, как это отмечено и в случае бутадиена.

Изучение полимеризации диеновых углеводородов в жидким аммиаке и получение более подробных данных о дейтерообмене является задачей дальнейшего исследования, от которого можно ожидать новых сведений о роли протонного и апротонного механизма при анионной полимеризации.

Выводы

1. Показано, что α -метилстирол и ряд диеновых углеводородов полимеризуется при действии KNH_2 в жидким NH_3 с образованием низкомолекулярных полимеров. Малая скорость полимеризации позволяет воспользоваться методом дейтерообмена с раствором KNH_2 в дейтерированном жидким аммиаке для суждения о подвижности атомов водорода в молекулах названных мономеров.

2. Проведено сравнение полимеризации стирола и α -метилстирола в аммиачных растворах KNH_2 и изучены свойства полимеров и их фракций (молекулярные веса, содержание азота, бромные числа). Сделано заключение о том, что в отличие от стирола, полимеризующегося по апротонному механизму, при полимеризации α -метилстирола главную роль играют процессы, связанные с переходом протона от молекулы мономера.

3. Внесены изменения в способ фракционирования низкомолекулярных полимеров экстракцией.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
25 I 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. J. J. Sanderson, C. R. Hauser, J. Amer. Chem. Soc., 71, 1595, 1949.
2. M. G. Evans, W. C. E. Higginson, N. S. Wooding, Rec. trav. chim., 68, 1069, 1949.
3. W. C. E. Higginson, N. S. Wooding, J. Chem. Soc., 1952, 760.
4. А. И. Шатенштейн, Изотопный обмен и замещение водорода в органических соединениях, Изд-во АН СССР, 1960.
5. А. И. Шатенштейн, Ж. физ. химии, 15, 246, 1941.
6. R. W. Barone, J. B. Johnson, Analyt. Chem., 28, 126, 1956.
7. O. Fuchs, Z. Elektrochem., 60, 229, 1956.
8. D. C. Pepper, J. Polymer Sci., 7, 347, 1951.
9. C. H. Bamford, M. J. S. Dewar, Proc. Roy. Soc., 192, 310, 1948.
10. A. R. Kemp, H. Peters, Industr. and Eng. Chem., 34, 1097, 1942.
11. G. V. Schulz, Z. Elektrochem., 60, 199, 1956.
12. C. Rossi, E. Bianchi, J. Polymer Sci., 41, 189, 1959.
13. И. В. Астафьев, Е. А. Рабинович, А. И. Шатенштейн, Высокомолек. соед., 3, 555, 1961.
14. А. И. Шатенштейн, Е. А. Яковлева, Э. С. Петров, Докл. АН СССР, 136, 882, 1961.
15. H. Levy, H. C. Soree, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1684, 1944.
16. А. И. Шатенштейн, Л. Н. Васильева, Докл. АН СССР, 95, 115, 1954.
17. А. И. Шатенштейн, Е. А. Израилевич, Ж. физ. химии, 32, 2711, 1958.
18. H. Staudinger, F. Brensch, Ber., 62, 442, 1929.
19. C. P. Brown, A. R. Mathieson, J. Chem. Soc., 1958, 3445.
20. W. E. Goode, W. H. Snyder, R. C. Fettes, J. Polymer Sci., 42, 366, 1960.
21. C. G. Overberger, H. Yuki, N. Urakawa, J. Polymer Sci., 45, 127, 1960.
22. C. Rossi, U. Bianchi, E. Bianchi, Markomolek. Chem., 41, 31, 1960.
23. А. И. Шатенштейн, Л. Н. Васильева, Н. М. Дыхно, Ж. физ. химии, 28, 193, 1954.

**PROTONIC AND APROTONIC MECHANISMS OF POLYMERIZATION INITIATED
BY POTASSIUM AMIDE IN LIQUID AMMONIA SOLUTION**

*A. I. Shatenshtein, E. A. Yakovleva, E. A. Kovrizhnykh,
P. N. Manochkina, N. A. Pravikova*

S u m m a r y

It has been found that low molecular weight polymers are formed when a solution of KNH_2 in liquid ammonia acts upon α -methylstyrene and on some dienes. The low polymerization rate permits use of deutero-exchange with KNH_2 in deuterated ammonia solution to estimate the mobility of the hydrogen atoms in the monomers. The polymerization reactions of styrene and α -methylstyrene in ammonia solutions of potassium amide have been compared and the properties (molecular weight, nitrogen content, bromine numbers) of the polymers and of their fractions have been investigated. It has been shown that in contrast to polymerization of styrene, proceeding according to the aprotic mechanism (i. e. as the result of addition of the NH_2^- ion to the double bond) the main role in the polymerization of α -methylstyrene is played by processes associated with transition of a proton of the monomer molecule, of which the side chain hydrogen is characterized by its mobility. Modifications have been made in the extractive method of fractionating low molecular weight polymers.