

В работе был синтезирован полиамид на основе *n*-фенилендиамина, который растворялся только в серной кислоте. Поскольку в концентрированной серной кислоте шла деструкция полимера, вязкость полиамида на основе *n*-фенилендиамина не определяли; остальные исследования этого продукта проводили аналогично другим полимерам.

Выводы

1. Низкотемпературной поликонденсацией дихлорангидрида 1,4-ди(карбоксиметокси)бензола и ряда диаминов синтезированы полиамиды с простыми эфирными связями.

2. Описаны свойства полученных полиамидов и показано, что они термически устойчивы до 300—350°.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
2 IX 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Донецкий, Диссертация, 1969.
2. Л. Б. Соколов, Поликонденсационный метод синтеза полимеров, изд-во «Химия», 1966, стр. 199.
3. Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, И. А. Донецкий, Труды МХТИ, 1969 г., вып. LXI, стр. 122.
4. Н. М. Козырева, О. Я. Федотова, М. Л. Кербер, Г. С. Колесников, Высокомолек. соед., Б12, 230, 1970.

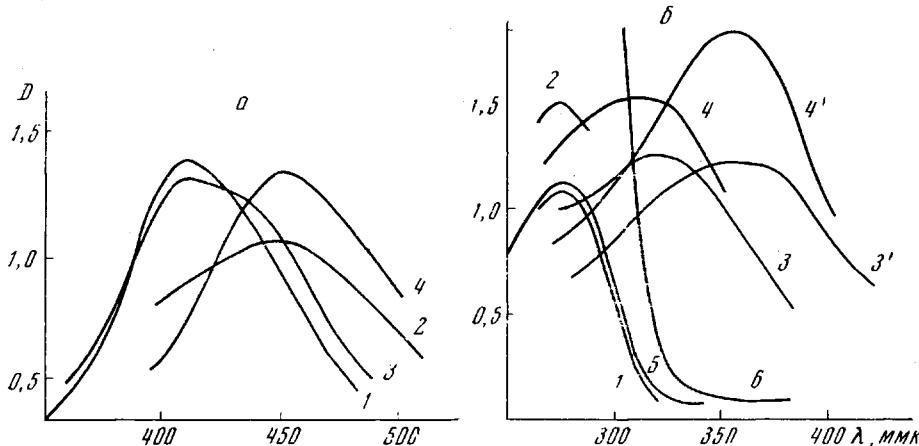
УДК 541.64:547(538.141 + 315.2)

О МЕХАНИЗМЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА СО СТИРОЛОМ В ПРИСУТСТВИИ ЛИТИЙОРГАНИЧЕСКИХ ИНИЦИАТОРОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ТРЕТ.БУТИЛАТОМ КАЛИЯ

*P. В. Басова, З. Ф. Диценко, А. Р. Гантмахер,
|С. С. Медведев|*

Известно, что при сополимеризации бутадиена или изопрена со стиролом под действием литийорганических соединений можно получить либо полимер, содержащий блоки 1,4-диена и стирола (в углеводородной среде) [1—3], либо статистический сополимер с высоким содержанием 1,2-(3,4)-структур в диеновых звеньях полимерной цепи (в полярных растворителях) [2, 3]. В последнее время появились сообщения о возможности сближения констант сополимеризации бутадиена и стирола в углеводородной среде без существенного изменения структуры диеновых звеньев путем модификации литиевых инициаторов небольшими количествами алкоголятов других щелочных металлов, в частности трет.бутилатом калия [4]. Имеющийся экспериментальный материал пока явно недостаточен для понимания механизма действия этой интересной инициирующей системы. В связи с этим для выяснения характера активных центров в такого рода процессах мы использовали метод измерения электронных спектров поглощения (ЭСП). В данной работе изучали влияние трет.бутилата калия на ЭСП «живущих» полимеров, полученных при полимеризации диенов и мономеров винилароматического типа с литиевым противоионом в углеводородных растворителях. Алкоголяты калия и лития получали реакцией трет.бутилового спирта с соответствующими щелочными металлами, отгоняли избыточный спирт и очищали алкоголят возгонкой в вакууме. Трет.бутилат лития переводили в раствор в гексане, а трет.бутилат калия использовали в виде порошка. Измерение спектров проводили в кварцевой кювете с толщиной поглощающего слоя 1 мм на приборе СФ-4 по обычной методике, принятой для спектральных исследований живущих полимеров [5]. Использовали тщательно очищенные вещества, обработанные в последней стадии очистки порошком этиллития.

Исследовали влияние трет.бутилата калия на ЭСП полибутадиениллития (ПБЛ), полистириллита и продукта присоединения 1,1-дифенилэтоксика к ПБЛ — полибутадиенил-1,1-дифениллития (1,1-ДФЛ). Это соединение ароматического ряда, более близкое по строению к стирольному, чем к бутадиеновому центру растущей цепи, но с более стабильной



Влияние трет.бутилата калия на ЭСП 1,1-ДФЛ (а) и ПБЛ (б) в гексане:

а: 1 — 1,1-ДФЛ, 2 — 1,1-ДФК, 3 — 1,1-ДФЛ + трет.бутилат калия (8 : 1), 4 — 1,1-ДФЛ + трет.бутилат калия (~1 : 1); б: 1, 2 — ПБЛ в гексане (2 — при более высокой концентрации), 3 — ПБЛ сразу после приготовления, 3' — через неделю, 4 — ПБЛ + трет.бутилат калия (~1 : 1) — через 30 мин. после добавления алкоголята, 4' — через неделю (2, 4 и 4' при одной концентрации живущих концов), 5 — ПБЛ + трет.бутилат калия (8 : 1), 6 — то же, при более высокой концентрации живущих концов, через неделю после добавления трет.бутилата калия

в анионных процессах карбанионной компонентой*, обладает высокой чувствительностью ЭСП к сольватирующей способности растворителя, температуре и природе щелочного металла [7].

Было обнаружено, что введение трет.бутилата калия в соизмеримых с концентрацией литийорганического соединения количествах приводит к резкому изменению спектра 1,1-ДФЛ в гексане: исчезает полоса λ_{\max} 410 мкм и появляется новая полоса с максимумом поглощения 450 мкм (рисунок, а, кривые 1 и 4). Наблюдаемый эффект не связан с сольватацией молекул литийорганического соединения введенным алкоголятом, так как в присутствии таких же количеств алкоголята лития спектр 1,1-ДФЛ сохранялся неизменным. Изменения в спектре могут быть связаны с осуществлением реакции обмена



возможность протекания которой предполагалась ранее [8]. Действительно, синтезированный нами полибутадиенил-1,1-дифенилкалий (1,1-ДФК), для получения которого в качестве инициатора использовали низкомолекулярный дикалийполи- α -метилстирол [9], характеризуется спектром с максимумом поглощения 450 мкм (рисунок, а, кривая 2).

В присутствии больших количеств трет.бутилата калия изменяется спектр и ПБЛ. В то время как живущий полибутадиен с литиевым противоионом достаточно устойчив и в его спектре нет изменений даже при длительном хранении при умеренной температуре, прибавление алкоголята калия (1 : 1) приводит к постепенному смещению максимума полосы поглощения в длинноволновую область (рисунок, б, кривые 2, 4 и 4, 4'). Полоса с максимумом 350—360 мкм появляется через 15—20 час. после добавления алкоголята. Интенсивность ее растет во времени, при этом понижается оптическая плотность в области 270—280 мкм, характерной

* По данным анионной сополимеризации стабильность карбанионов возрастает в ряду: полибутадиенил < полистирил < 1,1-дифенилалкил [6].

для исходного неизомеризованного ПБЛ. Наблюдаемые изменения в спектре связаны, по-видимому, с образованием полибутадиенилкалия (ПБК) по реакции (1) и с его дальнейшей изомеризацией. В спектре свежеприготовленного ПБК в гексане есть довольно широкая полоса в области 315—325 мкм (рисунок, б, кривая 3), которая при выдерживании образца смещается в длинноволновую область (рисунок, б, кривая 3').

Мы изучали также влияние трет.бутилата калия на спектр полистиролития (ПСЛ). Известно, однако, что при концентрации $\sim 10^{-3}$ моль/л образцы неизомеризованного живущего полистирола с противоионами лития, натрия и калия характеризуются практически неразличимыми спектрами [7]. При добавлении к ПСЛ эквимолярного количества трет.бутилата калия положение максимума полосы поглощения остается неизменным, однако цвет раствора при этом изменяется, превращаясь из оранжевого в ярко-красный, и несколько увеличивается оптическая плотность в длинноволновой части спектра. При этом новых полос поглощения обнаружить не удалось, однако наблюдаемые факты могут служить указанием на наличие обмена и изомеризации образующегося при этом калийполистирола в указанных условиях.

Таким образом, на примере 1,1-ДФЛ, ПБЛ и, в известной степени, ПСЛ показана принципиальная возможность обмена литиевого противоиона на калий при реакции живущих полимеров с трет.бутилатом калия. Естественно предположить, что положение равновесия реакции (1) зависит от природы карбанионной компоненты R в LiR. Однако проверить правильность этого предположения на примере исследованных нами веществ весьма затруднительно, поскольку в случае живущих полимеров бутадиена и стирола образование ПБК и ПСК сопровождается реакциями изомеризации, и образующиеся при этом продукты не являются индивидуальными соединениями. Выявление различий поведения живущих полимеров диенового и винилароматического типа в реакции с трет.бутилатом калия имеет существенное значение для решения вопроса о том, каким образом алкоголят калия, значительно увеличивая относительную реакционную способность стирола в сополимеризации, почти не влияет на структуру диеновых звеньев. Простая аддитивная схема, согласно которой в цепи сополимера есть сегменты, образованные как на центрах Li—C, так и на K—C [10], удовлетворительно объясняя увеличение содержания стирола в сополимере, оставляет в стороне вопрос о причинах практической неизменности микроструктуры диеновых звеньев. Однако эти два вопроса нельзя рассматривать изолированно.

В связи с тем, что статистический сополимер с высоким содержанием 1,4-структур образуется при отношении RLi : трет. C₄H₉ = 5—10 : 1, мы предприняли попытку обнаружить с помощью ЭСП характер активных центров в этих условиях. Вследствие отмеченной выше низкой чувствительности спектра литийполистирола к добавкам алкоголята калия в качестве соединения, в некоторой степени моделирующего активный центр стирольного типа, использовали 1,1-ДФЛ.

Было обнаружено, что добавление к ПБЛ трет.бутилата калия в указанном выше отношении не вызывает изменений в спектре ПБЛ (рисунок, б, кривые 1, 5, 6), т. е. в этих условиях не образуется сколько-нибудь заметных количеств ПБК. Предварительно специальными опытами было установлено, что ПБК имеет, по крайней мере, не меньший молярный коэффициент экстинкции, чем ПБЛ (для изомеризованного ПБК он заметно выше). В случае 1,1-ДФЛ введение такого же количества алкоголята калия приводит к некоторому уширению полосы в длинноволновую сторону (рисунок, а, кривые 1 и 3), что связано, по-видимому, с образованием 1,1-ДФК, поглащающего в длинноволновой области ($\lambda_{\text{макс}} = 450$ мкм (рисунок а, кривая 4)). Эффект влияния природы карбанионной компоненты на положение равновесия (1) становился особенно наглядным, когда в одном опыте (отношение RLi : трет.C₄H₉OK = 8 : 1) мо-

гократно вводили последовательно бутадиен и 1,1-дифенилэтилен, имитируя акты перекрестного роста, и наблюдали каждый раз образование некоторой части центров К—С после введения 1,1-дифенилэтилена и полное их превращение в центры Li—С после присоединения бутадиена.

На основании полученных данных можно заключить, что положение равновесия (1) зависит от природы R и что равновесие тем более смещено вправо, чем выше стабильность карбанионной компоненты активного центра. В случае ПСЛ, вероятно, так же, как и для 1,1-ДФЛ, равновесные концентрации живущих цепей с противоионом калия выше, чем для ПБЛ, и заметные количества центров К—С образуются уже при низких концентрациях алкоголята. Причем, согласно данным, полученным на примере ПБЛ и 1,1-ДФЛ, доля живущих цепей с противоионом калия возрастает с ростом стабильности карбанионной компоненты и, следовательно, для трех изучавшихся систем относительное содержание центров К—С должно возрастать в последовательности полибутадиенил < полистирил < < 1,1-дифенилалкил. В случае ПБЛ при низкой ($\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{10}$ от LiR) доле алкоголята равновесие практически нацело сдвинуто влево. Об этом же свидетельствует отсутствие влияния таких концентраций алкоголята на микроструктуру полибутадиена [8]. Именно с различной склонностью ПСЛ и ПБЛ к реакции обмена литиевого противоиона на калиевый связано, по-видимому, большее влияние алкоголятов на скорость полимеризации стирола по сравнению с бутадиеном [8].

Таким образом, так называемый статистический сополимер бутадиена и стирола, образующийся под действием инициирующей системы алкиллитий — трет.бутилат калия при относительно небольших концентрациях последнего состоит, по-видимому, из очень большого числа микроблоков бутадиена и стирола, причем бутадиен полимеризуется преимущественно на центрах Li—С, в то время как стирольные блоки образуются на центрах K—C.

Выводы

1. Изучено влияние добавок трет.бутилата калия на электронные спектры поглощения живущих полимеров различного строения в углеводородной среде.

2. Установлено влияние природы карбанионной компоненты R в LiR на склонность литийорганических соединений вступать в реакцию обмена с трет.бутилатом калия.

3. На основании полученных данных высказано предположение о возможном механизме формирования статистических сополимеров бутадиена со стиролом в углеводородной среде в присутствии смешанной каталитической системы, состоящей из алкиллития и небольших добавок трет.бутилата калия.

Научно-исследовательский физико-химический
институт им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
3 IX 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Коротков, Н. Н. Чеснокова, Высокомолек. соед., **2**, 365, 1960.
2. J. Kuntz, J. Polymer Sci., **54**, 569, 1961.
3. Ю. Л. Спирин, Д. К. Поляков, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, **139**, 899, 1961.
4. C. F. Wofford, Пат. США 3294768, 1966.
5. Д. К. Поляков, Диссертация, 1969.
6. А. Р. Гантмахер, Сб. Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул, изд-во «Наука», 1968, стр. 173.
7. Д. К. Поляков, Ю. Л. Спирин, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, **150**, 1051, 1963.
8. H. L. Hsieh, C. F. Wofford, J. Polymer Sci., **7**, A-1, 449, 1969.
9. Р. В. Басова, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, **158**, 876, 1964.
10. C. F. Wofford, H. L. Hsieh, J. Polymer Sci., **7**, A-1, 461, 1969.