

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ИЗОПРЕНА ПОД ВЛИЯНИЕМ
МАГНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

Ван Фо-сун, Б. А. Долгоплоск, Б. Л. Ерусалимский

В литературе отсутствуют какие-либо указания о возможности полимеризации диеновых углеводородов при помощи магнийорганических соединений. Как нами установлено на примере изопрена, этот процесс может быть осуществлен при повышенной температуре в случае применения магнийорганических соединений, свободных от эфира. Для возбуждения полимеризации нами были использованы хлористый бутилмагний, бромистый бутилмагний, йодистый бутилмагний, дигидробутилмагний и системы $(C_4H_9MgJ + (C_4H_9)_2Mg)$ и $(C_6H_5MgCl + (C_6H_5)_2Mg)$. Такие системы образуются в виде гомогенных растворов при проведении магнийорганического синтеза путем непосредственного взаимодействия магния с галогенпроизводными в углеводородной среде [1]. Дибутылмагний был получен путем количественного отделения йодистого бутилмагния из смеси $(C_4H_9MgJ + (C_4H_9)_2Mg)$ диоксаном в соответствии с описанной методикой [2]. Магнийалкилгалогениды, свободные от эфира, синтезировали по Циглеру [3] и использовали в виде суспензий. В присутствии каждого из перечисленных возбудителей полимеризация идет с заметной скоростью при $80-90^\circ$.

Ниже приводятся результаты полимеризации изопрена и данные о микроструктуре цепи для опытов, проведенных при 90° и при концентрации мономера в растворе ~ 60 мол. % (табл. 1). Из полученных результатов следует, что полизопрен, образующийся при полимеризации под влиянием магнийорганических соединений, отличается пониженной ненасыщенностью при сохранении полной растворимости в бензоле, что, по-видимому, является следствием внутримолекулярной циклизации полимерной цепи. Характерной особенностью этих полимеров является то, что они состоят в основном из звеньев 3,4, с чем связано значительное повышение температуры стекловления, которая для полученных нами полимеров колеблется около -10° . Как известно, для полизопрена, содержащего только 1,4-звеня, эта величина составляет -70° .

Проведение полимеризации при помощи хлор-, бром- и йодпроизводных позволило установить, что природа галогена в магнийорганическом соединении не влияет на относительное содержание звеньев в полимерной цепи. Влияние природы радикала магнийорганического соединения не подвергалось нами детальному изучению, однако из сопоставления данных, полученных для галогенидов бутил- и фенилмагния, следует, что структура полимеров в обоих случаях практически одинакова. Спектрограмма одного из полученных образцов полизопрена приведена на рис. 1.

Как нами показано, комплексообразующие агенты — диэтиловый эфир и триэтиламин — существенно понижают скорость полимеризации изопрена, причем степень замедления полимеризации зависит от концентрации этих соединений (рис. 2 и табл. 2).

В литературе имеются указания, что присутствие комплексообразующих агентов при полимеризации диеновых углеводородов под влиянием

Таблица 1

**Полимеризация изопрена под влиянием магнийорганических соединений
при 90° в кумоле**

Концентрация мономера 60–65 мол. %. Растворимость в бензоле 100%

Наименование	Возбудитель	Количество, моли	Соотношение возбудитель : мономер	Продолжительность полимеризации, часы	Выход полимера, %	Характеристика полимера		
						T _c , °C	ненасыщность, %	[η]
Система йодистый бутилмагний + дибутилмагний ³		0,0030	0,020	20	28	-9	84	0,82
То же		0,0040	0,020	39	41	-3	82	0,95
Хлористый бутилмагний		0,0025	0,017	40	29	—	77	0,75
То же		0,0030	0,022	38	50	—	80	0,70
Бромистый бутилмагний		0,0070	0,044	22	20	-12	80	0,84
То же		0,0060	0,040	40	35	-7	79	0,81
Йодистый бутилмагний		0,0029	0,013	43	14	-5	80	0,88
То же		0,0026	0,016	24	4	-10	77	0,90
Дибутилмагний		0,0015	0,010	44	8	—	30	0,75
То же		0,0030	0,020	40	12	—	79	0,76
Система хлористый фенилмагний + дифенилмагний		0,0009	0,007	40	8	-8	83	0,92
То же		0,0009	0,007	35	7	-7	79	0,94

¹ При вычислении эквивалентных соотношений расчеты вели на одну группу R. Так, для системы $(C_4H_9MgJ + (C_4H_9)_2Mg)$, в которой магнийалкилгалогенид и диалкилмагний находятся в эквимолекулярном соотношении, за эквивалент принимали величину $(C_4H_9MgJ + (C_4H_9)_2Mg)/3$.

² Микроструктура полимера установлена методом инфракрасной спектроскопии Е. И. Покровским (Институт высокомолекулярных соединений АН СССР).

³ На рис. 1 приведена спектограмма полученного полимера.

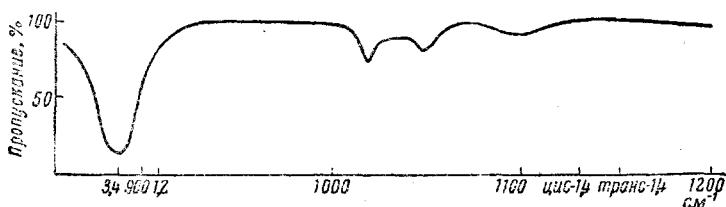


Рис. 1. Инфракрасный спектр полизопрена в сероуглероде

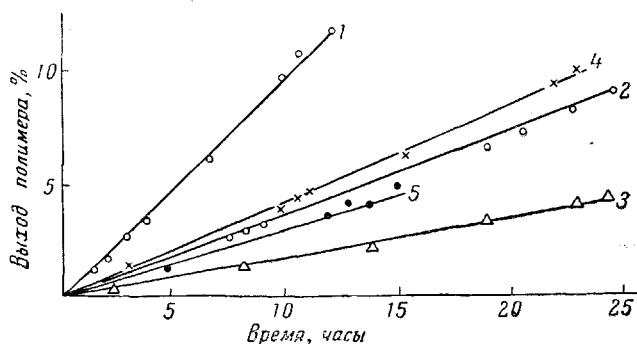


Рис. 2. Влияние комплексообразующих агентов на скорость полимеризации изопрена в присутствии системы $(C_4H_9MgJ + (C_4H_9)_2Mg)$ при 90°:

1 — без комплексообразующих агентов; 2 и 3 — в присутствии дигитилового эфира; 4 и 5 — в присутствии тритиламина

металлоорганических соединений сопровождается в определенных случаях изменением структуры полимерной цепи. Подобное явление наблюдается, например, для литийорганических соединений [4]. В связи с этим нами были проведены специальные опыты по полимеризации изопрена

Таблица 2

Соотношение компонентов в кинетических опытах, приведенных на рис. 2

Кривая, № (рис. 2)	Количество магнийор- ганического компонента, моля	Комплексообразующий агент		Молярное со- отношение мо- номера в растворе, %
		Наименование	Коли- чество, моля	
1	0,0026	—	—	59,2
2	0,0028	Диэтиловый эфир	0,0056	61,9
3	0,0030	То же	0,0150	62,5
4	0,0026	Триэтиламин	0,0052	63,4
5	0,0026	То же	0,0260	59,2

в присутствии диэтилового эфира и триэтиламина с целью исследования структуры образующихся в этих условиях полимеров. Оказалось, что комплексообразующие агенты вызывают заметное уменьшение содержания звеньев 3,4 в полимерной цепи (табл. 3).

Таблица 3

Полимеризация изопрена под влиянием системы $(C_4H_9MgJ + (C_4H_9)_2Mg)$ в присутствии комплексообразующих агентов при 90°

Молярная концентрация мо- номера в растворе, %	Комплексообразующий агент		Выход, %	Характеристика полимера			
	Наименование	Молярное от- ношение к магнийор- ганическим соединениям		$T_c, ^\circ C$	ненасы- щенность, %	[η]	3,4 звенья в цепи, %
63,9	Диэтиловый эфир	2 : 1	39,5	-21,1	85	0,78	86
61,7	То же	5 : 1	30,9	-22,5	80	0,75	88
63,9	Триэтиламин	2 : 1	39,0	-7,0	79	0,92	83
48,2	То же	10 : 1	—	-10,0	84	0,90	86

¹ Продолжительность опытов 48 час. Количество возбудителя 0,006 моля. Молярное отношение возбудителя к мономеру 1 : 50, растворимость в бензole 100%.

Некоторое понижение температуры стеклования полимера в опытах, проведенных в присутствии диэтилового эфира, не связанное с изменением микроструктуры полимера, вероятно, вызвано увеличением относительного содержания низкомолекулярных форм полизопрена.

Экспериментальная часть

Синтез магнийорганических соединений. Синтез свободных от эфира, растворимых в углеводородной среде магнийорганических соединений проводился нами в соответствии с литературными указаниями [1] в кумоле при 130—140°. Как нами показано, с тем же успехом реакцию можно проводить в среде парафиновых углеводородов. Более удобным представ-

ляется при этом проведение синтеза не в обычных приборах, используемых для магнийорганического синтеза, а в запаянных ампулах в термостате, снабженном устройством для перемешивания или взвешивания. Приводим данные для одного из типичных опытов. В ампулу емкостью 250 мл помещено 15,5 г порошкообразного магния (0,65 моля) и, после двукратного эвакуирования и заполнения азотом, введено в противотоке азота 42 г йодистого бутила (0,22 моля) и 175 мл растворителя. Ампула при постоянном вращении нагревалась в термостате в течение 2 час. при 135°. По охлаждении содержимое ампулы в условиях, исключающих соприкосновение с воздухом, профильтровано через фильтр Шотта в прибор Шленка. Концентрация магнийорганических соединений в растворе — 0,81 моль/л, суммарный выход — 65% от теоретического. Относительное содержание дибутилмагния и йодистого бутилмагния устанавливали по разности между величинами, полученными при ацидиметрическом и аргентометрическом титровании. Молярное соотношение между указанными компонентами в этом опыте, так же как и в других случаях, мало отличалось от единицы. Соотношение компонентов во второй использованной нами системе — $(C_6H_5MgCl + (C_6H_5)_2Mg)$ составляло 1 : 2,8. Концентрация магнийорганических соединений в растворах, которые применяли для полимеризации, была 0,2—0,3 моль/л.

Полимеризация изопрена. Для полимеризации использовали ампулы емкостью 30—50 мл с перегородкой. Перед опытом ампулу подвергали прогреву в вакууме при 180—200°. Мономер, после тщательной предварительной очистки, иерогоняли над литийбутилом через распределительную гребенку в один из отсеков ампулы, которую после заполнения отпайвали. Раствор магнийорганического соединения и комплексообразующие агенты вводили из приборов Шленка в другой отсек ампулы, который затем запаивали. Порошкообразные магнийгалогеналкилы вводили из специальных ампул в противотоке азота. При 90° перегородку разбивали стеклянным бойком. Полученный полимер высаживали и многократно промывали метиловым спиртом и высушивали в вакууме при 40°.

Перед определением структуры, вязкости и ненасыщенности полимеры очищали двукратным переосаждением из 2%-ных бензольных растворов метиловым спиртом. Ненасыщенность полимеров определяли при помощи хлорида [5].

Скорость полимеризации определяли дилатометрическим методом в ампулах с градуированными шейками.

Выводы

- Установлено, что свободные от эфира магнийорганические соединения при повышенной температуре вызывают полимеризацию изопрена.
- Образующийся в этих условиях полизопрен состоит в основном из звеньев 3,4. Природа галогена и радикала в магнийорганическом соединении не влияет на микроструктуру цепи.
- Присутствие комплексообразующих агентов (диэтилового эфира и триэтиламина) вызывает существенное снижение скорости полимеризации и приводит к заметному снижению содержания звеньев 3,4 в полимерной цепи!]

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
18 XII 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. B. Bryce-Smith, G. F. Cox, J. Chem. Soc., 1958, 1050.
2. W. Strohmeyer, Chem. Ber., 88, 1218, 1955.
3. K. Ziegler, E. Holzkamp, Lieb. Ann., 605, 93, 1957.
4. Н. Б. Пиотровский, Тезисы докладов на IX конференции по высокомоле-

- кулярным соединениям, Изд. АН СССР, 1956, стр. 51; В. А. Кро пачев, Б. А. Д ол гоп лос к, Н. И. Н икола ев, Докл. АН СССР, 115, 516, 1957; А. А. К ор отков, Доклад на международном симпозиуме по высокомолекулярным соединениям, Прага, 1957.
5. T. Lee, J. Kolthoff, M. Mairs, J. Polymer Sci., 3, 66, 1948.

POLYMERIZATION OF ISOPRENE BY ORGANOMAGNESIUM COMPOUNDS

Wang Fo-shung, B. A. Dolgoplosk, B. L. Erusalimskii

S u m m a r y

Organomagnesium compounds of the type RMgX and R_2Mg free of ether induce the polymerization of isoprene at $80-90^\circ\text{C}$. The polyisoprene obtained under such conditions is composed almost entirely of 3,4-links. It is characterized by reduced degree of unsaturation while preserving complete solubility in benzene. The nature of the halogen in the organomagnesium compound does not influence the microstructure of the polymeric chain. Complexing agents (diethyl ether and triethylamine) lower the polymerization rate and the 3,4-links content. The glass temperature of the polymers is ca. -10° , the intrinsic viscosity 0.75—0.95.