

**НАТРИЕВЫЕ АЛКОГОЛЯТЫ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ
ЭФИРОСПИРТОВ КАК СОЛЬВАТИРУЮЩИЕ АГЕНТЫ
В АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

Басова Р. В., Арест-Якубович А. А.

В последнее время в связи с задачей получения полибутадиена с преимущественным содержанием 1,2-звеньев методом растворной полимеризации [1] возник интерес к синтезу растворимых в углеводородных средах натрийорганических инициаторов полимеризации. Как известно, органические производные натрия нерастворимы в углеводородах; продукты, получаемые по реакции Вюрца, представляют собой смеси натрий-алкилов с галогенидами натрия [2]. Наиболее распространенный путь получения гомогенных инициаторов — реакция натрия с α -метилстиролом в среде или в присутствии эфирных растворителей. Как показано Шварцем, в среде ТГФ при этом образуются дианионы тетрамера α -метилстирола [3]. Мы исследовали возможность применения в качестве сольватирующих агентов твердых веществ — натриевых алкоголятов полифункциональных эфироспиртов, близких по строению к наиболее распространенным эфирным растворителям. В литературе описано применение аналогичных алкоголятов лития [4] и магния [5] в качестве добавок соответственно к литиевым и магниевым инициаторам.

Исследовали алкоголяты монозамещенных производных этиленгликоля — метилцеллозолва (МЦЗ, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), метилкарбитола (МКБ, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), полиэтиленгликоля (ПЭГ) и тетрагидрофурфурилового спирта (ТГФС, — CH_2OH). Для проведения реакции в ампулу, содержащую зеркало металлического натрия, вводили измеренное количество соответствующего спирта. После окончания реакции конденсировали растворитель и α -метилстирол ($c \sim 1$ моль/л). Концентрацию образующегося натрийорганического соединения определяли спектрофотометрически.

Полученные нами данные (табл. 1, 2) показывают, что как в реакции натрия с α -метилстиролом, так и в последующей полимеризации бутадиена, перечисленные выше алкоголяты эфироспиртов ведут себя как типичные электронодонорные агенты, по сольватирующей способности аналогичные соответствующим полнозамещенным эфирам — производным этиленгликоля. Следует отметить, что алкоголяты простых алифатических спиртов нормального и изостроения (этилового и трет.бутилового) такой способностью не обладают (табл. 1). По-видимому, существенную роль, определяющую сходство поведения эфироалкоголятов и полнозамещенных эфиров, играет наличие в этих веществах группировки $\text{R}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-$, которая придает им свойства бидентантного лиганда. Отношение добавка : натрий (моли) в большинстве случаев близко к 2, что соответствует имеющимся в литературе данным об устойчивости четырехкоординационных сольватов катиона натрия [3].

В спектрах полученных инициаторов содержатся четкие максимумы поглощения в области 335 — 340 нм, как и в спектре натрий- α -метилстирола в среде ТГФ [3]. Однако в отличие от реакции в ТГФ, где согласно данным Шварца, образуются только тетрамеры α -метилстирола [3], в углеводородных средах образуются более высокомолекулярные продукты. Так, олигомер, полученный при комнатной температуре в среде толуола в присутствии добавки ТГФ (0,6 моль/л) при начальной концентрации α -метилстирола 0,6 моль/л, имел M_n (определен методом ИТЭК) ~ 1000 , т. е. содержал в среднем восемь мономерных звеньев. Аналогичное обра-

Таблица 1

Синтез натрий- α -метилстирольных инициаторов в присутствии различных сольватирующих агентов при комнатной температуре

Сольватирующий агент	Концентрация, моль/л	Растворитель	Время реакции, часы	Концентрация карбанионов в растворе, моль/л
МЦЗ	0,1	Бензол	24	0,06
МКБ	0,3	Толуол	1	0,1
ПЭГ	0,8 *	Бензол	24	0,1
ТГФС	0,3	»	48	0,11
ДМЭ	0,3	Толуол	24	0,15 **
ДМЭ ***	0,3	»	24	0,016 ***
ДЭД ****	0,2	Бензол	24	0,1
C ₂ H ₅ ONa	0,2	Толуол	120	Реакции нет
изо-C ₄ H ₉ ONa	0,4	»	120	То же

* ММ ПЭГ 2000, концентрация дана в расчете на осново-моль. ** Концентрация свежеприготовленного инициатора. *** После выдержки в течение 3-х дней. **** Диметоксизан. ***** Диэтиловый эфир диэтиленгликоля.

Таблица 2

Полимеризация бутадиена под действием натрий- α -метилстирольных инициаторов при комнатной температуре

Инициатор, №	Сольватирующая добавка	Условия полимеризации			Выход полимера, %	Структура полимера, %		
		концентрация инициатора, мкв. Na/l	среда	время, часы		1,2-	цис-1,4	транс-1,4
1	МЦЗ	0,05	Толуол	Бурная реакция с разогревом	100	60	13	27
2	»	0,002	»	3	60	71	12	17
3	»	0,01	»	72	50	—	—	—
4	МКБ	0,05	Толуол	Бурная реакция с разогревом	100	60	16	24
5	ТГФС	0,02	Бензол	0,25	50	72	5	23
6	ПЭГ	0,1	»	Бурная реакция с разогревом	100	71	5	24
7	ДМЭ	0,01	Толуол	То же	100	70	8	22
8	»	0,02	»	120	Нет	—	—	—
9	»	0,01	»	0,2	100	—	—	—

Примечание. Инициаторы 1—8 получены в среде толуола; 9 — в циклогексане; 1, 2, 4—7 — выдержаны при комнатной температуре не более 4 час.; 3—8 дней, 8—6 дней, 9—9 дней.

зование более высоких, чем тетрамер, живущих олигомеров наблюдалось ранее при реакции калия с α -метилстиролом в среде бензола [6].

Концентрация натрийорганических соединений в ароматических растворителях составляла $\sim 0,1$ моль/л; повышение концентрации алкоголята не приводит к увеличению концентрации натрия в растворе. При повышении температуры реакции до 120° (добавка — МЦЗ) концентрация натрия несколько повышается, однако образуются изомеризованные продукты с $\lambda_{\text{макс}} = 550 \text{ нм}$, в полимеризации неактивные.

Инициаторы, полученные в среде толуола, нестабильны. Выдержка в течение 3—5 суток при комнатной температуре приводит к постепенному обесцвечиванию раствора и выпадению осадка вследствие металлизации

ния растворителя, при этом активность инициаторов в полимеризации резко падает (табл. 2, инициаторы 2 и 3, 7 и 8).

В среде бензола, а также циклогексана инициаторы более стабильны, однако в циклогексане их растворимость значительно ниже.

Известно, что полимеризация бутадиена в толуоле под действием натрия в присутствии электронодоноров сопровождается реакциями передачи и обрыва цепи вследствие металлизации растворителя [7]. В наших опытах значения ММ полибутадиенов, полученных в толуоле, также были значительно ниже расчетных; в ряде случаев реакция обрывалась при небольших степенях превращения мономера. При применении бензола побочные явления уменьшались, но не устраивались полностью. В циклогексане полимеризация протекает гладко. Образующиеся полимеры содержали 60–70% звеньев 1,2-структуры, что характерно для полимеризации под действием соединений натрия в присутствии электронодоноров [8].

Таким образом, изложенные данные показывают принципиальную возможность получения полибутадиена с преимущественным содержанием 1,2-звеньев под действием натрийорганических инициаторов в углеводородных растворах в присутствии добавок эфироалкоголятов натрия.

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

Поступила в редакцию
13 II 1978

ЛИТЕРАТУРА

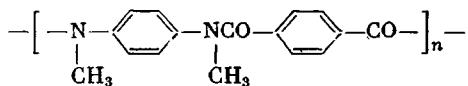
1. И. Н. Байкова, Е. З. Динер, Б. Т. Дроздов, И. И. Ермакова, В. А. Кроль, Пром-сть СК, 1976, № 10, 15.
2. Т. В. Талалаева, К. А. Кочешков, Методы элементоорганической химии, Литий, натрий, калий, рубидий, цезий, т. 2, «Наука», 1971.
3. М. Шварц, Анионная полимеризация, «Мир», 1971.
4. T. Narita, T. Tsuruta, J. Organomet. Chem., 30, 289, 1971.
5. T. Narita, Y. Kunitake, T. Tsuruta, Makromolek. Chem., 176, 3371, 1975.
6. Р. В. Басова, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 169, 368, 1966.
7. K. Gehrike, R. Schöne, Plaste und Kautschuk, 23, 726, 1976.
8. Р. В. Басова, А. А. Арест-Якубович, Д. А. Соловьев, Н. В. Десятова, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 149, 1067, 1963.

УДК 541.64:543.954

СИНТЕЗ ПОЛИ-(N,N'-ДИМЕТИЛ-n-ФЕНИЛЕНТЕРЕФТАЛАМИДА)

Котон М. М., Носова Г. И.

В настоящее время большое внимание исследователей привлекают ароматические полиамиды как волокнообразующие, термостойкие полимеры [1]. С целью расширения ассортимента полимеров этого ряда представляло интерес модифицировать поли-n-фенилентерефталамид путем замены водорода в амидной группе на метильный радикал. Для этого нами был получен в качестве исходного мономера N,N'-диметил-n-фенилендиамин [2] и его солянокислая соль, изучена их поликонденсация с дихлорангидридом терефталевой кислоты и синтезирован поли-(N,N'-диметил-n-фенилентерефталамид)



Молекулярная масса образующегося полимера зависит как от природы растворителя, так и условий проведения реакции (табл. 1). В условиях низкотемпературной поликонденсации полимер может быть получен со