

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том III

СОЕДИНЕНИЯ

1961

№ 6

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 2-ЭТИЛБУТАДИЕНА-1,3

*И. А. Лившиц, Л. М. Коробова*

Ранее [1] нами были описаны некоторые свойства полимеров, полученных при полимеризации 2-этилбутадиена-1,3, 2-изопропилбутадиена-1,3 и 2-метилпентадиена-1,3. Было показано, что каучук с высокой эластичностью и высокой прочностью в вулканизованном состоянии можно получить не только из изопрена; полимеры 2-этилбутадиена-1,3 также обладают этими свойствами.

В настоящей работе исследования по полимеризации 2-этилбутадиена-1,3 были продолжены. Было исследовано влияние некоторых возбудителей на скорость процесса и свойства полиэтилбутадиенов, а также влияние температуры полимеризации на строение и свойства этих полимеров.

### Экспериментальная часть

2-Этилбутадиен-1,3, полученный по способу Марвела [2,3] пиролизом 2-этил-3-ацетоксибутена-1, отмывали водой и выдерживали над щелочью и металлическим натрием до начала полимеризации. Затем его отгоняли от полимера и ректифицировали на насадочной колонке ( $h = 3000 \text{ мм}$ ,  $d = 35 \text{ мм}$ ). В выделенный таким образом мономер вводили *N*-фенил- $\beta$ -нафтамин и хранили в запаянных ампулах. Перед каждой серией опытов часть 2-этилбутадиена-1,3 отмывали от антиоксиданта и вновь подвергали указанной выше обработке и затем хранили при  $-70^\circ$ . 2-Этилбутадиен-1,3 кипит при  $66,5^\circ/760 \text{ мм}$ ,  $n_D^{20} 1,4330$ ,  $d_4^{20} 0,7150$ .

### Методика проведения опытов

Все опыты по полимеризации проводили в стеклянных ампулах в условиях, исключающих попадание следов кислорода, для чего все приборы, в которых проводили очистку мономера и его полимеризацию, тщательно прогревали в вакууме, промывали аргоном и парами гексана, очищенного литийбутилом. 2-Этилбутадиен-1,3 перед полимеризацией дважды выдерживали над литийбутилом в течение 20 мин. при  $-20^\circ$ , после чего перегоняли в реакционную ампулу. Все опыты были проведены в растворе в гексане при соотношении гексан : мономер = 80 : 20 (по объему). Молярное соотношение между литийбутилом и мономером составляло 1 : 1000 в опытах по изучению влияния температуры полимеризации на свойства полимера и 1 : 4000 в опытах, поставленных с целью получения полимера для определения его физико-механических показателей. Полимеризацию проводили при 0, 20, 50 и  $100^\circ$ .

Так как полученные полимеры очень чувствительны к действию кислорода воздуха, всю работу с растворами полимера проводили в атмосфере очищенного азота. Для удаления кислорода через кипящий растворитель пропускали азот.

Для характеристики полученных полимеров определяли непредельность, характеристическую вязкость, молекулярный вес и сумму звеньев, присоединенных в положении 1,2 и 3,4.

### Методы характеристики полимеров

1. Характеристическую вязкость определяли при  $25^\circ$  в бензоле, применяя вискозиметр Оствальда [4].
2. Молекулярный вес определяли осмометрическим методом в стеклянных осмометрах емкостью  $\sim 5 \text{ мл}$ . В качестве осмотических мембран применяли пленки из денитрированной нитроцеллюлозы [5]. Средний радиус пор применяемых нами мембран составлял  $1,53-2,7 \text{ мк}$ . В качестве растворителя при определении молекулярного

веса применяли бензол. Молекулярный вес вычисляли по уравнению

$$M = \frac{RT}{(P/c)_{c \rightarrow 0}},$$

где  $M$  — молекулярный вес полимера;  $R$  — газовая постоянная;  $T$  — абсолютная температура;  $P$  — осмотическое давление, см;  $c$  — концентрация раствора полимера,  $\text{г}/100 \text{ мл}$ .

3. Непредельность исследуемых полимеров определяли по методу, разработанному Кольтгофом и Ли [6].

4. Содержание звеньев, присоединенных в положении 1,2 и 3,4, определяли по количеству групп  $-\text{CH} = \text{CH}_2$  и  $-\text{CR} = \text{CH}_2$ . Для анализа использовали полосу С — Н-колебаний в группах  $=\text{CH}_2$ . Определение вели по методике, разработанной Бурговой и Коротковым [7].

Полимеризация 2-этилбутадиена-1,3. Полимеризацию 2-этилбутадиена-1,3 проводили в паровой фазе в присутствии катализаторной смеси, содержащей диспергированный литий, и в растворе в гексане в присутствии литийбутила и дилитийизопрена<sup>1</sup> в качестве возбудителей процесса полимеризации.

Таблица 1

## Свойства полиэтилбутадиена и полизопрена

Опыт, №	Мономер	Катализатор	Молярное соотношение мономер : катализатор	Температура полимеризации, °C	Пластичность	Характеристическая вязкость	Физико-механические показатели вулканизата			Примечание
							прочность на разрыв, кГ/см <sup>2</sup>	относительное удлинение, %	остаточное удлинение, %	
1	2-Этилбутадиен	Литийбутил	4000:1	50	0,39	5,65	211	950	20	
2	То же	То же	5000:1	50	0,66	3,35	219	1180	12	Литийбутил вводили два раза
7	» »	Дилитийизопрен	4000:1	30	0,57	3,25	195	1190	16	
8	» »	То же	4000:1	50	0,35	6,65	194	1185	16	
3	» »	Дисперсия лития	1000:1	50	0,32	—	135	1115	16	Значительное количество жестких включений
5	» »	То же	700:1	40	0,43	—	196	1050	30	
14	Изопрен	Дилитийизопрен	4000:1	50	0,46	4,1	227	990	14	

В табл. 1 приведены данные о свойствах полученных полимеров, а на рис. 1, а и б показана скорость процесса при соотношении мономер : литийорганическое соединение = 4000 : 1. Для сравнения в табл. 1 приведены результаты, полученные нами при полимеризации изопрена.

Физико-механические показатели определяли на микрообразцах (полоски толщиной 0,75 мм, ширина ножа 3,15 мм). Ненаполненную смесь для вулканизации готовили по рецепту для полизопрена, описанному Субботиным и Самолетовой [8].

Как следует из табл. 1, полиэтилбутадиен, полученный полимеризацией в растворе в присутствии литийбутила, по своим физико-механическим показателям мало отличается от полизопрена, полученного в тех же условиях в присутствии дилитийизопрена. Аналогичными физико-механическими свойствами обладает полиэтилбутадиен, полученный полимериза-

<sup>1</sup> Дилитийизопрен впервые синтезирован Г. Н. Петровым.

цией 2-этилбутадиена-1,3 из паровой фазы в присутствии катализаторной смеси, содержащей диспергированный литий.

Таким образом, данные табл. 1 показывают, что некоторое увеличение длины алкильного радикала в 2-алкилбутадиенах (с  $\text{CH}_3$  до  $\text{C}_2\text{H}_5$ ) не привело к заметному изменению физико-механических показателей исследуемых полимеров<sup>1</sup>.

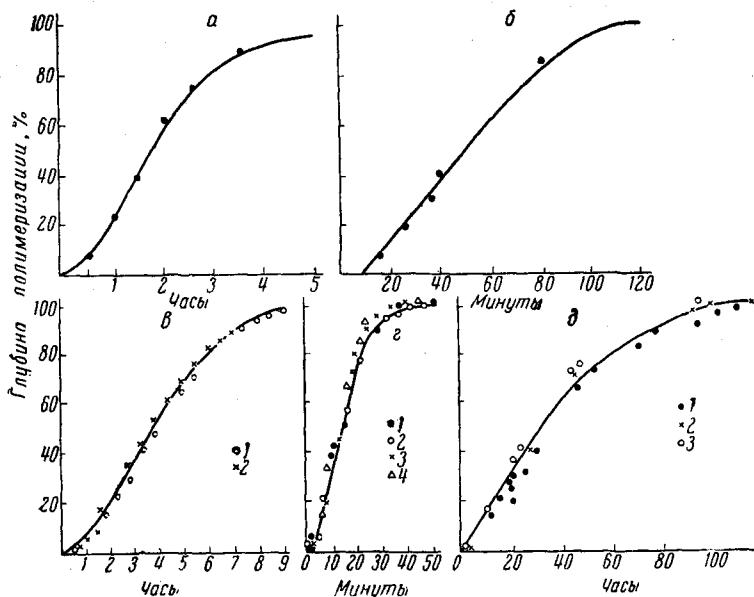


Рис. 1. Скорость процесса полимеризации этилбутадиена: а — при  $50^\circ$ . Воздушитель полимеризации — литийбутил. Соотношение мономер : литийбутил = 4000 : 1; б — при  $30^\circ$ . Воздушитель полимеризации — дилитийизопрен. Соотношение мономер : дилитийизопрен = 4000 : 1; в — при  $20^\circ$ . Соотношение мономер : литийбутил 1000:1;  
 1 — опыт 4; 2 — опыт 7;  
 2 — при  $50^\circ$ . Соотношение мономер : литийбутил = 1000 : 1;  
 1 — опыт 1; 2 — опыт 2; 3 — опыт 8; 4 — опыт 15;  
 г — при  $0^\circ$ . Соотношение мономер : литийбутил = 1000 : 1;  
 1 — опыт 5; 2 — опыт 6; 3 — опыт 12

Как указывалось выше, кроме разработки методики полимеризации 2-этилбутадиена-1,3, с целью получения полимера для изучения его физико-механических показателей, нами были проведены опыты по изучению влияния температуры полимеризации на строение и свойства полиэтилбутадиена. Данные о влиянии температуры полимеризации на течение процесса и свойства полимеров приведены в табл. 2 и на рис. 1, в, г и д.

Как видно из табл. 2, изменение температуры полимеризации в пределах от 0 до  $100^\circ$  не сказалось значительно на характеристической вязкости и молекулярном весе полимеров. Отклонения в характеристической вязкости, которые наблюдаются в некоторых опытах, можно объяснить присутствием незначительного количества примесей в мономере или растворителе, которые, реагируя с частью катализатора, приводят к изменению соотношения между количеством мономера и катализатора и увели-

<sup>1</sup> Исследование полимеров 2-бутилбутадиена-1,3 показало, что дальнейшее увеличение алкильного радикала до  $\text{C}_4\text{H}_9$ , видимо, приводит к уменьшению прочности вулканизатов ненаполненных смесей. Результаты, полученные при исследовании полипропил- и полибутилбутадиенов-1,3, будут описаны в следующем сообщении.

чению характеристической вязкости полимеров. Понижение температуры полимеризации с 100 до 0° приводит к увеличению продолжительности процесса полимеризации с нескольких минут до 120 час. (рис. 1, *в*, *г* и *д*).

Непредельность полимеров при изменении температуры полимеризации в указанном интервале не меняется.

Таблица 2  
Влияние температуры полимеризации на свойства полиэтилбутадиена<sup>1</sup>

Опыт, №	Температура полимеризаци, °С	Продолжительность полимеризации		Глубина полимеризации, %	Молекулярный вес, осмометрический	[η]	Непредельность, %
		часы	минуты				
5	0	121	—	96,5	—	1,16	101,7
6	0	118	—	100	—	1,23	100,8
12	0	96	—	100	—	1,10	—
17	0	118	—	91,2	136 000	1,17	—
4	20	8	45	100	—	1,48	102
7	20	6	50	100	—	1,10	—
13	20	6	—	100	—	1,12	—
1	50	—	50	100	—	1,25	—
8	50	—	40	100	—	1,53	99,0
15	50	—	40	100	127 000	1,15	—
9	100	—	<5	100	—	1,12	—
10	100	—	<5	100	—	1,16	101,7
16	100	—	<5	100	142 000	1,33	—

<sup>1</sup> Все опыты проведены в присутствии лиятибутила при молярном соотношении мономер: катализатор = 1000 : 1.

**Строение полимеров 2-этилбутадиена-1,3.** В литературе не описаны методы определения строения полиалкилбутадиенов; имеется лишь указание Марвела [9], согласно которому содержание звеньев, присоединенных в положении 1,2 и 3,4 в эмульсионных поли-2-алкилбутадиенах, было определено в лаборатории Кольтгофа окислением надбензойной кислотой.

Для определения строения полимеров изопренена и дивинила в настоящее время большинство исследователей применяет метод ИК-спектроскопии.

Для анализа звеньев, присоединенных в положении 1,2 и 3,4 в поли-2-этилбутадиене-1,3, мы также использовали метод ИК-спектроскопии, разработанный Бурговой и Коротковым [7] для определения звеньев, присоединенных в положении 1,2 в полибутадиене. Количественный анализ каучуков в данной работе производили по полосе поглощения 6114 см<sup>-1</sup>, соответствующей винильной группе. Все измерения коэффициента поглощения полиалкилбутадиенов в области первого обертона производили при помощи монохроматора, в котором использовалась дифракционная решетка 600 штрихов/1 мм. Прибор аналогичен прибору, описанному Бурговой и Коротковым [7].

Для того чтобы выяснить, свободны ли полосы поглощения, соответствующие С—Н-колебаниям при ненасыщенному углеродном атоме, от наложения соседних полос, нами на первом обертоне в области 6000—6300 см<sup>-1</sup> были сняты спектры полиалкилбутадиенов, полученных полимеризацией в присутствии металлического натрия.

Данные о спектрах приведены на рис. 2, *a*, *б*, *в*, *г*. Как видно из спектров 2-алкилбутадиенов-1,3, изображенных на рис. 2, в области 6000—6300 см<sup>-1</sup>, соответствующей колебаниям С—Н при ненасыщенным углеродном атоме, имеется только один максимум; никакого наложения соседних полос нет.

Данные Бурговой и Короткова [7], а также результаты, полученные нами при исследовании спектров поглощения полиалкилбутадиенов, позволяют полагать, что для определения суммы звеньев, присоединенных

в положении 1,2 и 3,4, мы сможем воспользоваться методом ИК-спектроскопии, проводя исследования в области С—Н-колебаний на первом обертоне.

Для исследуемых полимеров 2-этилбутадиена-1,3 в качестве модельного соединения мы приняли гептен-1, считая, что в пределах одного типа полимера мы сможем сделать заключение о влиянии того или иного фактора на содержание звеньев, присоединенных в положении 1,2 и 3,4.

Нами были сняты спектры поглощения полиэтилбутадиена, полученного полимеризацией в присутствии литийбутила в гексане при соотношениях мономер : литийбутил = 1000:1 при температуре полимеризации 100, 50 и 0°. Содержание суммы звеньев, присоединенных в положении 1,2 и 3,4 в зависимости от температуры полимеризации, приведены в табл. 3.

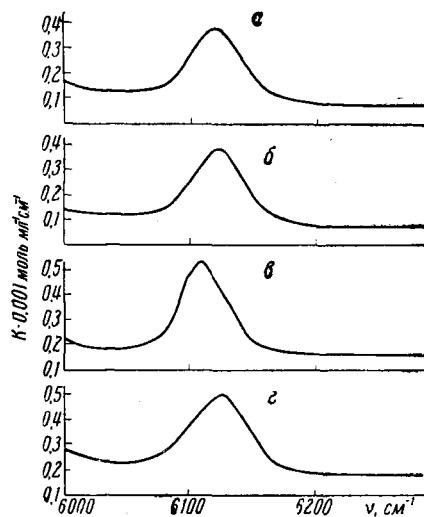


Рис. 2. Спектр поглощения раствора натриевого полимера: *a* — 2-бутилбутадиена-1,3 в  $\text{CCl}_4$ ; *b* — 2-этилбутадиена-1,3 в  $\text{CCl}_4$ ; *c* — 2-метилбутадиена-1,3 в  $\text{CCl}_4$ ; *d* — 2-изопропилбутадиена-1,3 в  $\text{CCl}_4$

Данные, приведенные в табл. 3, показывают, что повышение температуры полимеризации 2-этилбутадиена-1,3 в присутствии литийбутила в гексане от 0 до 100° приводит к увеличению суммы звеньев, присоединенных в положении 1,2 и 3,4, примерно в два раза.

Таблица 3

Влияние температуры полимеризации на содержание суммы звеньев в полиэтилбутадиене, присоединенных в положении 1,2 и 3,4

Опыт, №	Температура полимеризации, °С	Содержание 1,2- и 3,4-звеньев, %	Положение максимума полосы поглощения, $\text{cm}^{-1}$	Опыт, №	Температура полимеризации, °С	Содержание 1,2- и 3,4-звеньев, %	Положение максимума полосы поглощения, $\text{cm}^{-1}$
5	0	4,9	6122	2	50	5,2	6122
6	0	4,4	6122	9	100	9,6	6122
14	0	3,7	6120	10	100	9,6	6122
1	50	5,8	6124	16	100	7,6	6122

Таким образом, при полимеризации 2-этилбутадиена-1,3 в гексане в присутствии литийбутила, полученного также в гексане, нами наблюдалась иная закономерность влияния температуры полимеризации на содержание звеньев, присоединенных в положении 1,2 и 3,4, чем было описано в литературе до последнего времени [10, 11]. По прежним данным повышение температуры полимеризации от 0 до 100° приводит не к увеличению числа звеньев, присоединенных в положении 1,2 и 3,4, а к его уменьшению.

Так как такая зависимость между температурой полимеризации и строением полимеров, полученных в присутствии литийорганических соединений, наблюдалась впервые, в аналогичных условиях были получены полимеры изопрена и 2-бутилбутадиена-1,3 и определено в них содержание звеньев, присоединенных в положении 1,2 и 3,4.

Полученные нами результаты (табл. 4, 5) показывают, что и в этих случаях наблюдается такая же зависимость строения полимеров от температуры полимеризации, как и в случае 2-этилбутадиена-1,3<sup>1</sup>.

Таким образом, сравнивая данные о содержании звеньев, присоединенных в положении 1,2 и 3,4, полученные разными методами, мы видим одну и ту же закономерность, а именно — с повышением температуры полимеризации количество этих звеньев возрастает.

Следует отметить, что спектры полиэтилбутадиена, полученные на спектрографе ИКС-11, показывают, что полимеры, полученные полимеризацией 2-этилбутадиена-1,3 литийбутилом, не содержат звеньев, присоединенных в положении 1,2.

Таблица 4

Содержание звеньев, присоединенных в положении 1,2 и 3,4, в полибутилбутадиене и полизопрене

Опыт, №	Температура полимеризации, °C	Содержание 1,2- и 3,4-звеньев, %	Положение максимума полосы поглощения, см <sup>-1</sup>
Полизопрен			
1	0	5,0	6114
2	0	4,6	6114
3	100	8,5	6114
4	100	10,0	6114
Полибутилбутадиен			
1	0	4,4	6124
2	100	7,3	6124

Таблица 5

Содержание звеньев, присоединенных в положении 1,2 и 3,4, в полизопрене

Полимер	Температура полимеризации, °C	Содержание звеньев, присоединенных в положении		
		1,2	3,4	Сумма 1,2, и 3,4, %
Полизопрен	на приборе ИКС-11 основной тон			
То же	0	0	4,0	5,0
» »	0	0	4,0	4,6
» »	100	0	6,0	8,50
» »	100	0	7,0	10,0
	на первом оберточном			

### Выводы

1. Показано, что при полимеризации 2-этилбутадиена-1,3 литием и литийорганическими соединениями могут быть получены полимеры, не наполненные вулканизаты которых обладают высокой прочностью и высокой эластичностью.

2. Показано, что при полимеризации 2-алкилпроизводных бутадиена-1,3 в присутствии литийбутила количество звеньев, присоединенных в положении 3,4, возрастает с увеличением температуры полимеризации от 0 до 100°.

Для сравнения были сняты спектры полизопрена на спектрографе ИКС-11. Результаты приведены в табл. 5.

Научно-исследовательский институт  
синтетического каучука

Поступила в редакцию  
4 VIII 1960

<sup>1</sup> Одновременно с нами К. Б. Пиотровский проводил исследование по полимеризации дивинила, не содержащего следов эфира, и наблюдал тенденцию к повышению содержания звеньев, присоединенных в положении 1,2 в полибутадиене с повышением температуры полимеризации от 20 до 80°.

После окончания наших исследований появились статьи Стерна и Формана [12] и Кунца и Гербер [13] по полимеризации изопрена и бутадиена-1,3 в присутствии лития и литийбутила. Стерн и Форман при полимеризации изопрена в присутствии лития также наблюдали увеличение числа звеньев, присоединенных в положении 3,4 в полизопрене с изменением температуры полимеризации от 0 до 50°.

Кунц и Гербер, изучая полимеризацию бутадиена-1,3 в присутствии литийбутила, не наблюдали влияния температуры полимеризации в пределах от +4 до 80° на содержание звеньев, присоединенных в положении 1,2 в полибутадиене.

## ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Лившиц, Л. М. Коробова, Докл. АН СССР, **121**, 474, 1958.
2. С. S. Maguel, R. L. Myers, I. H. Saunders, J. Amer. Chem. Soc., **70**, 1694, 1948.
3. С. S. Maguel, L. R. Williams, J. Amer. Chem. Soc., **70**, 3843, 1948.
4. В. Н. Рейх, Б. А. Файнберг, Методы технического контроля синтетических каучуков и латексов, Госхимиздат, 1951.
5. И. И. Жуков, И. Я. Поддубный, А. В. Лебедев, Колloidн. ж., **10**, 423, 1948.
6. Т. М. Kolthoff, T. S. Lee, J. Polymer Sci., **3**, 66, 1948.
7. М. П. Бургова, А. Н. Коротков, Изв. АН СССР, сер. физ., **14**, 452, 1950.
8. С. С. Субботин, В. В. Самолетова, А. К. Знаменская, Химия пром-стии, 1956, № 7, 21.
9. С. S. Maguel, L. R. Williams, H. E. Baumgarten, J. Polymer Sci., **4**, 583, 1949.
10. А. И. Якубчик, А. А. Васильев, В. И. Жабина, Ж. прикл. химии, **17**, 107, 1944; А. И. Якубчик, Сборник «Академик Сергей Васильевич Лебедев», Изд. АН СССР, 1954, М., стр. 200—201.
11. А. И. Марей, И. В. Рокитинский, В. В. Самолетова, Труды ВНИИСК за 1947—1950 гг., ОБТИ, Главкауцук, 1951, стр. 347.
12. R. S. Stearns, L. E. Fornap, J. Polymer Sci., **41**, 381, 1959.
13. I. Kuntz, A. Gerber, J. Polymer Sci., **42**, 299, 1960.

## POLYMERIZATION OF 2-ETHYLBUTADIENE-1,3

*I. A. Lifshits, L. M. Korobova*

## Summary

The lithium and organolithium induced polymerization of 2-ethylbutadiene-1,3 has been investigated. Elastomers have been obtained, the non - filler vulcanizates of which are endowed with high strength and elastic properties. In the polymerization of 2-alkyl derivatives of 1, 3-butadiene under the influence of butyllithium the number of units adding in the 3,4 position increases with increase of temperature from 0° to 100°.