

Выводы

1. Исследовано влияние θ -температуры на невозмущенные размеры молекул статистического сополимера хлоропрена с дихлорбутадиеном ($X_A = 0,6$) в растворах на основании измерения характеристической вязкости в идеальных смешанных растворителях.

2. Полученные результаты свидетельствуют о том, что увеличение θ -температуры приводит к значительному ослаблению близкодействия в молекулярных цепях сополимеров, что проявляется в уменьшении невозмущенных размеров молекул приблизительно на 15%. При этом не обнаружено специфическое влияние θ -растворителей на гауссову структуру сополимера в невозмущенном состоянии.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
полимерных продуктов

Поступила в редакцию
22 XII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Геворкян, Е. С. Егиян, Н. Г. Оганесян, Научные труды ВНИИПолимер, вып. 3, 11; 1970.
2. А. В. Геворкян, Изв. АН АрмССР, физика, 1, 195, 1966.
3. А. В. Геворкян, Р. В. Багдасарян, Л. Г. Мелконян, Изв. АН АрмССР, физика, 1, 81, 1966.
4. Н. Г. Карапетян, И. С. Бошняков, А. С. Маргарян, Высокомолек. соед., 7, 1993, 1965.
5. А. В. Геворкян, Е. С. Егиян, Н. Г. Оганесян, Р. В. Багдасарян, Высокомолек. соед., А12, 1078, 1970.
6. А. В. Геворкян, Р. В. Багдасарян, Л. Г. Мелконян, Изв. АН АрмССР, физика, 1, 75, 1966.
7. P. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953.
8. V. Crescenzi, P. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 86, 141, 1964.
9. Y. Shimura-Kambe, J. Phys. Chem., 72, 4104, 1968.
10. W. Stockmauer, M. Fixman, J. Polymer Sci., C1, 137, 1963.
11. И. Я. Поддубный, А. В. Подалинский, В. А. Гречановский, Высокомолек. соед., 8, 1556, 1966.
12. A. Dondos, H. Vevoit, Makromolek. Chem., 118, 185, 1968.
13. И. Я. Поддубный, А. В. Подалинский, Высокомолек. соед., А11, 400, 1969.

УДК 541.64:678.762

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БУТАДИЕНА-1,3 И ИЗОПРЕНА ПОД ВЛИЯНИЕМ НАТРИЙ-НАФТАЛИНА В СРЕДЕ α -ОЛЕФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

И. А. Лившиц, Ю. Б. Подольный

При полимеризации бутадиена-1,3, изопрена и *транс*-пентадиена-1,3 под влиянием металлического натрия и натрийароматических комплексов в среде α -олефиновых углеводородов имеет место реакция передачи цепи на растворитель, а для изопрена и *транс*-пентадиена-1,3 одновременно протекает реакция передачи цепи на мономер [1]. В литературе отсутствуют данные по кинетике полимеризации названных диенов под влиянием Натрифталинового комплекса.

В настоящей работе изучена кинетика полимеризации бутадиена-1,3 и изопрена в растворах *n*-гексана, 1-бутена, 1-пентена, 1-гексена и 1-гептена в интервале температур 0—30°.

Условия получения и подготовки мономеров, растворителей и инициатора описаны в предыдущей работе [1]. Кинетику полимеризации изучали dilatометрическим способом. Учитывая большие скорости процесса, нами были выбраны концентрации компонентов и общий объем реакционной смеси, позволившие сохранить изотермические условия реакции (объемное отношение мономера к растворителю

Влияние добавок тетрагидрофурана на константы роста k_2 и передачи цепи на растворитель k_4' в процессе анионной полимеризации бутадиена-1,3

Инициатор	Начальная концентрация, г·моль/л				η_0 [ТГФ]	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_{теор} \cdot 10^{-3}$	Конверсия, %	$2,3 \frac{[SH]}{n_0} \frac{m}{m_0} \times (\lg m_0 - \lg m)$	k_2 , л/моль·мин	$\frac{k_4'}{k_2}$	k_4' , л/моль·мин	Температура, °С
	1-гексен	бутадиен	инициатор	ТГФ									
Na-дифенил	4,56	4,47	0,0022	0,69	0,003	18	153	70	1,75	39	0,0016	0,0625	30
	5,4	3,41	0,0017	0,52	0,003	12	101	46,7	2,13	32	0,00186	0,0596	30
	5,25	3,19	0,0016	0,78	0,002	25	133	62	2,55	100	0,00069	0,069	30
	5,69	2,82	0,0014	0,69	0,002	20	111	50,9	3,09	94	0,00072	0,0377	30
	5,62	3,35	0,00498	0,178	0,0280	11,8	64,2	88,4	4,09	13	0,00091	0,0118	20
Na-нафталин	6,97	1,48	0,001	0,07	0,0140	13	73,3	45,8	6,3	19,8	0,00053	0,0108	20
	6,35	1,57	0,0014	0,34	0,0013	33	123	80	8,13	102	0,00015	0,015	20
	6,27	0,64	0,0013	2,04	0,0006	13	46,2	94	29,2	125	0,000105	0,0132	20
	4,37	2,43	0,001	3,02	0,0003	95	210	80	3,62	130	0,0001	0,013	20

не более 1 : 4 и общий объем реакционной смеси не более 25 мл). Среднечисленный молекулярный вес определяли осмотическим и изопиестическим способами. При изучении скорости полимеризации бутадиена-1,3 и изопрена при постоянном отношении концентраций Na-нафталина и тетрагидрофурана ($[n_0]/[ТГФ] = 0,03$) обнару-

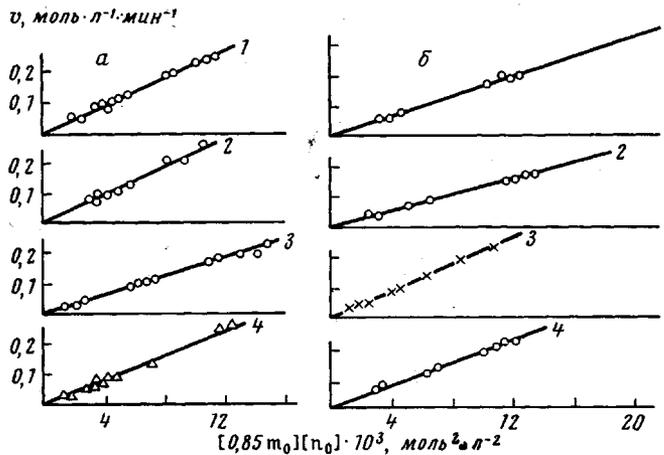


Рис. 1. Зависимость начальной скорости полимеризации v в различных растворителях от концентрации бутадиена-1,3 и натрий-нафталина (а) и изопрена и натрий-нафталина (б) при 20°:

а: 1 — 1-бутен, 2 — 1-пентен, 3 — 1-гексен, 4 — 1-гептен;
б: 1 — гексан, 2 — 1-бутен, 3 — 1-пентен, 4 — 1-гексен

$$v = k_2 \cdot m \cdot n_0 \quad (1)$$

жена зависимость первого порядка по концентрации мономера и инициатора (рис. 1), и, следовательно, уравнение для скорости полимеризации имеет вид

Уравнение (1) позволяет сделать вывод об отсутствии влияния стадии иницирования на скорость всего процесса и, следовательно, определить константы скорости передачи на мономер k_1 (1) по уравнению

$$\frac{1}{DP_1} = \frac{1}{DP_0} + \frac{k_1}{k_2}, \quad (2)$$

константы скорости передачи на растворитель k_4' по уравнению

$$\frac{1}{DP_2} = \frac{1}{DP_0} + \frac{k_4'}{k_2} \cdot 2,3 \frac{[SH]}{m_0 - m} (\lg m_0 - \lg m) \quad (3)$$

и k_2 и k_2' в случае одновременного протекания обоих процессов по уравнению

$$\frac{1}{DP} = \frac{1}{DP_0} + \frac{k_2}{k_2'} + \frac{k_2'}{k_2} \cdot 2,3 \frac{[SH]}{m_0 - m} (\lg m_0 - \lg m) \quad (4)$$

(D — среднечисленная длина цепи, P — степень полимеризации).

Известно, что электронодонорные добавки оказывают существенное влияние на скорость роста полимерных цепей в процессе анионной полимеризации [2]. Поскольку Na-нафталиновый комплекс находится в растворе тетрагидрофурана, интересно было выяснить влияние концентрации

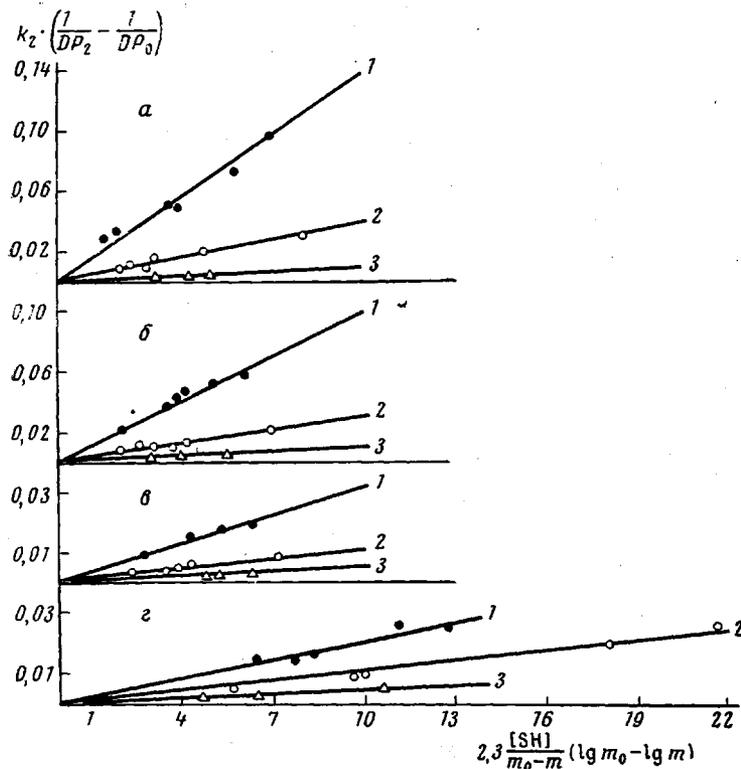


Рис. 2. Определение констант скорости передачи цепи на растворитель k_2' при полимеризации бутадиена-1,3 под влиянием натрий-нафталина:

а — 1-гептен, б — 1-гексен, в — 1-пентен, г — бутен; температура полимеризации: 1 — 20, 2 — 10, 3 — 0°

тетрагидрофурана на величины констант скоростей роста k_2 и передачи цепи на растворитель k_2' при полимеризации бутадиена-1,3. k_2 определяли по уравнению (1), а k_2' — по уравнению (3).

Полученные данные представлены в табл. 1. При изменении отношения концентраций $[n_0] / [ТГФ]$ на два порядка k_2 возрастает на порядок, в то время как значение k_2' практически остается постоянным. Вероятно, степень сольватации противоиона и диэлектрическая постоянная среды, которые имеют большое значение для актов роста, мало влияют на акты передачи цепи. Поскольку k_2 зависит от концентрации ТГФ, мы остановились на изучении реакции передачи цепи.

Если уравнение (3) представить в виде

$$k_2 \cdot \left(\frac{1}{DP_2} - \frac{1}{DP_0} \right) = k_2' \cdot 2,3 \frac{[SH]}{m_0 - m} (\lg m_0 - \lg m),$$

то получим выражение прямой линии, где $2,303 \frac{[SH]}{m_0 - m_1} (\lg m_0 - \lg m) -$ абсцисса, $k_2 \cdot \left(\frac{1}{DP_2} - \frac{1}{DP_0} \right) -$ ордината, а k_2' — тангенс угла наклона.

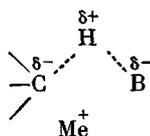
При полимеризации бутадиена-1,3 в растворе 1-бутена, 1-пентена, 1-гексена и 1-гептена в диапазоне температур 0—20° точки пересечения этих координат удовлетворительно ложатся на прямые, выходящие из начала координат (рис. 2), в тех же координатах построен рис. 3. Однако если учесть наличие передачи цепи на мономер при полимеризации изопрена в гексане, становится понятным тот факт, что зависимости, отражающие процесс в 1-бутене, 1-пентене и 1-гексене, отсекают от оси ординат отрезки, соответствующие значениям k_2 (табл. 2).

Полученные данные позволяют оценить значения энергий активации передачи цепи E_n (табл. 2).

Значения энергии активации реакции передачи цепи E_n на растворитель и предэкспоненциальных множителей этой реакции A_n при полимеризации бутадиена-1,3 возрастают в ряду 1-бутен < 1-пентен < 1-гексен < 1-гептен.

При полимеризации изопрена наблюдается более сложная зависимость. Значения энергии активации реакции передачи цепи на мономер E_{nm} и ее предэкспоненциального множителя возрастают в ряду гексан < 1-бутен < 1-гексен, 1-гептен.

Передача цепи в анионной полимеризации является фактически реакцией металлизации. Согласно взглядам Брис-Смита (3), при металлизации образуется переходный комплекс, строение которого выражается формулой



Как уже отмечалось, ответственными за реакцию передачи цепи на растворитель являются атомы водорода α -углеродного атома олефина [1]. Так как протонизация этих водородов происходит вследствие эффекта сопряжения второго рода между двойной связью и α -метильной или α -метиленовой группой непредельного углеводорода, можно представить переходный комплекс в реакции передачи цепи в виде

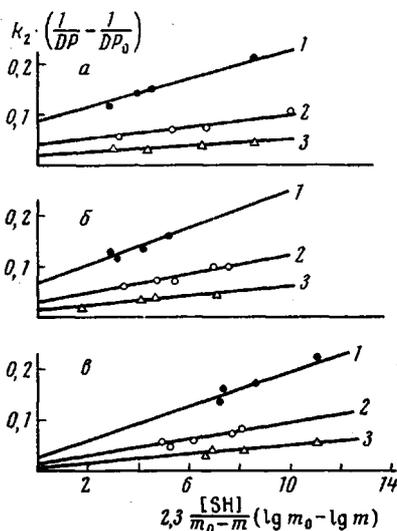
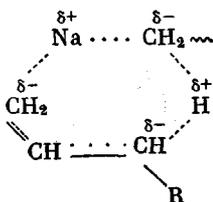


Рис. 3. Определение констант скорости передачи цепи на мономер k_2 и растворитель k_2' при полимеризации изопрена под влиянием натрия-нафталина:

α — 1-гексен, δ — 1-пентен, ν — 1-бутен; температура полимеризации: 1 — 30, 2 — 20, 3 — 10°

Таблица 2

Значение констант реакции передачи цепи при полимеризации бутадиена-1,3 и изопрена под влиянием Na-нафталина в различных растворителях

Растворитель	Температура, °C	$k_p \cdot 10^4$, л·мол ⁻¹ ·мин ⁻¹	$E_{пм}$, ккал/моль	$A_{пм}$, л·мол ⁻¹ ·мин ⁻¹	$k_p' \cdot 10^4$, л·мол ⁻¹ ·мин ⁻¹	$E_{п'}$, ккал/моль	$A_{п'}$, л·мол ⁻¹ ·мин ⁻¹
Б у т а д и е н - 1,3							
1-Бутен	0	—	—	—	5,02	10,6±1	1,7·10 ⁶
	10	—	—	—	10,0		
	20	—	—	—	21,5		
1-Пентен	0	—	—	—	4,42	15,1±1	6,3·10 ⁶
	10	—	—	—	11,23		
	20	—	—	—	31,3		
1-Гексен	0	—	—	—	9,34	18,0±1	3,0·10 ¹¹
	10	—	—	—	29,5		
	20	—	—	—	100,0		
1-Гептен	0	—	—	—	10,24	20,0±1	1,1·10 ¹³
	10	—	—	—	38,9		
	20	—	—	—	141,5		
И з о п р е н							
Гексан	10	212,5	10,6±1	3,53·10 ³	—	—	—
	20	382,5	—	—	—	—	—
	30	758,0	—	—	—	—	—
1-Бутен	10	50,0	12,9±1	46,1·10 ⁶	41,2	12,2±1	8,19·10 ⁶
	20	110,0	—	—	81,8		
	30	230,0	—	—	175,0		
1-Пентен	10	139,7	13,1±1	197,5·10 ⁶	44,7	11,8±1	6,32·10 ⁶
	20	302,0	—	—	90,2		
	30	677,0	—	—	184,0		
1-Гексен	10	188,5	12,8±1	161,0·10 ⁶	29,9	12,5±1	14,3·10 ⁶
	20	407,0	—	—	60,3		
	30	872,0	—	—	134,0		

Брис-Смит считает, что отрыву протона в реакции металляции благоприятствует силовое поле катиона, а скорость реакции определяется стадией разрыва связи углерода с водородом.

По-видимому, возрастание значений энергий активации и предэкспоненциальных множителей реакции передачи цепи в ряду 1-бутен < 1-пентен < 1-гексен < 1-гептен связано с уменьшением основных свойств α -олефинов по мере роста величины алифатического радикала [4]. В этом случае уменьшается прочность промежуточного комплекса, понижается влияние противоиона и, следовательно, затрудняется отрыв протона.

Менее четкая картина, полученная при полимеризации изопрена по сравнению с бутадиеном-1,3, связана, по-видимому, с тем, что изопрен образует менее стабильный и, следовательно, более реакционноспособный карбанион [5,6]. Это значительно облегчает реакцию металляции и уравнивает различную активность в реакции передачи цепи α -олефинов разного строения. Об этом же свидетельствуют более низкие значения энергии активации и предэкспоненты реакции передачи на 1-пентен и 1-гексен по сравнению со значениями этих величин, полученных при полимеризации бутадиена-1,3.

Выводы

1. Изучена кинетика полимеризации бутадиена-1,3 и изопрена под влиянием Na-нафталина в среде гексана, 1-бутена, 1-пентена, 1-гексена и 1-гептена.

2. Установлена зависимость первого порядка скорости реакции по концентрации мономера и инициатора и показано, что с увеличением концен-

трации электронодонорной добавки тетрагидрофурана возрастает значение константы скорости роста, а значение константы передачи на растворитель остается постоянным.

3. Энергия активации реакции передачи цепи на растворитель E_n и A_n для бутадиена-1,3 увеличивается в ряду 1-бутен < 1-пентен < 1-гексен < 1-гептен.

Энергия активации реакции передачи цепи на мономер E_{nm} и A_{nm} для изопрена возрастает в ряду гексан < 1-бутен < 1-пентен, 1-гексен.

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

Поступила в редакцию
22 XII 1969

ЛИТЕРАТУРА

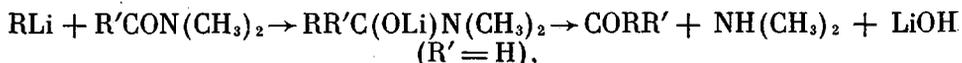
1. И. А. Лившиц, Ю. Б. Подольный, Высокомолек. соед., А12, 2655, 1970.
2. M. Morton, L. I. Fetters, J. Polymer Sci., A2, 3311, 1964.
3. D. Bryce-Smith, J. Chem. Soc., 1954, 1079.
4. М. Н. Рожкова, Н. В. Гостунская, Б. А. Казанский, Докл. АН СССР, 118, 299, 1958.
5. Ю. Л. Спириин, Д. К. Поляков, А. Р. Рантмахер, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 139, 899, 1961.
6. M. Shima, D. N. Bhattacharyya, J. Smid, M. Szwarc, J. Amer. Chem. Soc., 85, 1306, 1963.

УДК 541.64:547.25

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ДИМЕТИЛФОРМАМИДА С *n*-БУТИЛЛИТИЕМ

В. Н. Красулина, А. В. Новоселова, А. А. Коротков

В последнее десятилетие диметилформамид (ДМФА) нашел широкое применение в промышленности и в лабораторной практике как полярный растворитель с хорошей растворяющей способностью. Особенно увеличилось производство и использование ДМФА после того, как была открыта его способность растворять полиакрилонитрил, плохо растворимый или совсем нерастворимый в обычных растворителях. Зилка и сотрудники использовали ДМФА как растворитель [1, 2] или как электронодонорную добавку к неполярному растворителю [3] при полимеризации акрилонитрила под влиянием бутиллития. В наших исследованиях гомогенной полимеризации акрилонитрила в среде ДМФА под влиянием бутиллития в связи с недостаточно хорошей воспроизводимостью результатов встал вопрос о выяснении возможности протекания реакции взаимодействия инициатора с растворителем. В литературе имеются указания на то, что продуктами взаимодействия литийорганических [4] и магнийорганических [5] соединений с ДМФА, после разложения их водой, являются альдегиды и амины. Эванс [6] использовал реакцию алкилов лития с ДМФА для получения алифатических альдегидов и кетонов



считая, что реакция протекает через образование промежуточного продукта, подробно не исследованного.

Нами исследовано взаимодействие *n*-бутиллития (BuLi) с ДМФА и диметилацетамидом. Отрицательная качественная реакция на BuLi [7], проводимая сразу же после добавления его к ДМФА и диметилацетамиду, даже при -70° показывает, что это взаимодействие протекает мгновенно.