

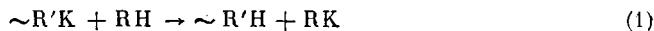
**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ  
В ПРИСУТСТВИИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО КАЛИЯ  
И КАЛИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В УГЛЕВОДОРОДНЫХ  
СРЕДАХ**

*P. V. Басова, A. P. Гантмахер*

Механизм полимеризации ненасыщенных соединений в присутствии металлического калия и калийорганических инициаторов в углеводородных средах мало изучен. Нами исследовалась раздельная и совместная полимеризация стирола, изопрена, бутадиена и  $\alpha$ -метилстирола в присутствии металлического калия и калийорганических соединений в углеводородных растворителях.

При изучении раздельной полимеризации основное внимание было уделено исследованию реакций передачи цепи в присутствии углеводородов различной протонодонорной способности.

Реакции передачи цепи при полимеризации с металлоорганическими инициаторами в присутствии углеводородных растворителей до сих пор не изучались. Отметим, что реакция передачи цепи в системе  $\sim R'K$  ( $R'$ —полимерный карбанион)—RH (углеводородный растворитель) должна протекать как реакция металлирования, впервые открытая и изученная Шорыгиным [1]



В зависимости от кислотности растворителя RH или, соответственно, от основности (стабильности) карбаниона R эта реакция обрыва молекулярной цепи может протекать как реакция передачи, вырожденной передачи или обрыва реакционной цепи (последнее при высокой стабильности карбаниона R).

Раздельную полимеризацию, инициируемую металлическим калием, проводили в присутствии зеркала металлического калия (величина поверхности зеркала  $\sim 25 \text{ см}^2$ ), нанесенного возгонкой калия в вакууме из вспомогательной, отпаиваемой ампулы, на стенки узкого полимеризационного сосуда цилиндрической формы. Все операции проводили в вакууме. Применяемые мономеры и растворители подвергали тщательной очистке [2, 3]. Полимеризацию проводили при  $22\text{--}25^\circ$  до 100%-ного превращения (кроме  $\alpha$ -метилстирола). Молекулярные веса рассчитывали из данных о вязкости.

**Стирол.** При полимеризации стирола в толуоле, инициируемой металлическим калием, происходило образование вязкого окрашенного раствора высокомолекулярного полистирола с мол. весом 135 000 (табл. 1). При замене толуола на бензол мол. вес повышался до 350 000.

**Изопрен.** Полимеризацию изопрена проводили в растворителях различной протонодонорной способности: толуоле, кумоле, бензоле и изобутилене.

Согласно литературным данным [4], из перечисленных ароматических углеводородов наибольшей способностью к металлированию обладает толуол, наименьшей — бензол. При полимеризации изопрена в бензole об-

разовывался очень вязкий окрашенный раствор калийполизопрена с мол. весом  $\sim 170\ 000$  (табл. 1). При полимеризации изопрена в толуоле молекулярный вес полимера снижался  $\sim$  в 25 раз (табл. 1), раствор поли-

Таблица 1  
Молекулярные веса полимеров при полимеризации в различных растворителях<sup>1</sup>

| Мономер  | Растворитель | Молярное отношение растворитель : мономер | Молекулярный вес полимера |
|----------|--------------|---|---------------------------|
| Стирол   | Толуол       | 3,4                                       | 135 000                   |
| Изопрен  | Бензол       | 4,5                                       | 168 000                   |
| То же    | Толуол       | 3,75                                      | 7 400 (оп. № 1)           |
| » »      | То же        | 2,7                                       | 5 370 (оп. № 2)           |
| » »      | Кумол        | 2,8                                       | 126 000                   |
| » »      | Изобутилен   | 4,0                                       | 26 500                    |
| Бутадиен | Бензол       | 3,9                                       | 362 000                   |
| То же    | Толуол       | 3,25                                      | 41 700                    |
| » »      | Кумол        | 2,2                                       | 364 000                   |

<sup>1</sup> При проведении полимеризации в близких условиях молекулярные веса полимеров варьировали в пределах  $\sim 15\%$ .

изопрена обесцвечивался и наблюдалось выпадение осадка кирпично-красного цвета. Количество образующегося осадка возрастало с повышением отношения толуол : изопрен при постоянном количестве изопрена.

Эти условия осуществлялись при полимеризации с постепенной подачей того же количества изопрена к толуолу из газовой фазы. Количество осадка при этом повышалось и молекулярный вес полимера снижался в несколько большей степени (табл. 1, опыт № 2).

Полученный осадок тщательно отмывали толуолом от полимера, высушивали до постоянного веса и анализировали. Выход осадка в этих условиях составлял 0,012 г при полимеризации 1,4 г изопрена в присутствии 8 мл толуола. Судя по предварительным данным, согласно анализу на содержание калия, осадок соответствовалベンзилкалию. Таким образом, реакция (1) в данном случае сопровождалась в некоторой степени обрывом не только молекулярной, но и реакционной цепи. Это обусловлено, по-видимому, как более высокой стабильностьюベンзильного карбаниона по сравнению с карбанионом полизопрена, так и условиями проведения процесса — образованиемベンзилкалия, не растворимого в углеводородной среде, и концентрационными соотношениями в исследуемой системе.

При проведении полимеризации изопрена в кумоле выпадал в небольшом количестве серый осадок; при этом раствор сохранял высокую вязкость и интенсивную окраску. По молекулярному весу полизопрена, полученного в кумоле, мало отличался от полученного в бензоле (табл. 1), т. е. кумол является очень слабым передатчиком цепи в этих условиях. По-видимому, образование осадка, содержащего фенилизопропилкалий, происходило лишь на конечной стадии полимеризации, когда отношение изопрен : кумол очень мало, и после завершения полимеризации.

Исследовалась также реакция передачи цепи при полимеризации изопрена в растворе в изобутилене, моделирующем 3,4-структуру полизопрена. Молекулярный вес полизопрена при переходе от бензола к изобутилену снижался  $\sim$  в 6 раз (табл. 1), т. е. изобутилен является активным передатчиком цепи в этих условиях. Наблюдалось выпадение незначительного количества осадка светло-желтого цвета.

Как следует из полученных данных, протонодонорная способность изобутилена ниже, чем толуола.

### Сополимеризация

Бензилкалий, полученный в системе калий — изопрен — толуол, был использован в качестве инициатора для исследования относительной реакционной способности стирола, изопрена и бутадиена в углеводородной среде методом совместной полимеризации. Полимеризацию проводили в дилатометрах с перемешиванием при 0° до 30%-ной глубины превращения при исходном молекулярном соотношении компонентов 1 : 1. Составы сополимеров определяли методом рефрактометрии и ИК-спектроскопии. Соответствующие данные приведены в табл. 2. Как следует из получен-

Таблица 2  
Составы сополимеров при содержании стирола в исходной смеси 50 мол. %

| Катализатор                  | Исходная система  | Содержание стирола в сополимере, мол. % |
|------------------------------|-------------------|---|
| Бензилкалий                  | Бутадиен — стирол | 67,5                                    |
| То же                        | Изопрен — стирол  | 75                                      |
| Зеркало металлического калия | То же             | 70                                      |
| Металлический натрий [6]     | » »               | 56                                      |

ных результатов, при инициировании полимеризации бензилкалием в углеводородной среде активность мономеров падает в ряду: стирол > бутадиен > изопрен. Вследствие более высокой полярности связи K — R по сравнению с Na — R и Li — R, даже в углеводородной среде процессы полимеризации в присутствии калийорганических соединений близки к процессам типично анионной полимеризации (табл. 2) [5, 6].

В сополимере изопрена со стиролом, полученном в присутствии бензилкалия, стирола содержит больше, чем в сополимере этой же системы при инициировании сополимеризации металлическим калием (табл. 2). Отсюда следует, что в присутствии металлического калия имеет место одновременное протекание радикального и анионного процессов, со значительным преобладанием последнего.

Представлялось интересным изучить реакции передачи цепи в углеводородных растворителях в присутствии высокомолекулярных карбанионов различной стабильности. Эти исследования были проведены с бутадиеном и  $\alpha$ -метилстиролом, образующими в процессе полимеризации более стабильный и менее стабильный [7] карбанионы, соответственно<sup>1</sup>, по сравнению с полизопреном. В присутствии калийорганических инициаторов все эти мономеры образуют карбанионы менее стабильные, чем бензильный.

Б у т а д и е н. При полимеризации бутадиена, инициируемой металлическим калием в бензоле, наблюдалось образование окрашенного очень вязкого раствора полибутадиена (табл. 1). В присутствии кумола раствор сохранял интенсивную окраску, образования осадка не наблюдалось, молекулярный вес полимера не изменялся. В соответствии с предположением о большей стабильности полибутадиенового карбаниона по сравнению с полизопреновым молекулярный вес полибутадиена при переходе от бензола к толуолу снижался менее резко (~ в 9 раз)<sup>2</sup> (см. табл. 1), чем

<sup>1</sup> Заключение об относительной стабильности этих карбанионов сделано на основе предположения о том, что в анионной полимеризации, как и в радикальной, более активному (по данным сополимеризации) мономеру соответствует менее активный (более стабильный) активный центр. Для системы стирол — метилметакрилат это положение было подтверждено экспериментально [8].

<sup>2</sup> Возможно, что это различие обусловлено также разницей в скоростях роста при полимеризации бутадиена и изопрена в присутствии металлического калия.

в случае полизопрена. По-видимому, в данном случае реакция передачи цепи преимущественно протекает по типу вырожденной передачи — образующийся бензилкалий инициирует полимеризацию бутадиена (мономера более активного, чем изопрен) с образованием относительно высокомолекулярного растворимого калийполибутадиена. Количество образующегося нерастворимого осадка весьма невелико.

*α*-М е т и л с т и р о л. При концентрации *α*-метилстирола 2,5 моль/л в толуоле в присутствии металлического калия наблюдалось постепенное расслаивание малинового раствора на две фазы с дальнейшим выделением значительного количества темно-малинового осадка, представляющего, по-видимому, смесь бензилкалия и низкомолекулярного калийполи-*α*-метилстирола.

Аналогичные явления (более замедленно) наблюдались при полимеризации в среде бензола. Молекулярные веса полимеров, полученных в толуоле и бензоле (определенные эбулиоскопическим методом), были равны соответственно 1300 и 2000<sup>1</sup>. Выход полимера с вышеуказанным молекулярным весом в этих условиях был ~ 60%. (Одной из причин пониженного выхода является, по-видимому, относительно низкая предельная температура полимеризации в этих условиях.) Полимер и осадки обладали ненасыщенностью.

Полученные данные говорят в пользу того, что в данных системах, даже в присутствии толуола, существенное значение имеет реакция вырожденной передачи цепи через мономер — металлизование СН<sub>3</sub> группы *α*-метилстирола с образованием весьма стабильного карбаниона.

Таким образом, толуол является довольно активным передатчиком цепей при полимеризации изопрена и бутадиена в присутствии металлического калия, что обусловлено (в соответствии с данными о сополимеризации) более низкой стабильностью карбаниона полизопрена и полибутадиена по сравнению с бензильным.

Однако ранее Мортоном [10] было показано, что изобутилен обладает более кислыми свойствами, чем толуол, так как бензилнатрий довольно активно металлизирует изобутилен в углеводородной среде.

Как следует из наших результатов (см. табл. 1), эти данные специфичны для натрийорганических соединений, что находится в согласии с результатами Келли и Тобольского [6] — в присутствии металлического натрия в углеводородной среде относительная реакционная способность изопрена и стирола близки и механизм полимеризации существенно отличается от типично анионного. В соответствии с этим, как было показано в нашей лаборатории Арест-Якубовичем, при полимеризации изопрена в толуоле в присутствии зеркала металлического натрия выпадение осадка бензилнатрия не имеет места.

Механизм полимеризации неполярных мономеров в углеводородных средах, инициируемой литийалкилами, еще более резко отличается от типично анионных процессов. В этих системах относительная реакционноспособность изопрена значительно выше, чем стирола. В соответствии с этим при полимеризации изопрена в толуоле с литийалкилами реакция передачи цепи через толуол не имеет места [2].

Выражаем благодарность С. С. Медведеву за обсуждение полученных результатов.

#### Выводы

1. Изучены реакции передачи цепи при полимеризации бутадиена, изопрена и *α*-метилстирола, инициируемой металлическим калием в присутствии растворителей различной протонодонорной способности.

2. Показано, что толуол является активным передатчиком цепи при полимеризации изопрена и бутадиена.

<sup>1</sup> Эти определения проводились Н. В. Маклецовой и Н. И. Новиковой, за что авторы выражают им благодарность.

3. Согласно полученным данным, протонодонорная способность растворителей возрастает в ряду: бензол < кумол < изобутилен < толуол.

4. На основании данных о сополимеризации в присутствии бензилкалия в углеводородной среде, показано, что относительная реакционноспособность мономеров уменьшается соответственно ряду: стирол > бутадиен > > изопрен.

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
18 II 1961

#### ЛИТЕРАТУРА

1. П. П. Шорыгин, Исследования в области металлоорганических соединений натрия, М., 1910.
2. Ю. Л. Спирин, Д. К. Поляков, А. Р. Гантмакер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 2, 1082, 1960.
3. Л. М. Лановская, А. Р. Гантмакер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 2, 1391, 1960.
4. D. Bryce-Smith, J. Chem. Soc., 1954, 1079.
5. А. Р. Гантмакер, Ю. Л. Спирин, Успехи химии, 29, 632, 637, 1960.
6. D. J. Kelley, A. V. Tobolsky, J. Amer. Chem. Soc., 81, 1597, 1959.
7. Ю. Л. Спирин, А. Р. Гантмакер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 1, 1258, 1959.
8. R. K. Graham, D. L. Dunkelberger, W. E. Goode, J. Amer. Chem. Soc., 82, 400, 1960.
9. D. J. Worsfold, S. B. Water, J. Polymer Sci., 26, 299, 1957.
10. A. A. Morton, M. L. Brown, J. Amer. Chem. Soc., 69, 160, 1947.

#### POLYMERIZATION OF UNSATURATED COMPOUNDS IN THE PRESENCE OF METALLIC POTASSIUM AND ORGANOPOTASSIUM COMPOUNDS IN HYDROCARBON MEDIA

*R. V. Basova, A. R. Gantmakher*

#### Summary

The chain transfer reaction in the polymerization of isoprene, butadiene, styrene and  $\alpha$ -methylstyrene initiated by metallic potassium in the presence of solvents of varying proton-donating capacity (benzene, cumene, toluene and isobutylene) has been investigated for the first time. The copolymerization of these monomers in toluene in the presence of benzylpotassium has also been studied. The results of the copolymerization study showed that the polymerization mechanism of nonpolar monomers in hydrocarbon media in the presence of organopotassium initiators is close to typically anionic processes. The activity of the monomers decreases in the order styrene >butadiene> isoprene. In harmony with these results the molecular chain termination reaction by toluene in the presence of metallic potassium goes more active in the case of isoprene than of butadiene, the latter forming more stable polybutadienic carbanion. It has been shown that toluene is a rather active chain transfer agent (sharply lowering the molecular weight) in the polymerization of isoprene and butadiene, as isobutylene is in the polymerization of isoprene in the presence of metallic potassium. The proton-donating capacity of the solvents in the presence of organopotassium compounds has been found to increase in the order benzene < cumene < isobutylene < toluene.