

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1966

Том VIII

№ 10

УДК 66. 095.26 + 678.76

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 4-МЕТИЛПЕНТАДИЕНА-1,3 И СТРУКТУРА
ПОЛИМЕРОВ

И. А. Лившиц, В. И. Степанова

Способность к реакции полимеризации 4-метилпентадиена-1,3 (МП) в присутствии серной кислоты была впервые отмечена Зайцевым [1]. Позднее Уитби при термополимеризации МП получил димеры и полимер с молекулярным весом 300—430 [2]. Этим ограничиваются сведения о полимеризации МП. Между тем МП является интересным объектом для исследования как производное бутадиена-1,3 с двумя заместителями у крайнего углеродного атома.

Основной целью настоящей работы является установление зависимости между условиями полимеризации МП и структурой образующихся полимеров.

Экспериментальная часть

МП был получен при контактном превращении смеси 70% изопропилового спирта и 30% ацетона при 375° на измененном катализаторе Лебедева [3]. Из продуктов контактирования была выделена фракция с т. кип. 75—77°, содержащая смесь 4-метил- и 2-метилпентадиена-1,3.

Разделение изомеров производили при помощи малеинового ангидрида в присутствии гидрохинона при 5° [4]. Характеристика МП: т. кип. 76,8°/760 *мм*, n_D^{20} 1,4536, d_4^{20} 0,7208, непредельность 100%.

Найдено, %: С 87,68; Н 12,14. Вычислено, %: С 87,72; Н 12,28.

Диоксан, метилаль, тетрагидрофуран и триэтиламин — «чистые», дополнительно очищали кипячением над калиевой щелочью. Этиловый эфир обрабатывали 10%-ным раствором закисного сернокислого железа, промывали водой, раствором соды и сушили CaCl_2 . Изопропиловый эфир получали из изопропилового спирта в присутствии серной кислоты [5]. Гексан «очищенный», бензол «криоскопический» дополнительно обрабатывали крепкой серной кислотой, отмывали водой, раствором щелочи и сушили хлористым кальцием. Все растворители выдерживали и разгоняли над металлическим натрием, собирали и хранили в атмосфере аргона над натрием. Непосредственно перед проведением опытов по полимеризации МП и растворителями дважды очищали литийбутилом.

Методика проведения опытов. а. Полимеризацию в эмульсии осуществляли по методике, принятой для проведения опытов в водных эмульсиях. При 50—70° для инициирования реакции использовали гидроперекись изопропилбензола, при 25° применяли окислительно-восстановительную систему, состоящую из гидроцерекиси трет. бутилизопропилбензола, цирофосфатно-железного комплекса и инвертированного сахара. В качестве эмульгатора применяли пальмитат калия. Глубину полимеризации вычисляли по количеству сухого остатка в латексе.

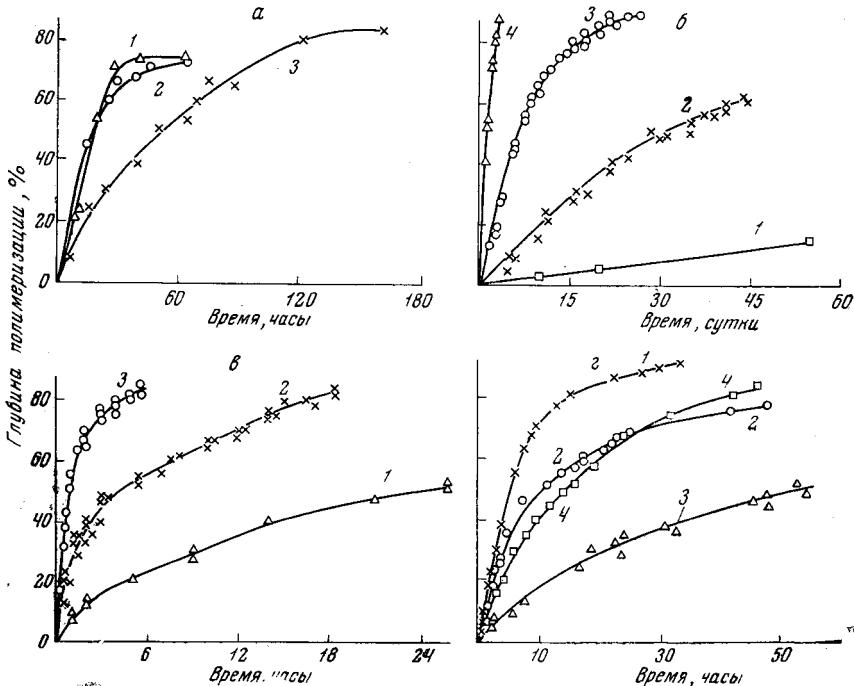
б. Полимеризацию щелочными металлами в массе и литийбутилом в растворах проводили в условиях, исключающих попадание кислорода и влаги, для чего все приборы, используемые для очистки мономера и растворителей и полимеризации МП, тщательно прогревали в вакууме (200—220°) и промывали парами растворителя, очищенного литийбутилом.

Опыты по полимеризации в растворах проводили при соотношении растворитель: мономер, равном 75 : 25 (по объему). Молярное соотношение между мономером и литийбутилом составляло 1000 : 1. Скорость реакции определяли дилатометрически.

Для характеристики полимеров определяли: характеристическую вязкость $[\eta]$ при 25° в бензоле; непределность по методу Кольтоффа [6]; содержание винильных групп (звенья-3,4) способом ИК-спектроскопии; содержание изобутенильных групп (звенья-1,2) по разработанному нами методу [7]; молекулярный вес низкомолекулярных полимеров криоскопическим, а высокомолекулярных — осмометрическим методами.

Результаты и их обсуждение

При инициировании реакции литием наблюдается большой индукционный период. При 50° по истечении 7 месяцев видимых признаков полимеризации не было замечено, при 70 и 90° индукционный период продолжался соответственно 35—40 и 19 суток. После этого при 70° через 20 суток выход полимера достигал 80%, при 90° через 3 суток — 75%. Сравнение



Полимеризация 4-метилпентадиена-1,3: *a* — в эмульсии при 25 (1), 70 (2) и 50° (3); *б* — в присутствии натрия при 50 (1), 70 (2), 90 (3) и 120° (4); *в* — в присутствии калия при 50 (1), 90 (2) и 120° (3); *г* — в присутствии литийбутила в разных средах: 1 — бензол, 70° ; 2 — гексан, 70° ; 3 — диэтиловый эфир, 20° ; 4 — тетрагидрофуран, 20°

полученных нами результатов (рисунок, *a* — *г*) с литературными данными показывает, что МП полимеризуется значительно медленнее ряда других диеновых углеводородов. Так, при полимеризации в водных эмульсиях в одинаковых условиях (инициатор — гидроперекись изопропилбензола, эмульгатор — пальмитат калия) при 50° глубина полимеризации, равная 70%, для бутадиена достигается в 17 раз (длительность процесса 2 часа) быстрее, чем для МП.

Значительно меньшая скорость полимеризации МП наблюдается также при проведении процесса в присутствии щелочных металлов и их органических соединений (рисунок, *б* — *г*) [8—10].

Полимеры МП, полученные полимеризацией в присутствии щелочных металлов, имеют очень низкий молекулярный вес (табл. 1), что можно объяснить передачей цепи через мономер. Полимеры с более высоким молекулярным весом образуются в присутствии лития. С повышением

температуры полимеризации молекулярные веса полимеров, как и следовало ожидать, понижаются. Подобную закономерность наблюдали ранее для бутадиена и изопрена. При полимеризации МП литийбутилом в разных средах $[\eta]$ полимеров возрастает при переходе от более полярных к менее полярным растворителям.

Ненасыщенность полимеров МП не превышает величины, равной 80—82 %, что указывает на наличие вторичных процессов, таких как реакция циклизации и разветвления. Не исключено, однако, что понижение ненасыщенности полимера МП может быть частично вызвано присутствием трудно галоидирующихся двойных связей в молекуле каучука из-за наличия пространственных затруднений. В полимерах МП, образовавшихся

Таблица 1

Характеристика полимеров МП, полученных при полимеризации в присутствии щелочных металлов и литийбутила в различных средах

Инициатор	Среда	Темпера- тура поли- мериза- ции, °C	$[\eta]$	Мол. вес (крио- скопи- ческий)	Непре- дельность, %	Содержа- ние 1,2- звеньев*, %
Натрий	В массе	20	0,79	--	82	13,3
То же	То же	50	0,14	--	75	12,0
»	»	70	0,11	--	75	11,7
»	»	90	--	1200	75	12,3
»	»	120	--	800	75	12,3
Калий	»	0	0,14	--	68	13,6
То же	»	50	0,10	2300	68	11,6
»	»	90	--	1800	--	11,4
»	»	120	--	1200	69	11,9
Литий	»	50	--	--	--	14,3
То же	»	70	0,14	2800	79	13,0
»	»	90	0,13	2500	78,	12,7
»	»	120	--	1300	79	12,7
Литийбутил	»	70	--	--	--	13,2
То же	Гексан	70	0,24	2500	79,6	13,7
»	Бензол	70	0,24	--	80,8	13,7
»	Диэтиловый эфир	70	0,2	--	80,8	25,3
»	То же	20	0,5	--	82,5	24,1
»	Диизопропиловый эфир	20	0,62	--	81,8	34,0
»	Триэтиламин	20	0,39	--	--	21,4
»	Метилалль	20	0,28	--	75,7	17,4
»	Диоксан	20	--	--	--	12,6
»	Тетрагидрофуран	20	0,2	--	72,5	11,7

* Приведено содержание 1,2-звеньев без учета найденной непредельности полимеров.

при реакции инициирования свободными радикалами, количество изобутильных групп (1,2-звеньев) возрастает с повышением температуры процесса (табл. 2), что согласуется с данными, полученными для бутадиена и изопрена.

Как известно, при полимеризации бутадиена и изопрена под влиянием щелочных металлов и их органических соединений по мере увеличения ионности связи углерод — металл, т. е. при переходе от лития к натрию и калию, резко возрастает количество 1,2- и 3,4-звеньев в полимерах.

Аналогичное явление наблюдается и при проведении процесса в полярных растворителях в присутствии литийорганических соединений. С повышением основности растворителя содержание внешних двойных связей в полимерах увеличивается, и в растворе в тетрагидрофуране количество их достигает 92 % в полибутадиене и 70 % в полизопрене.

При полимеризации МП, как это видно из табл. 1, замена лития на натрий и калий не приводит к повышению содержания 1,2-звеньев в полимерах, а при полимеризации в присутствии литийбутила количество

1,2-звеньев не возрастает, а уменьшается с увеличением полярности растворителя. Винильные звенья (3,4-присоединение) в полимерах МП, образовавшихся как при радикальной полимеризации, так и под влиянием щелочных металлов и литийбутила в разных растворителях, не обнаружены.

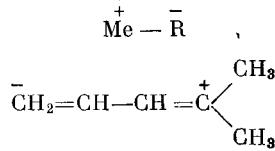
Таблица 2

Характеристика полимеров 4-метилпентадиена-1,3, полученных при полимеризации под влиянием свободных радикалов

Тип полимеризации	Температура полимеризации, °C	Мол. вес (осмотрический), $M \cdot 10^{-3}$	[η]	Непредельность, %	Т. стеклования, °C	Содержание 1,2-звеньев, %
В эмульсии	25	—	1,1	79	-37	19,5
То же	50	110	—	—	—	19,9
»	70	110	1,1	75	-36	21,0
Термополимеризация	120	—	—	—	—	22,9

Таким образом, на примере МП установлено, что при полимеризации диеновых углеводородов с сопряженной системой двойных связей щелочными металлами и их органическими соединениями строение полимера зависит не только от природы металла и растворителя, но в большей мере от структуры мономера.

В молекуле МП положительный индуктивный эффект двух метильных групп и эффект сопряжения приводят к значительному смещению электронного облака в сторону первого углеродного атома. В случае полимеризации в присутствии натрия и калия при подходе молекулы МП к растущей молекуле полимера она ориентируется определенным образом



и рост цепи происходит преимущественно в положении 1,4.

При полимеризации МП в водной эмульсии синтезирован каучукоподобный полимер с температурой стеклования -36 — -37° . Эта температура значительно ниже той, которую можно ожидать для полимеров МП, содержащих 20% внешних групп. Исходя из величин энергии когезии функциональных групп и их концентрации в полимерной цепи [11], температуру стеклования -35° должны иметь полимеры МП, полностью построенные в положении 1,4, а при наличии 20% 1,2-звеньев она должна быть намного выше.

Температура стеклования полимера, полученного при полимеризации МП в присутствии литийбутила и содержащего 13,5% 1,2-звеньев, равна -51° . Методом экстраполяции найдено, что полимеры МП регулярной структуры (100% звеньев-1,4) будут иметь температуру стеклования -80° .

Как и в случае полизобутилена, наличие двух симметрично расположенных метильных групп у атома углерода приводит к снижению его температуры стеклования.

Выводы

1. Проведена полимеризация 4-метилпентадиена-1,3 под влиянием свободных радикалов, щелочных металлов и литийбутила в разных средах и дана характеристика полимеров.

2. Найдено, что количество изобутенильных групп (1,2-звеньев) в полимерах, полученных полимеризацией свободными радикалами, повышается с 19,5 до 23% с повышением температуры полимеризации с 25 до 120°.

3. Показано, что природа щелочного металла не оказывает влияния на структуру поли-4-метилпентадиена-1,3. В полимерах, полученных при инициировании процесса литием, натрием и калием, содержится 11,5—13,5% 1,2-звеньев.

4. Установлено, что при полимеризации в присутствии литийбутила в разных средах содержание 1,2-групп в полимерах 4-метилпентадиена-1,3 понижается при переходе от изопропилового эфира к тетрагидрофурану (по мере повышения основности растворителя) от 34 до 11,7%. Полимеры, полученные в углеводородных растворителях, содержат 13,5% 1,2-звеньев.

5. Во всех полимерах 4-метилпентадиена-1,3 винильные группы (3,4-звеня) не найдены.

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

Поступила в редакцию
2 VIII 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. А. З а й ц е в, ЖРФХО им. Менделеева, **10**, 365, 1878.
2. G. S. W h i t b y, W. G a l l a y, Canad. J. Research., **6**, 280, 1932.
3. Ю. А. Г о р и н, А. А. В а с и л' я в, А. К. П а н г е л е в а, Ж. общ. химии, **17**, 917, 1947.
4. G. B. W a c h m a n, C. G. G o e b e l, J. Amer. Chem. Soc., **64**, 787, 1942.
5. Препаративная органическая химия (под ред. Бульфсона), 1959, стр. 336.
6. T. S. L e e, I. M. K o l t h o f f, M. A. M a i r s, J. Polymer Sci., **3**, 66, 1948.
7. И. А. Л и в ш и ц, В. И. С т е п а н о в а, Ж. прикл. химии, **34**, 1122, 1961.
8. А. Д. А б к и н, С. С. М е д в е д е в, Ж. физ. химии, **13**, 705, 1939.
9. В. П. К р а у з е, К. Н. Ч а р с к а я, В. В. К о р ч м а р е к, Синтетический каучук, 1936, № 7—8, 3.
10. Г. В. Р а к о в а, А. А. К о р о т к о в, Докл. АН СССР, **119**, 982, 1958.
11. А. И. М а р е й, Каучук и резина, 1960, № 2, 1.

POLYMERIZATION OF 4-METHYLPENTADIENE-1,3 AND STRUCTURE OF THE POLYMERS

I. A. Livshits, V. I. Stepanova

Summary

It has been studied polymerization of 4-methylpentadiene-1,3 and structure of the polymers in dependence with the polymerization conditions. In polymers obtained with radical initiators the amount of 1,2-units (isobutetyl groups) is increased from 19.5 to 23% when rising temperature from 25 to 120°C. The temperature of polymerization and the nature of alkaline metal do not effect the structure of the polymers (the ones prepared with Li, Na, K contain 11.5÷13.5% of 1,2-units). At polymerization with Li enut in different media the amount of isobutetyl groups in the polymers decreased from 34 to 11.7% with increased solvent basicity in series isopropyl ether < ethyl ether < < triethylamine < methylal < tetrahydrofuran. The polymers prepared in hydrocarbon solvents contain 13.5% of 1,2-units. Vinyl groups (3,4-units) are not discovered in poly-4-methylpentadiene-1,3.