

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПЕНТАДИЕНА-1,3
В СРЕДЕ ГЕКСАМЕТИЛФОСФОРТИАМИДА**

И. А. Лившиц, Т. Т. Денисова

В работе [1] показано, что при полимеризации изопрена C_4H_9Li в растворе в гексаметилфосфортиамиде (ГМФТА) в полимерных цепях наблюдается возрастание не только 3,4-, но и 1,2-ванильных групп. Звенья 1,2 и 3,4 образуются примерно в равном количестве, что, по мнению авторов, отражает свободно-анионный механизм формирования микроструктуры полизопрена.

Было высказано предположение, что наличие ванильных групп в полимерах пентадиена-1,3, полученных при его полимеризации C_4H_9Li в тетрагидрофуране (ТГФ), обусловлено протеканием свободно-анионных процессов полимеризации [2]. Можно было ожидать значительно более высокой по сравнению с ТГФ вероятности свободно-карбанионного роста полипентадиеновых цепей в среде ГМФТА и образования при этом полимеров с большим содержанием ванильных групп.

Полимеризация *цикло*- и *транс*-изомеров пентадиена-1,3 в среде ГМФТА протекает с высокой скоростью и заканчивается в течение 1—5 мин. При концентрации C_4H_9Li ниже $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а также при уменьшении концентрации мономера в растворе наблюдается понижение глубины превращения, что, очевидно, связано с дезактивацией активных центров.

При замене ТГФ в качестве растворителя на ГМФТА общее содержание боковых звеньев, а также количество ванильных групп несколько снижается (таблица). Это свидетельствует о том, что образование 3,4-ванильных звеньев не характерно для свободно-карбанионного процесса полимеризации пентадиена-1,3.

Условия полимеризации и строение полипентадиенов, образующихся под действием *n*-бутиллития

| $[C_4H_9Li] \cdot 10^3$, моль/л | Концентра- ция мономе- ра, моль/л | Раство- ритель | Темпера- тура полиме- ризации, °C | Глубина превраще- ния, % | $[\eta], dL/g$ | \bar{M}_n | Ненасыщен- ность, % от теории | Содержание звеньев, % | | |
|-------------------------------------|---|-------------------|--|--------------------------------|----------------|-------------|-------------------------------------|-----------------------------------|------|------|
| | | | | | | | | <i>транс</i> - (1,4 + 1,2)- | 1,2 | 3,4 |
| <i>Tранс</i> -пентадиен-1,3 | | | | | | | | | | |
| 3,68 | 3,65 | ГМФТА | 60 | 48 | 0,034 | 1020 | 87,7 | 53 | 18,0 | 9,0 |
| 3,26 | 5,60 | ГМФТА | 60 | 70 | 0,050 | | 85,8 | 51 | 21,5 | 12,0 |
| 2,10 | 2,30 | ТГФ | 60 | 98 | 0,064 | | 89,0 | 43 | 25,0 | 15,0 |
| 3,74 | 3,70 | ГМФТА | 20 | 38 | 0,036 | 1240 | 87,6 | 54 | 22,3 | 10,0 |
| <i>Цис</i> -пентадиен-1,3 | | | | | | | | | | |
| 2,82 | 3,68 | ГМФТА | 60 | 80 | 0,06 | | 87,7 | 61 | 20,2 | 0,5 |
| 3,50 | 3,0 | ТГФ | 60 | 98 | 0,30 | | 93,0 | 55,8 | 24,2 | 4,0 |
| 3,26 | 3,28 | ГМФТА | 20 | 78 | 0,10 | 2670 | 91,0 | 68 | 18,6 | 4,0 |

Зависимость между микроструктурой полипентадиенов и полярностью среды и инициатора [3] позволяет сделать вывод, что природа преобладающего бокового звена в полимерной цепи зависит от стерической доступности реакционных центров во внедряющейся молекуле мономера.

Стерические препятствия, создаваемые метильной группой при четырехуглеродном атоме молекулы пентадиена-1,3, для перекрывания орбиталей свободной пары электронов карбаниона ионной пары и π -орбиталей

диена, вероятно, настолько велики, что 1,2-присоединение с образованием пропенильного бокового звена является более предпочтительным, чем 3,4.

В молекуле *цис*-пентадиена-1,3 пространственное заполнение вокруг четырехуглеродного атома менее благоприятно по сравнению с *транс*-изомером, что находит отражение в понижении содержания 3,4-групп в полимерах этого мономера, как это уже нами отмечалось [3].

В отличие от наших данных в работе [4] показано образование значительно большего количества боковых 1,2-групп в полипентадиене, полученном при полимеризации *транс*-пентадиена-1,3 в ГМФТА на металлическом литии. Это расхождение, по нашему мнению, обусловлено различием в методике определения содержания боковых групп. Точное определение структурных единиц методом ПМР, который использован в работе [4], затруднительно вследствие пониженной ненасыщенности полимеров.

Экспериментальная часть

Полимеризацию проводили в ампулах типа дилатометров. Заполнение ампул очищенными C_4H_9Li мономерами и растворителями осуществляли в высоком вакууме (10^{-4} мм). Для полимеризации использовали *транс*- и *цис*-изомеры пентадиена-1,3 с чистотой не менее 99,8%. ГМФТА, импортный продукт фирмы «Мерк», очищали многократной перегонкой над Na в вакууме, ТГФ очищали кипячением над KOH и металлическим Na в атмосфере аргона. Полимеры осаждали метанолом.

Ненасыщенность определяли с помощью JCl по Кольтофу [5]. Содержание звеньев *транс*(1,4 + 1,2)-, а также 3,4-группы найдено методом ИК-спектроскопии, содержание 1,2-звеньев — методом озонолиза [6, 7, 3].

Характеристическую вязкость $[\eta]$ определяли в растворе бензола при $25 \pm 0,1^\circ$ в вискозиметре с подвиженным уровнем.

Средничисленный молекулярный вес \bar{M}_n определяли эбуллиоскопическим методом в бензole на эбуллиометре типа Рей [8].

Выводы

1. Исследована микроструктура полипентадиенов, полученных путем полимеризации C_4H_9Li *цис*- и *транс*-форм пентадиена-1,3.

2. Показано, что свободно-анионная полимеризация пентадиена-1,3 не сопровождается образованием полимеров с большим содержанием боковых звеньев, как это характерно для бутадиена и изопрена.

3. Высказаны соображения о роли стерического фактора в определении природы боковых звеньев при формировании макромолекулы полимеров пентадиена-1,3.

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

Поступила в редакцию
22 IX 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Х. Багдасарьян, С. И. Бейлин, Е. Л. Валлерштайн, Б. А. Долгоплоск, В. М. Фролов, Высокомолек. соед., **B11**, 243, 1969.
2. А. Х. Багдасарьян, Б. А. Долгоплоск, В. М. Фролов, Высокомолек. соед., **A11**, 2191, 1969.
3. И. А. Лившиц, Т. Т. Денисова, Докл. АН СССР, **179**, 98, 1968.
4. G. Friedman, M. Brini, Bull. Soc. chim. France, **4**, 1420, 1967.
5. T. S. Lee, J. M. Kolthoff, M. A. Mairs, J. Polymer Sci., **3**, 66, 1948.
6. А. И. Якубчик, В. К. Смирнова, Ж. прикл. химии, **35**, 159, 1962.
7. А. И. Якубчик, В. К. Смирнова, Ж. прикл. химии, **35**, 405, 1962.
8. Методы исследований полимеров, под ред. П. У. Аллена, Изд-во иностр. лит., 1961.