

Л. Н. МОСКАЛЕНКО, А. А. АРЕСТ-ЯКУБОВИЧ

**АНИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БУТАДИЕНА  
В ГЕКСАМЕТИЛФОСФОРТРИАМИДЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ  
СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ I И II ГРУПП**

(Представлено академиком С. С. Медведевым 19 II 1970)

Недавно появились краткие сообщения <sup>(1, 2)</sup> об анионной полимеризации бутадиена в среде гексамети́лфосфортриамида (ГМФТ) под действием соединений щелочных металлов, а также дикротилмагния. ГМФТ, обладающий высокой сольватирующей способностью по отношению к катионам и высокой диэлектрической проницаемостью, в настоящее время широко применяется как растворитель для различных органических реак-

Таблица 1

Полимеризация бутадиена в среде ГМФТ при комнатной температуре под действием соединений металлов I и II групп

Металл	Содержание звеньев, %			Молекулярный вес · 10 <sup>-3</sup>	
	1,2	транс-1,4	цис-1,4	Расчетный*	Опытный
Li	77,0	21,0	2,0	29	159
Na (10°)	77,4	18,6	4,0	230	230
Na (50°)	73,6	21,8	4,6	23	113
K	76,7	18,9	4,4	22	21
Mg	76,7	19,0	4,3	—	—
Ca	74,0	19,2	6,8	—	—
Ba	74,7	21,7	3,6	—	—

\*  $\bar{M}_{расч} = 2 [M]_0 / C_{кат}$

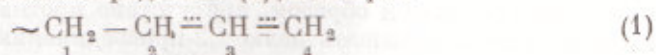
ций, например реакций металлизации <sup>(3, 4)</sup>. В частности, в среде ГМФТ не только щелочные, но и щелочноземельные металлы легко образуют комплексы с ароматическими углеводородами <sup>(5, 6)</sup>, которые, как нами было найдено, являются активными инициаторами полимеризации бутадиена. В табл. 1 приведены результаты исследования полимеризации бутадиена в среде ГМФТ под действием ароматических комплексов металлов I и II групп (микроструктуру определяли методом и.к. спектроскопии <sup>(6)</sup>; полимеры пересаждали для удаления остатков ГМФТ, имеющего поглощение в области аналитической полосы цис-1,4-группы). Полимеризация протекает с очень высокой скоростью и сопровождается значительным разогревом реакционной смеси. Поэтому для получения данных о температурной зависимости микроструктуры соответствующие опыты проводили путем подачи мономера через газовую фазу при давлении 10—15 мм рт. ст. в термостатированный реактор с магнитной мешалкой. Как видно из данных табл. 1, микроструктура полимеров, полученных в среде ГМФТ с различными металлами I и II групп, одинакова в пределах точности анализа, в то время как даже в наиболее полярных из ранее исследованных растворителей — ТГФ и диметоксиэтана (ДМЭ) — изменение противоположно даже в пределах I группы оказывало влияние на микроструктуру <sup>(7, 8)</sup>. Это соответствует ранее высказанному представлению о том, что в среде ГМФТ полимеризация бутадиена протекает в основном на свободных анионах <sup>(1, 2)</sup>, которое хорошо согласуется с кондуктометрическими данными (степень диссоциации литийполибутадиена на свободные ионы в ГМФТ при 20° и концент-

рации активных центров  $10^{-3}$  мол/л превышает 50% (°), в то время как в тех же условиях в ТГФ она составляет около 1%, а в ДМЭ — около 5% (10).

Молекулярный вес полимеров (вискозиметрический) в ряде случаев был близок к расчетному, в других был выше, по-видимому потому, что скорость присоединения мономера превышала скорость его распределения в растворе. Ни в одном случае молекулярный вес не был ниже расчетного. Это позволяет предположить, что в исследованных условиях ГМФТ не является передатчиком цепи. Исследовали также электронные спектры поглощения некоторых карбанионов в присутствии ГМФТ. Живущие полибутadiен и полистирол быстро изомеризуются с появлением интенсивных максимумов, соответственно, при 440 и 560 мμ. Положение основных (неизомеризованных) максимумов этих живущих полимеров, а также карбаниона 1,4-дифенилэтилена, близко к положению максимумов их натриевых солей в ТГФ; это подтверждает сделанный ранее вывод о близости спектров поглощения свободных ионов и ионных пар (11).

Для выяснения факторов, определяющих микроструктуру полибутadiена при различных механизмах полимеризации, интересно сопоставить строение свободноанионного полимера со строением радикального и катионного полимеров, с одной стороны, и с другой стороны — со строением анионных полимеров, образующихся на ионных парах (табл. 2).

При полимеризации бутadiена на «несвязанных» активных центрах (свободных ионах и радикалах) растущий конец цепи имеет строение замещенного аллильного иона или радикала (1), в котором



соответственно положительный либо отрицательный заряд, либо плотность неспаренного электрона распределены между углеродными атомами 2 и 4. Относительная реакционная способность атомов 2 и 4 определяет соотно-

Таблица 2

Микроструктура полибутadiена, полученного на активных центрах различной природы

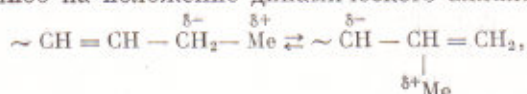
Активный центр	Условия полимеризации	Содержание звеньев, %			Источник
		1,2	цис-1,4	транс-1,4	
Свободный радикал	50°	17—12	15—21	60—62	(12)
Катион	30°	21*	—	79*	(12)
Свободный анион	ГМФТ, 10°	77,4	4,0	18,6	—
Ионная пара с противоионом					
Li	ТГФ, 10°	85,6	7,2	7,2	(7)
Na	то же	79,3	5,2	15,5	(7)
K	» »	63,5	6,1	30,4	(7)
Cs	» »	60,6	8,0	31,4	(7)

\* Приведено к 100% ненасыщенности (суммарная ненасыщенность полимера составляла 35,9%)

шение 1,2- и 1,4-звеньев в полимере. В свободном радикале, вследствие сверхсопряжения с алкильным заместителем, каковым является полимерная цепь, атом 4 оказывается более реакционноспособным, чем атом 2, что объясняет преобладание 1,4-звеньев при радикальной полимеризации бутadiена (13). В свободных ионах, по-видимому, определяющую роль играет индуктивный эффект алкильной группы, вследствие которого отрицательный заряд смещается к атому 2 (и соответственно положительный — к атому 4), что приводит к преобладанию 1,2-звеньев при полимеризации

на свободных анионах и 1,4-звеньев — при катионной полимеризации. Относительное содержание цис- и транс-1,4-звеньев при полимеризации на «несвязанных» активных центрах, по-видимому, определяется равновесным содержанием соответствующих конформаций аллильного растущего конца цепи (1) (12). На это указывает, в частности, близость отношения цис/транс в полимерах, полученных на свободных анионах и радикалах, а также и на ионных парах (кроме литиевого противоиона) (см. табл. 2). Отсутствие цис-1,4-звеньев в катионном полимере, вероятнее всего, является следствием их быстрой циклизации.

Присутствие противоиона, даже в электронодонорных средах, оказывает определенное влияние на микроструктуру полибутадиена (см. табл. 2). Природа противоиона (точнее, комплекса противоион — растворитель, поскольку электронодонорные растворители образуют с катионами щелочных металлов прочные сольваты) может влиять либо на распределение зарядов в аллильном ионе (1), если активный центр является чистой ионной парой (14), либо на положение динамического аллильного равновесия



если связь металл — углерод в активном центре сохраняет частично ковалентный характер (12, 15).

Интересно отметить, что содержание 1,2-звеньев в полибутадиене, полученном с литиевым противоионом в ТГФ, выше, чем в свободноанионном полимере. Таким образом, присутствие противоиона может не только понижать, но и повышать долю 1,2-присоединения. Подобная же тенденция ранее отмечалась для изопрена (16).

С глубокой благодарностью авторы отмечают внимание, проявленное акад. С. С. Медведевым к настоящей работе.

Авторы выражают благодарность за интерес к работе и обсуждение результатов А. Р. Гантмахер.

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова  
Москва

Поступило  
4 I 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Х. Багдасарьян, С. И. Бейлин и др., *Высокомолек. соед.*, **11Б**, 243 (1969).
- <sup>2</sup> Л. Н. Москаленко, А. А. Арест-Якубович, С. С. Медведев, *Высокомолек. соед.*, **11Б**, 395 (1969).
- <sup>3</sup> Н. Normant, *Bull. Soc. chim. France*, 1968, 791.
- <sup>4</sup> Ю. И. Раннева, В. М. Басманова и др., *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1969, 182.
- <sup>5</sup> M. Fontanille, P. Sigwalt, *C. R.*, 263C, 316 (1966).
- <sup>6</sup> Н. В. Козлова, Ф. Ф. Сухов, В. П. Базов, *Зав. лаб.*, **31**, 968 (1965).
- <sup>7</sup> А. А. Арест-Якубович, С. С. Медведев, *ДАН*, **159**, 1066 (1964).
- <sup>8</sup> А. А. Арест-Якубович, С. С. Медведев, *Высокомолек. соед.*, **8**, 681 (1966).
- <sup>9</sup> А. Х. Багдасарьян, Б. А. Долгопосок, В. М. Фролов, *ДАН*, **185**, 860 (1969).
- <sup>10</sup> А. А. Арест-Якубович, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, *ДАН*, **167**, 1069 (1966).
- <sup>11</sup> Д. К. Поляков, Н. И. Баранова и др., *ДАН*, **190**, 148 (1970).
- <sup>12</sup> Б. А. Долгопосок, Е. И. Тинякова, В сборн. *Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул*, «Наука», 1968, стр. 69.
- <sup>13</sup> Х. С. Багдасарьян, *Теория радикальной полимеризации*, Изд. 2, «Наука», М., 1966.
- <sup>14</sup> А. А. Арест-Якубович, *Диссертация*, М., 1966.
- <sup>15</sup> Р. В. Басова, *Диссертация*, М., 1967.
- <sup>16</sup> S. Bywater, D. J. Worsfold, *Canad. J. Chem.*, **45**, 1821 (1967).