

УДК 542.952.6:547.315.2

УЧАСТИЕ ОЛЕФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ  
В РЕАКЦИИ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
НЕКОТОРЫХ СОПРЯЖЕННЫХ ДИЕНОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ  
МЕТАЛЛИЧЕСКОГО НАТРИЯ И НАТРИЙ-АРОМАТИЧЕСКИХ  
КОМПЛЕКСОВ

И. А. Лившиц, Ю. Б. Подольский

Ранее [1–3] было установлено, что при полимеризации бутадиена и изопрена в присутствии натрия и калия наличие олефиновых углеводородов в полимеризуемой смеси приводит к понижению молекулярного веса полимеров. Дальнейшие исследования показали, что молекулярный вес полимеров зависит от строения олефина [4–6]. Было высказано предположение, что этиленовые углеводороды являются агентами передачи цепи в процессе полимеризации. С другой стороны, избыточное количество инициатора и наличие нерастворимых форм полимера, полученного в присутствии предельных углеводородов, не являющихся передатчиками цепи, не позволяли однозначно установить, происходит ли передача цепи, увеличение под влиянием среды каталитической поверхности или реакция сополимеризации.

Интересно было установить явление переноса цепи в процессе анионной полимеризации различных диенов в присутствии  $\alpha$ -олефиновых углеводородов, а также влияние на реакцию передачи природы диена и  $\alpha$ -олефина.

Экспериментальная часть

**Исходные вещества.** Бутадиен-1,3 и изопрен «полимерационной» чистоты после обработки бутиллитием содержали 99,9% основного продукта. Транс-пентадиен-1,3 был выделен многократной ректификацией кубовых остатков от разгонки бутадиена-1,3, полученного по способу Лебедева, и содержал 99,9% основного продукта; 1-пентен и 1-гексен были получены пиролитическим разложением соответствующих алкилацетатов [7]; 1-юнен — по реакции Гриньара из бромистого аллила и бромистого гексила [8]. После ректификации чистота  $\alpha$ -олефинов была не ниже 99,9%. Бензол и гексан марки х.ч. обрабатывали концентрированной серной кислотой, после отмычки и сушки подвергали многочасовому кипятиению над натрием и разгонке. Тетрагидрофуран марки ч. после многократного кипячения над КОН подвергали перегонку над металлическим натрием.

*n*-Бутиллитий был получен взаимодействием металлического лития с хлористым бутилом при 50° [9]; Na-нафталин и Na-дифенил получены путем взаимодействия зеркала металлического натрия с растворами соответственно нафталина и дифенила в тетрагидрофуране.

Анализ углеводородов производили с помощью хроматографа фирмы Griffin на колонке длиной 3,5 м с неподвижной фазой эфира триэтиленгликоля и масляной кислоты на носителе ИНЗ-600 для продуктов с температурой кипения до 60° и с фазой полизтиленгликольадипината на носителе ИНЗ-600 для продуктов с температурой кипения выше 60°.

Полимеризацию проводили в ампулах-дилатометрах. Металлический натрий подавали в виде проволоки диаметром 0,7 мм в атмосфере щадительно очищенно-го от следов кислорода и влаги аргона. Количество взятого натрия регулировали таким образом, чтобы отношение концентрации мономера к концентрации инициатора

было постоянным (1 см длины проволоки Na на 1 мл мономера). Na-дифенил и Na-нафталин вводили в реакционную ампулу в виде 0,1 н. раствора в тетрагидрофуране. Все операции по подготовке и заполнению ампулы осуществляли в условиях глубокого вакуума ( $10^{-4}$ — $10^{-5}$  мм). Мономеры и растворители перед подачей в полимеризационные ампулы подвергали многократной обработке бутиллитием. Полимеризационные ампулы термостатировали, и в этих условиях производили смешение мономера с катализатором. По окончании процесса содержимое ампулы выливали в этиловый спирт. Высаженный полимер сушили до постоянного веса.

Среднечисленный молекулярный вес полученных полимеров определяли осмотическим и изопиesticким способами.

Был использован осмометр, где мембранный сложили пленки из денитрованного нитрата целлюлозы. При определении молекулярного веса полибутадиена в качестве растворителя был использован бензол, а полизопрена — смесь бензола и изоамилового спирта в объемном соотношении 3 : 2.

Для определения молекулярных весов изопиesticким способом в качестве эталона использовали монодисперсную фракцию атактического полистирола с  $M_n = 21\ 000$  и  $M_w/M_n = 1$ . Растворителем являлся очищенный бутиллитием бензол. Заполнение прибора для определения молекулярного веса производили в условиях глубокого вакуума ( $10^{-4}$ — $10^{-5}$  мм). Равновесие устанавливалось в термостате при температуре  $50 \pm 0,1^\circ$ .

### Результаты и их обсуждение

Известно, что анионная полимеризация диеновых углеводородов характеризуется отсутствием стадии обрыва и образованием «живущих» полимерных цепей [10]. Поскольку инициирование происходило на границе раздела фаз металл — жидкость [1], а образующийся полимер находился в растворе, процесс полимеризации в общем виде можно описать следующей системой уравнений:

$$a) \text{скорость инициирования } \frac{dn^*}{d\tau} = k_1 M (n_0 - n^*);$$

$$b) \text{скорость роста цепи } -\frac{dM}{d\tau} = k_2 M n^*;$$

$$c) \text{скорость образования неактивных молекул при передаче цепи на мономер } \frac{dP_1}{d\tau} = k_3 M n^*;$$

$$d) \text{скорость образования неактивных молекул при передаче цепи на растворитель } \frac{dP_2}{d\tau} = k_4' [SH] n^*,$$

где  $n^*$  — количество активных центров (моль/л),  $n_0$  — исходное количество инициатора (моль/л),  $M$  — концентрация мономера в данный момент (моль/л),  $\tau$  — время, мин.,  $[SH]$  — концентрация растворителя,  $k_1$  — константа скорости инициирования,  $k_2$  — константа скорости роста,  $k_3$  — константа скорости передачи цепи через растворитель,  $k_4'$  — константа скорости передачи цепи через мономер.

Если скорость образования активных центров значительно превышает скорость роста и заканчивается при весьма малой степени конверсии, то можно принять  $n_0 = n^*$ ; тогда  $dn^*/d\tau = 0$  и выражение для степени полимеризации ( $DP$ ) примет вид

$$DP_0 = \frac{M_0 - M}{n_0} \quad (1)$$

в случае отсутствия передачи цепи и при передаче цепи через мономер

$$DP_1 = \frac{M_0 - M}{n_0 + P_1}$$

Поскольку

$$-\frac{dP_1/d\tau}{dM/d\tau} = \frac{k_3 n^* M}{k_2 n^* M} \cdot \int_0^{P_1} dP_1 = -\int_{M_0}^M \frac{k_3}{k_2} dM; \quad P_1 = \frac{k_3}{k_2} (M_0 - M),$$

то

$$DP_1 = \frac{M_0 - M}{n_0 + \frac{k_1}{k_2}(M_0 - M)} \quad \text{или} \quad \frac{1}{DP_1} = \frac{n_0}{M_0 - M} + \frac{k_1}{k_2} \dots \quad (2)$$

При передаче цепи через растворитель имеем

$$DP_2 = \frac{M_0 - M}{n_0 + P_2}$$

Так как

$$-\frac{dP_2/d\tau}{dM/d\tau} = \frac{k_1' [SH] n^*}{k_2 M n^*}; \quad \int_0^{P_2} dP_2 = - \int_{M_0}^M \frac{k_1'}{k_2} [SH] \frac{dM}{M},$$

учитывая практически ничтожный расход растворителя, примем  $[SH] = \text{const}$ . Тогда  $P_2 = \frac{k_1'}{k_2} [SH] (\ln M_0 - \ln M) = 2,3 \frac{k_1'}{k_2} [SH] \cdot (\lg M_0 - \lg M)$ .

Отсюда

$$DP_2 = \frac{M_0 - M}{n_0 + 2,3 \frac{k_1'}{k_2} [SH] (\lg M_0 - \lg M)}$$

или

$$\frac{1}{DP_2} = \frac{n_0}{M_0 - M} + \frac{k_1'}{k_2} 2,3 \frac{[SH]}{M_0 - M} (\lg M_0 - \lg M) \quad (3)$$

Если одновременно происходит передача и через растворитель и через мономер, то выражение для степени полимеризации приобретает вид

$$DP = \frac{M_0 - M}{n_0 + P_1 + P_2} = \frac{M_0 - M}{n_0 + \frac{k_1}{k_2} (M_0 - M) + 2,3 \frac{k_1'}{k_2} [SH] [\lg M_0 - \lg M]}$$

или

$$\frac{1}{DP} = \frac{n_0}{M_0 - M} + \frac{k_1}{k_2} + \frac{k_1'}{k_2} \frac{[SH]}{M_0 - M} 2,3 (\lg M_0 - \lg M) \quad (4)$$

Рассмотрим случай, когда количество активных центров возрастает на протяжении всего процесса полимеризации. Тогда

$$-\frac{dn^*/d\tau}{dM/d\tau} = \frac{k_1 M (n_0 - n^*)}{k_2 M n^*}; \quad - \int_0^{n^*} \frac{n^* dn^*}{n_0 - n^*} = \int_{M_0}^M \frac{k_1}{k_2} dM;$$

$$\ln \frac{n_0}{n_0 - n^*} = \frac{k_1}{k_2} \frac{M_0 - M}{n_0} + \frac{n^*}{n_0}$$

Поскольку  $n^* < n_0$ , то, разложив левую часть последнего равенства в ряд, после несложных преобразований получим

$$\frac{(n^*)^2}{2n_0^2} = \frac{k_1}{k_2} \frac{M_0 - M}{n_0}; \quad n^* = \sqrt{2 \frac{k_1}{k_2} (M_0 - M) n_0}$$

Зная выражение для  $n^*$ , можно определить  $DP$  для случая отсутствия реакции передачи цепи

$$DP_0 = \sqrt{\frac{M_0 - M}{2 \frac{k_1}{k_2} n_0}} \quad (5)$$

При передаче цепи через мономер

$$\frac{1}{DP_1} = \sqrt{\frac{2 \frac{k_1}{k_2} n_0}{M_0 - M}} + \frac{k_4}{k_2} \quad (6)$$

при передаче через растворитель

$$\frac{1}{DP_2} = \sqrt{\frac{2 \frac{k_1}{k_2} n_0}{M_0 - M}} + \frac{k_4'}{k_2} \frac{[SH]}{M_0 - M} 2,3 (\lg M_0 - \lg M) \quad (7)$$

и при одновременной передачи цепи через мономер и растворитель:

$$\frac{1}{DP} = \sqrt{\frac{2 \frac{k_1}{k_2} n_0}{M_0 - M}} + \frac{k_4}{k_2} + \frac{k_4'}{k_2} \frac{[SH]}{M_0 - M} 2,3 (\lg M_0 - \lg M) \quad (8)$$

Так как  $DP_0$  и  $DP_1$  определялись нами опытным путем, то независимо от того, происходит ли инициирование в течение всего процесса полимеризации или заканчивается на ранней стадии, константы переноса на растворитель  $c = k_4'/k_2$  могут быть подсчитаны по одной и той же формуле

$$\frac{1}{DP_2} = \frac{1}{DP_0} + \frac{k_4'}{k_2} \frac{[SH]}{M_0 - M} 2,3 (\lg M_0 - \lg M),$$

если нет передачи через мономер или

$$\frac{1}{DP} = \frac{1}{DP_1} + \frac{k_4'}{k_2} \frac{[SH]}{M_0 - M} 2,3 (\lg M_0 - \lg M),$$

если передача через мономер имеется.

При изучении полимеризации бутадиена-1,3 и изопрена в бензоле, 1-пентене, 1-гексене и 1-нонене, а также *транс*-пентадиена-1,3 в бензоле и 1-гексене на металлическом натрии было установлено, что все получен-

Таблица 1

Влияние растворителей на молекулярный вес полимеров, полученных под влиянием металлического натрия при 60°

Мономер	Концентрация мономера, моль/л	Растворитель	Концентрация растворителя, моль/л	$M_n \cdot 10^{-3}$
Бутадиен-1,3	2,8	Бензол	7,9	960
	4,4	1-Пентен	4,4	338
	4,6	1-Гексен	4,6	118
	3,6	1-Нонен	3,6	63
Изопрен	2,5	Бензол	7,7	170
	4,3	1-Пентен	4,3	99,5
	4,3	1-Гексен	4,3	69
	3,4	1-Нонен	3,4	60
<i>Транс</i> -пентадиен-1,3	2,5	Бензол	7,8	4,0
	2,03	1-Гексен	6,1	4,1

ные полимеры не содержат нерастворимой в бензоле формы. Для бутадиена-1,3 и изопрена имеет место значительное понижение молекулярного веса полимеров, полученных в среде *α*-олефинов, по сравнению с молекулярными весами полимеров, полученных в среде бензола. В то же время для *транс*-пентадиена-1,3 не наблюдалось уменьшения молекулярного веса

в 1-гексене, однако абсолютное значение молекулярного веса полимеров всех трех мономеров в среде бензола уменьшается в ряду бутадиен-1,3 > изопрен > транс-пентадиен-1,3 (табл. 1).

Поскольку уравнения (3) и (8) линейны, можно, отложив на оси абсцисс выражение  $2,3[\text{SH}] / M_0 - M(\lg M_0 - \lg M)$ , а на оси ординат

Таблица 2

Влияние растворителей на молекулярный вес полимеров, полученных под влиянием Na-нафталина и Na-дифенила

Мономер	Инициатор	Растворитель	Концентрация, моль/л			Конверсия, %	$\bar{M}_K \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$
			раст- вори- теля	моно- мера	иници- атора			
Бутадиен-1,3	Na-нафталин	Гексан	5,98	3,48	0,0017	35	78	76
		1-Гексен	6,97	1,48	0,0010	46	73,5	13
		1-Гексен	5,62	3,35	0,0050	88	63,7	9,5
Бутадиен-1,3	Na-дифенил	Гексан	5,19	3,23	0,0016	47	102	104
		1-Гексен	4,56	4,47	0,0022	70	153	36,5
		1-Гексен	5,40	3,41	0,0017	47	102	24
Изопрен	Na-дифенил	Гексан	5,50	2,65	0,0029	74	92	10,5

$1/DP_2 - 1/DP_0$  или  $1/DP - 1/DP_1$ , найти  $c = k'_4 / k_2$  как тангенс угла наклона соответствующей прямой. Из рисунка видно, что полученные значения для 1-пентена, 1-гексена и 1-нонена удовлетворительно ложатся на прямые линии, проходящие через начала координат как для бутадиена-1,3, так и для изопрена. При проведении полимеризации бутадиена-1,3 в присутствии Na-нафталина и Na-дифенила было установлено (табл. 2), что в гексане молекулярный вес получаемого полибутадиена совпадает с расчетным кинетическим молекулярным весом  $M_k = \frac{108(M_0 - M)}{n_0}$

в то время как молекулярный вес полибутадиена, получаемого в 1-гексене, значительно ниже  $M_k$ . Полимеризация изопрена в гексане приводит к получению полимеров с молекулярным весом значительно более низким, чем расчетный  $M_k$ . Как видно из приведенных данных (табл. 1, 2 и рисунок), при полимеризации изопрена и транс-пентадиена-1,3 имеет место реакция передачи цепи через мономер в инертном растворителе (бензол, гексан). При полимеризации бутадиена и изопрена в растворе  $\alpha$ -углеводородов происходит передача цепи через растворитель. Из рисунка были найдены константы переноса для соответствующих  $\alpha$ -углеводородов (табл. 3).

Данные табл. 3 позволяют сделать вывод, что как для бутадиена, так и для изопрена величины констант переноса возрастают в ряду 1-пентен < 1-гексен < 1-нонен.

Согласно полученным результатам (табл. 2) при полимеризации изопрена в гексане имеет место передача цепи через мономер. В еще большей степени эта передача характерна для транс-пентадиена-1,3 (табл. 1), тем

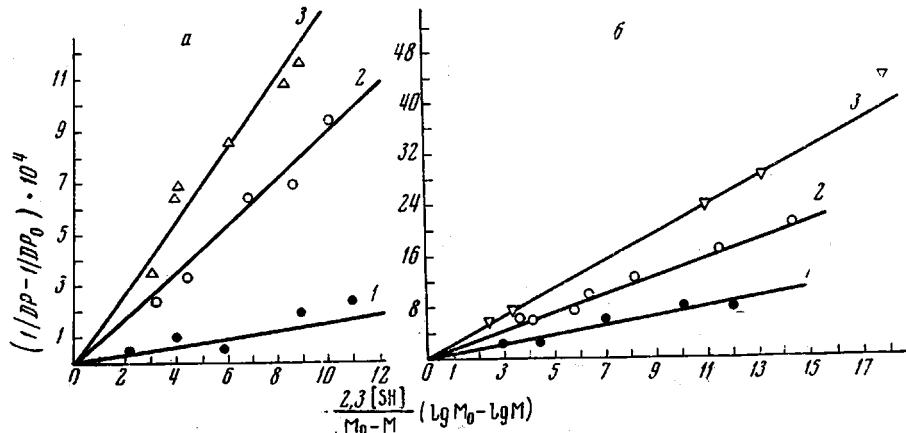
Таблица 3

Значение констант переноса через растворитель при полимеризации бутадиена-1,3 и изопрена в среде  $\alpha$ -олефинов под влиянием металлического матрия при 60°

Мономер	Растворитель	$\frac{k'_4}{k_2} \cdot 10^4$
Бутадиен-1,3	1-Пентен	0,25
	1-Гексен	0,97
	1-Нонен	1,55
Изопрен	1-Пентен	0,75
	1-Гексен	1,45
	1-Нонен	2,20

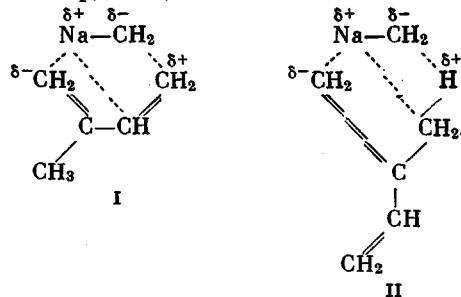
более, что исходный инициатор (натрий) как в случае изопрена, так и в случае *транс*-пентадиена-1,3 расходуется незначительно. В то же время даже при полном использовании натрия молекулярный вес полипирилена не может быть ниже 6000—7000.

Значительно большее понижение молекулярного веса при полимеризации *транс*-пентадиена-1,3 может быть связано как с уменьшением скорости роста цепи, так и с большим положительным индуктивным эффектом метильной группы, что приводит к меньшему значению частичного заряда четвертого атома углерода у *транс*-пентадиена-1,3 по сравнению с величиной, частичного заряда второго углерода изопрена [11]. Следстви-

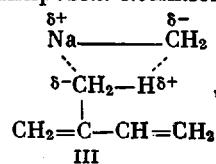


Определение констант переноса цепи на  $\alpha$ -олефиновый углеводород при полимеризации бутадиена-1,3 (а) и изопрена (б) в присутствии металлического Na при 60°: 1 — 1-пентен; 2 — 1-гексен; 3 — 1-нонен

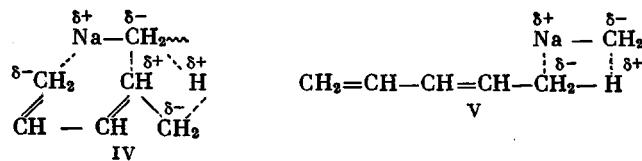
ем этого может быть большая протонизация водородов метильной группы. Отсюда можно предположить для изопрена наиболее вероятным образование промежуточных координационных комплексов типа I или II



причем возможна перегруппировка комплекса II в комплекс III



а для *транс*-пентадиена-1,3 — комплекса IV, способного к перегруппировке в комплекс V



Таким образом, как изопрен, так и *транс*-пентадиен-1,3 могут не только координироваться у противоиона, но и сольватировать карбанион протонизированными водородами метильной группы, о чем свидетельствует реакция передачи цепи через мономер.

При этом сольватирующая способность молекулы *транс*-пентадиен-1,3 должна быть значительно выше, если дополнительно учесть не только большую протонизацию водородов, но и возможность одновременно координироваться у катиона активного центра и сольватировать карбанион, что маловероятно для изопрена.

Способность  $\alpha$ -олефиновых углеводородов передавать цепь связана с активностью в реакции металлации водородов при углеродном атоме, находящемся в аллильном положении [12]. Известно, что основность олефиновых углеводородов падает с увеличением их молекулярного веса [13]. Очевидно, с уменьшением молекулярного веса  $\alpha$ -олефинового углеводорода увеличивается донорная способность двойной связи и, как следствие этого, протонизация водородов  $\alpha$ -углеродного атома. По-видимому, активность  $\alpha$ -олефинов и реакции металлации должна также увеличиваться с уменьшением их молекулярного веса. Наблюдаемая нами обратная картина по величинам констант переноса может быть связана только с тем, что значение константы скорости роста цепи будет возрастать в большей степени, чем значение константы скорости передачи.

#### Выводы

1. Показано участие  $\alpha$ -олефиновых углеводородов в реакции передачи цепи при полимеризации бутадиена-1,3 и изопрена на металлическом Na и Na-ароматических комплексах.

2. Определены константы передачи цепи через растворитель и установлено, что они для указанных выше диенов возрастают в ряду 1-пентен < < 1-гексен < 1-нонен.

3. При полимеризации изопрена и *транс*-пентадиена-1,3 имеет место реакция передачи цепи через мономер. Активность мономеров в этой реакции возрастает в ряду бутадиен-1,3 < изопрен < *транс*-пентадиен-1,3.

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

Поступила в редакцию  
20 V 1969

#### ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Остромысленский, ЖРФХО, 48, 1075, 1104, 1916.
2. В. Н. Львов, Каучук и резина, 1940, № 7, 16.
3. И. В. Ракитянский, М. Ю. Леках, Ж. синтетич. каучука, 1936, № 9, 6.
4. И. А. Лившиц, Диссертация, 1946.
5. Д. И. Шлифер, Диссертация, 1952.
6. А. П. Титов, И. А. Лившиц, Ж. общ. химии, 29, 1605, 1959.
7. А. J. Van Pelt Jr., J. P. Wibaut, Recueil trav. chim., 60, 55, 1941.
8. Б. А. Казанский и др., Ж. общ. химии, 17, 1503, 1947.
9. K. Ziegler, H. Kolopius, J. Amer. Chem. Soc., 47, 435, 1930.
10. M. Szwarc, M. Levy, R. Milkovich, J. Amer. Chem. Soc., 78, 2656, 1956.
11. А. Абкин, С. Медведев, Ж. физ. химии, 13, 705, 1939.
12. A. Yulg, J. F. Labarge, Compt. rend., 252, 4001, 1961.
13. A. A. Morton et al., J. Amer. Chem. Soc., 67, 2224, 1945.
14. М. Н. Рожкова и др., Докл. АН СССР, 118, 299, 1958.

#### PARTICIPATION OF OLEFINIC HYDROCARBONS IN CHAIN TRANSFER AT POLYMERIZATION OF SOME CONJUGATED DIENES CAUSED BY METALLIC SODIUM AND SODIUM-AROMATIC COMPLEXES

I. A. Ltvshits, Yu. B. Podol'nt

##### Summary

Effects of 1-pentene, 1-hexene and 1-nonenе on polymerization of butadiene-1,3, isoprene and *trans*-pentadiene-1,3 caused by Na, Na-naphthalene and Na-diphenyl has been studied. Chain transfer through  $\alpha$ -olefine molecules has been shown at polymerization of butadiene and isoprene. The chain transfer constants increase in the series: 1-pentene < 1-hexene < 1-nonenе. Chain transfer through monomer is increased in the series: butadiene-1,3 < isoprene < *trans*-pentadiene-1,3.