

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 4

1972

УДК 678.762.4.01:539.2

СТРОЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ 4-МЕТИЛПЕНТАДИЕНА-1,3

И. А. Лившиц, Т. Т. Денисова, В. И. Степанова

При изучении реакции полимеризации 4-метилпентадиена-1,3 (МП) на катализаторах анионного типа были найдены иные зависимости между условиями проведения процесса и строением полимеров, чем это имеет место для бутадиена и изопрена [1]. Природа щелочного металла не оказывает влияния на структуру полиметилпентадиена в случае полимеризации МП в массе.

При проведении процесса под влиянием C_4H_9Li в полярных средах содержание боковых групп в полимерах повышается при переходе от тетрагидрофурана (ТГФ) в качестве растворителя к диэтиловому эфиру (ДЭЭ) и дизопропиловому эфиру (ДИЭ) по мере понижения сольватирующей способности растворителя.

Интересно было выяснить, в какой мере при полимеризации под действием C_4H_9Li скажется на строении полимеров МП дальнейшее понижение основности растворителя, изменение степени сольватации противоиона активного центра при постепенной добавке полярного углеводорода к гексану и природа растворителя при проведении реакции в присутствии натрия и калия.

Представлялось интересным также установить, какое влияние окажет замена ТГФ на гексаметилфосфортиамид (ГМФТА), в котором, по-видимому, протекает свободно-анионный процесс полимеризации [2, 3]. С этой целью и было проведено настоящее исследование.

Экспериментальная часть

МП получали при контактном превращении смеси — 70% изопропилового спирта и 30% ацетона при 375° на видоизмененном катализаторе Лебедева [4].

Разделение изомеров (4-метилпентадиен-1,3 и 2-метилпентадиен-1,3) производили с помощью малеинового ангидрида в присутствии гидрохинона при 5° [5]. Содержание основного продукта, определенное хроматографически (хроматограф Гриффин, колонка 3,5 м × 4 мм, полистиленгликольадипинат (ПЭГА) на ИНЗ-600, гелий 1 л/час), составляло 99,8%. Т. кип. МП 76,8°, d_4^{20} 0,7208.

ТГФ марки «чистый» дополнительно очищали трехкратным кипчением над твердой калиевой щелочью.

ГМФТА импортный, фирмы «Merck», очищали путем многократной переконденсации в высоком вакууме над металлическим натрием.

Гексан использовали «чистый».

ДИЭ синтезировали из изопропилового спирта в присутствии серной кислоты [6], а затем дополнительно очищали многократным кипчением над твердой калиевой щелочью.

Дизопропилсульфид (ДПС) и дизениловый эфир (ДФЭ) — продукты марки «чистый».

1,2-Диметоксиэтан (ДМЭ) получали из метилцеллозолава и хлористого метила [7]: n_D^{20} 1,3813, d_4^{20} 0,8664, т. кип. 83,5—83,7°.

ДЭЭ (наркозный) смешивали с 10%-ным раствором закисного сернокислого железа, промывали водой и раствором соды, сушили хлористым кальцием.

Все растворители кипятили над металлическим натрием, разгоняли в атмосфере аргона и хранили в сосудах Шленка над натрием. Непосредственно перед проведением опытов растворители и МП дважды очищали C_4H_9Li .

Опыты по полимеризации в растворах проводили в стеклянных ампулах типа дилатометра, предварительно прогретых в вакууме 10^{-4} мм при $\sim 200^\circ$ для удаления следов кислорода и влаги. Заполнение ампул мономером и растворителем производили на распределительной гребенке. Щелочные металлы вводили в виде проволоки длиной 60–70 мм и диаметром 1,5 мм. Не вошедший в реакцию МП и растворитель удаляли под вакуумом. Полимер осаждали этиловым спиртом и сушили при 40 – 50° в вакууме.

Для характеристики полимеров МП определяли: содержание изобутенильных групп (1, 2-звенья) по методу окисления [8]; содержание 3, 4-звеньев методом ИК-спектроскопии; $[\eta]$ в бензole при 25° в вискозиметре с висячим уровнем и непрерывность по Кольтгоффу с помощью ICI [9].

Результаты и их обсуждение

При инициировании реакции полимеризации МП C_4H_9Li в растворе в гексане содержание изобутенильных групп в полимере составляет ~ 12 – 13% . При переходе к ТГФ количество 1,2-звеньев заметно не изменяется. В полимерах МП, полученных в растворе ДИЭ, содержание этих групп достигает 32–34% (табл. 1).

Как было указано ранее [1], при полимеризации МП под влиянием натрия и калия молекула мономера ориентируется определенным образом по отношению к активному центру, что приводит к преимущественному присоединению звеньев в положении 1, 4. Подобное явление имеет место в случае проведения реакции под влиянием C_4H_9Li в растворителях, обладающих высокой сольватирующей способностью. При уменьшении полярности связи углерод — литий, обусловленной понижением основности растворителя, число боковых групп в полимере увеличивается.

Проведенные исследования [1] давали основание полагать, что при замене ДИЭ на ДФЭ и ДПС, сольватирующая способность которых равна или ниже таковой для ДИЭ, будут получены полимеры со значительным содержанием внешних двойных связей. Данные, приведенные в табл. 1, показывают, что электронодонорная способность растворителя и связанная с этим ионность связи $M^+—R^-$ (M — металл) не является единственным фактором, определяющим строение полимеров МП. По-видимому, на структуру полимерной цепи влияют также и стericкие препятствия, возникающие в зависимости от конфигурации конца растущей цепи и противоиона [10, 11].

Можно было ожидать, что постепенное добавление полярных растворителей к гексану позволит получать активные центры разной степени сольватации, что приведет к образованию полимеров с различным содержанием боковых звеньев. Было изучено влияние добавок к гексану ТГФ и ДИЭ. Количество ТГФ в смеси изменяли от 0,02 до 72,3 об.%. Полимери-

Таблица 1
Строение полимеров МП, полученных в присутствии C_4H_9Li в различных средах

Раство- ритель	Темпера- тура по- лимери- зации, $^\circ$ С	Концентрация, моль/л		Содержание изобутениль- ных групп, %	$[\eta]$	Непре- дель- ность, %	Ссылка
		катализатора	МП				
Гексан	70	0,00175	1,75	12,5	0,16	85,0	
ДФЭ	20	0,0045	3,22	25,1	0,12	91,0	
ДПС	20	0,0062	3,43	23,0	0,4	98,0	
ДИЭ	70	0,0021	2,57	32,2	0,35	—	
	20	—	—	34,0	0,62	82,0	
ДЭЭ	70	0,0022	2,18	24,2	0,18	90,0	[1]
	20	—	—	25,3	0,5	—	[1]
ТГФ	70	0,0025	2,42	13,4	0,08	90,0	
	20	—	—	11,7	0,2	—	[1]
ГМФТА	20	0,0033	3,00	11,5	0,07	93,5	

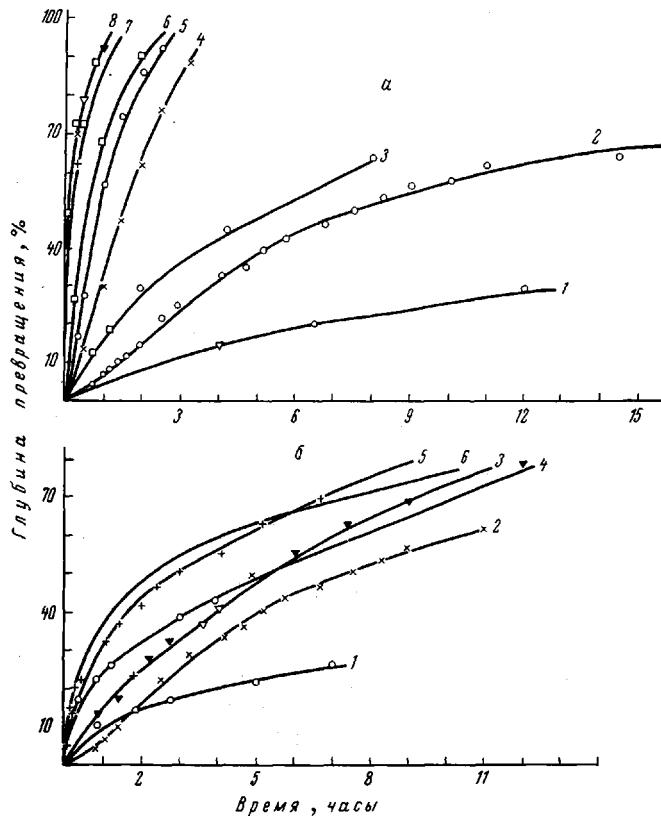


Рис. 1. Зависимость глубины полимеризации МП в присутствии $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ от времени в гексане при 70° с добавками ТГФ (а) и ДИЭ (б), об%:

а: 1 — 72,3; 2 — без ТГФ; 3 — 41,2; 4 — 0,02; 5 — 0,04; 6 — 8,1;
7 — 0,27; 8 — 1,18; б: 1 — 71,6; 2 — без ДИЭ; 3 — 1,81; 4 — 3,42;
5 — 6,8; 6 — 17,4

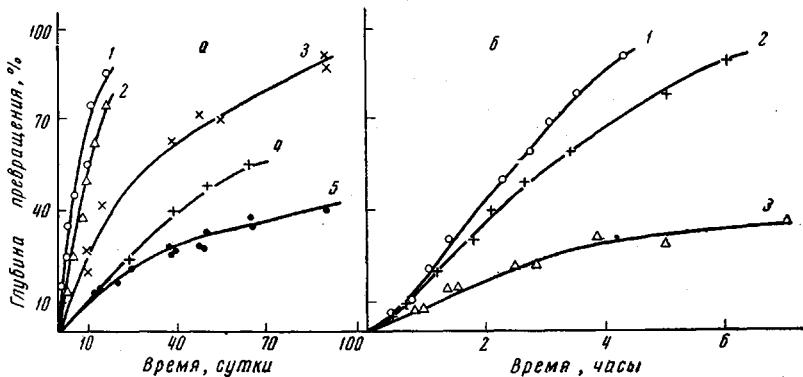


Рис. 2. Зависимость глубины полимеризации МП в присутствии натрия (а) и калия (б) в различных средах от времени:

а: 1 — ТГФ; 2 — натрийнафталин, ТГФ; 3, 4 — ДЭЭ; 5 — гексан; 1, 2, 4 — 20;
3, 5 — 70°; б: 1 — ДМЭ, 2 — ДЭЭ, 3 — гексан; 1, 2 — 20; 3 — 70°

Таблица 2

Характеристика полимеров МП, полученных в растворе в гексане с добавками ТГФ или ДИЭ при 70°

Полярная добавка			Характеристика полимера		
наименование	количество, об. %	[C ₄ H ₉ Li], моли	[η]	непредельность, %	содержание изобутенильных групп, %
Без добавки	—	—	0,2	86	12,0
ТГФ	0,02	1,0	0,26	93	14,2
	0,04	2,0	0,21	87,6	14,6
	0,27	13	0,22	87,0	12,9
	2,03	103	0,25	92,0	12,3
	8,10	106	0,18	90,4	12,9
	41,20	2060	0,09	90,5	14,6
	72,30	3550	0,07	89,6	14,7
ДИЭ	0,42	10	0,20	92,5	13,7
	1,81	50	0,24	—	18,5
	3,42	90	0,23	—	34,0
	6,80	180	0,30	94	30,0
	34,70	955	0,35	—	30,4
	71,60	2040	0,32	90,5	30,2

зацию проводили при 70° и концентрации C₄H₉Li, равной $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Скорость полимеризации резко возрастает при введении малых количеств ТГФ, достигает максимума при добавке 50 моль ТГФ на 1 моль C₄H₉Li. При дальнейшем увеличении содержания ТГФ в растворе скорость снова понижается (рис. 1, а). Аналогичная закономерность, как известно, имеет место при полимеризации бутадиена и изопрена [12]. Повышение скорости процесса наблюдается также при добавке ДИЭ к гексану (рис. 1, б).

Наибольшая скорость достигается при соотношении ДИЭ : C₄H₉Li, равном 500, затем скорость процесса понижается, и в чистом ДИЭ глубина превращения МП не превышает 30 %. Последнее, вероятно, можно объяснить разрушением активного центра вследствие его реакции с эфиром с образованием алкоголята лития.

Несмотря на резкое изменение кинетики полимеризации МП при постепенном введении в гексан ТГФ, количество внешних звеньев в полимере сохраняется постоянным (табл. 2).

При полимеризации МП в инертном углеводороде с добавками ДИЭ по мере увеличения содержания эфира в растворе наблюдается повышение количества 1,2-групп в полимерах и при отношении ДИЭ : C₄H₉Li, равном ~ 100, процент этих звеньев составляет величину, характерную для чистого эфира (табл. 3).

Полученные результаты дают основание считать, что степень сольватации (моно-, дисольваты) противоиона ТГФ не оказывает влияния на строение полимеров МП. При полимеризации в смесях гексана с ДИЭ процесс протекает на сольвированных и несольвированных растворителем активных центрах, и структура полиметилпентадиена определяется количеством этих центров и скоростью полимеризации на каждом из них.

Полимеры, полученные в присутствии C₄H₉Li в растворе ГМФТА, содержат сравнительно немного боковых звеньев (табл. 1). Это свидетельствует о том, что для свободно-анионного процесса полимеризации МП не характерно образование большого количества внешних групп, как это имеет место для бутадиена и изопрена [2, 3].

Для выяснения влияния природы среды на процесс полимеризации МП, инициированной натрием и калием, были проведены опыты при -70, 20 и 70° и концентрации мономера 2,3—2,6 моль/л. В качестве растворителей применяли: гексан, ДЭЭ, ТГФ и ДМЭ.

Таблица 3

**Характеристика полимеров МП, полученных в присутствии натрия и калия
в разных средах**

Природа катализатора	Природа растворителя	Температура полимеризации, °С	Содержание изобутенильных групп, %	$[\eta]$	Непредельность, %
Натрий	Гексан	70	12,6	0,06	86,8
	ДЭЭ	70	14,0	0,09	91,5
	»	20	13,3	0,16	90,0
	ТГФ	20	10,4	0,18	89,0
	»	-70	9,2	0,20	86,5
Натрийнафталин	ТГФ	20	13,1	0,12	88,0
Калий	Гексан	70	12,3	0,08	94,0
	ДЭЭ	20	12,5	0,08	92,0
	ТГФ	-70	13,9	0,09	86,0
	ДМЭ	20	11,3	0,11	88,0
		-70	13,4	0,12	86,0

При полимеризации МП в присутствии натрия скорость полимеризации, как и следовало ожидать, повышается при переходе от гексана к ДЭЭ и ТГФ: для достижения глубины превращения, равной 40%, при проведении реакции в растворе в гексане при 70° требуется 90 суток, в ТГФ при 20° — 5 суток (рис. 2). Аналогичное явление наблюдается и при полимеризации под влиянием калия, однако скорость реакции значительно выше, чем в случае применения натрия в качестве катализатора.

Строение полимеров МП, полученных при полимеризации в присутствии натрия и калия в различных растворителях, ничем не отличается от структуры полиметилпентадиена, образующегося в растворе инертного углеводорода. Содержание изобутенильных групп во всех полимерах составляет в среднем 12—13% (табл. 3).

По-видимому, ионность связи $\text{Na}-\text{R}$ и $\text{K}-\text{R}$ (R — радикал) достаточна для преимущественной ориентации молекулы МП в углеводородной среде в положении 1,4, поэтому замена гексана на полярный растворитель не сказалась на содержании боковых групп в полимере.

Винильные звенья (присоединение в положении 3,4) во всех полимерах МП не были найдены.

Исследования, проведенные нами с целью изучения связи между условиями полимеризации и строением полимеров пентадиена-1,3 [13] и 4-метилпентадиена-1,3, позволяют высказать некоторые соображения о механизме образования боковых звеньев при анионной полимеризации асимметрично построенных алкилзамещенных диеновых углеводородов. Мы полагаем, что боковые группы могут возникать путем непосредственного присоединения мономера к растущей полимерной цепи по связям 1,2 или 3,4. В случае несимметричных диенов создаются неодинаковые возможности внедрения по указанным связям благодаря стерическим препятствиям, вызванным заместителями у углеродных атомов.

Так, при инициировании реакции полимеризации *транс*-пентадиена-1,3 $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$, где расстояние между анионом и противоионом активного центра относительно мало, выявляются неблагоприятные условия для присоединения в положении 3,4 из-за наличия метильной группы у четвертого углеродного атома, поэтому в полимерах не обнаруживаются винильные звенья.

При проведении процесса в полярных средах по мере возрастания сольватирующей способности растворителей увеличивается размерность связи $\text{M}-\text{R}$, в связи с чем возникает возможность для образования звеньев 3,4, и при полимеризации в растворе ТГФ получены полимеры с одинаковым количеством групп 1,2 и 3,4 (20,3 и 21,7% соответственно) [13].

Значительно меньше винильных звеньев содержат полимеры *цис*-пентадиена-1,3 (в ТГФ при -70° 22,2% 1,2- и 5% 3,4-звеньев), что можно объяснить, как это отмечалось нами ранее, дополнительными стерическими затруднениями, создающимися положением метильной группы [13].

Наличие двух метильных групп у крайнего углеродного атома в молекуле МП делает невозможным присоединение диена в положении 3,4. Действительно, во всех полимерах МП винильные группы не были найдены.

Роль стерического фактора также велика и при получении поли-2-алкилзамещенных бутадиена. Преимущественное образование изопропенильных групп (по сравнению с 1,2-группами) при полимеризации изопрена, вероятно, не в малой степени обусловлено присутствием в мономере метильной группы в положении 2, вызывающей определенные препятствия для присоединения по связи 1,2 [14]. Еще в большей мере влияние боковой группы оказывается при построении полимерной цепи 2-бутилбутадиена-1,3 (ББ); в его полимерах, синтезированных в присутствии натрия в углеводородной среде, винильные звенья не обнаружены [15].

Выводы

1. Проведена полимеризация 4-метилпентадиена-1,3 (МП) в присутствии натрия и калия в разных средах. Показано, что природа растворителя не оказывает влияния на структуру образующихся полимеров.

2. Изучено влияние добавок дизопропилового эфира (ДИЭ) и тетрагидрофурана (ТГФ) к углеводородному растворителю при полимеризации в присутствии C_4H_9Li на строение полимеров МП. Установлено, что введение любых количеств ТГФ в полимеризуемую смесь не оказывается на содержании изобутенильных групп в полимерах МП; добавки ДИЭ приводят к постепенному повышению процента 1,2-связей, и при содержании $\sim 3,5\%$ эфира в смеси количество изобутенильных групп достигает величины, характерной для чистого ДИЭ.

3. Проведена полимеризация МП, инициированная C_4H_9Li , в среде растворителей, обладающих относительно малой сольватирующей способностью: дифениловый эфир и дипропилсульфид. Найдено, что изученные растворители не способствуют увеличению боковых звеньев в полимерах МП по сравнению с ДИЭ.

4. Показано, что строение полимеров МП, полученных под влиянием C_4H_9Li в растворе в гексаметилфосфортриамиде, аналогично структуре полиметилпентадиена, синтезированного в ТГФ.

5. Высказаны соображения о механизме образования боковых групп в полимерах асимметрично построенных алкилзамещенных диеновых углеводородов.

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

Поступила в редакцию
10 IX 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Лившиц, В. И. Степанова, Высокомолек. соед., 8, 1773, 1966.
2. А. Х. Багдасарьян, С. И. Бейлин, Е. Л. Воллерштейн, Б. А. Долгоплоск, В. М. Фролов, Высокомолек. соед., Б11, 243, 1969.
3. Л. Н. Москаленко, А. А. Арест-Якубович, С. С. Медведев, Б11, 395, 1969.
4. Ю. А. Горин, А. А. Васильев, А. К. Пантелеева, Ж. общ. химии, 17, 917, 1947.
5. G. B. Bachman, C. G. Goebel, J. Amer. Chem. Soc., 64, 787, 1942.
6. Препартивная органическая химия, под ред. Вульфсона, 1959, стр. 336.
7. J. V. Capinjola, J. Amer. Chem. Soc., 67, 1615, 1945.
8. И. А. Лившиц, В. И. Степанова, Ж. прикл. химии, 34, 1122, 1961.
9. T. S. Lee, I. M. Kolthoff, M. A. Mairs, J. Polymer Sci., 3, 66, 1948
10. В. И. Степанова, Диссертация, 1965.

11. Б. Л. Еруса́лимский, Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул, изд-во «Наука», 1968, стр. 116.
 12. M. Morton, L. J. Fetters, J. Polymer Sci., A2, 3311, 1964.
 13. И. А. Лившиц, Т. Т. Денисова, Докл. АН СССР, 179, 98, 1968.
 14. A. V. Tobolsky, C. E. Rogers, J. Polymer Sci., 40, 73, 1959,
 15. Л. М. Коробова, Диссертация, 1966.
-

STRUCTURE OF 4-METHYLPENTADIENE-1,3 POLYMERS

I. A. Livshits, T. T. Denisova, V. I. Stepanova

Summary

The effect of the polymerization conditions on the structure of 4-methylpentadiene-1,3 (MP) polymers has been studied. It is shown that the solvent nature and the reaction temperature do not affect the structure of polymethylpentadiene obtained in the presence of sodium and potassium. Tetrahydrofuran additions to hexane during polymerization of MP with butyl lithium do not lead to changes in the number of side groups. Introduction of diisopropyl ether (DIE) into inert hydrocarbon favors gradual increase of the isobutenyl groups content and after addition of ~3.5 vol.% ether the number of 1,2-units reaches the value characteristic of pure DIE (~32–34%). It has been found that the structure of MP polymers synthesized with the reaction initiated with butyl lithium in diphenyl ether and dipropyl sulfide is similar to that of polymethylpentadiene obtained in diethyl ether. The polymerization of MP with butyl lithium in hexamethylphosphoric triamide does not involve formation of a large number of side double bonds, unlike what is the case for butadiene and isoprene. In all MP polymers no vinyl units have been detected. Some suggestions are made regarding the mechanism of formation of side groups in polymers of asymmetric alkyl-substituted diene hydrocarbons.
