

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том IV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 9

1962

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ
ПОД ВЛИЯНИЕМ МАГНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

**Б. А. Долгоплоск, Б. Л. Ерусламский,
А. П. Кавуненко, А. В. Меркурева**

В работе [1] была показана возможность полимеризации изопрена при повышенной температуре под влиянием различных магнийорганических соединений. Образующиеся при этом полимеры построены практически целиком из звеньев, присоединенных в положении 3, 4 и отличаются пониженной ненасыщенностью (около 80%) при полной растворимости в бензole.

В настоящем сообщении приводятся данные о полимеризации бутадиена, 2,3-диметилбутадиена и хлоропрена в аналогичных условиях. На примере изопрена изучено изменение концентрации первичных магнийорганических соединений в ходе процесса полимеризации. Во всех случаях для возбуждения процесса полимеризации использовали систему дибутилмагний — йодистый магнийбутил, которую мы будем называть в дальнейшем магнийорганическим компонентом. Такая система образуется при проведении магнийорганического синтеза в углеводородной среде и может быть получена в виде гомогенного раствора в изопропилбензоле, толуоле, октане и др. [1, 2]. Молярное соотношение дибутилмагния и йодистого магнийбутила в магнийорганическом компоненте приближается к единице [1].

Опыты проводили в однокамерных ампулах, которые освобождали от кислорода и заполняли на распределительной гребенке в атмосфере азота, аргона или в вакууме. Результаты опытов по полимеризации бутадиена и 2,3-диметилбутадиена при 100° приведены в табл. 1. Можно отметить, что

Таблица 1

**Полимеризация бутадиена и 2,3-диметилбутадиена в растворе в гексане под
влиянием магнийорганического компонента (К) при 100°**

(Концентрация мономера 25–30 мол. %)

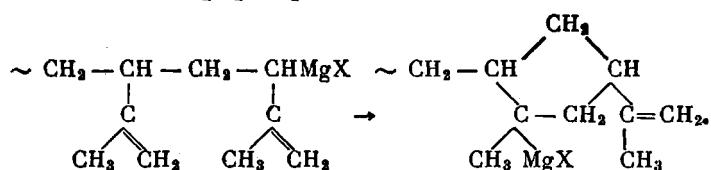
Мономер (M)	Молярное отношение [K]: [M]	Продолжи- тельность полимериза- ции, часы	Выход по- лимера, %	Ненасыщен- ность поли- мера, %	Содержание звеньев в полимере*, %	
					1,4	1,2
Бутадиен	0,007	40	5	—	—	—
	0,010	120	11	93	цис-32	23
	0,010	120	10	94	транс-45	25
	Без возбу- дителя	120	0	—	цис-26	—
2,3-Диме- тилбута- диен	0,020	115	40	94	транс-49	—
	0,020	115	38	92	97 (сумма)	3
	Без возбу- дителя	115	1	—	97 (сумма)	3

* Микроструктура полимеров определена Е. И. Покровским и Н. М. Михайловой.

указанные углеводороды полимеризуются с меньшей скоростью, чем изопрен. Полибутадиен и полидиметилбутадиен, образующиеся в присутствии магнийорганического компонента, полностью растворимы в бензоле при комнатной температуре и содержат пониженное количество двойных связей. Микроструктура этих полимеров характеризуется преимущественным содержанием звеньев-1,4.

Характеристическая вязкость полибутадиена и полидиметилбутадиена, полученных в присутствии магнийорганического компонента, составляет соответственно 0,10—0,20 и 0,35—0,40.

Как было отмечено ранее [1], пониженное содержание двойных связей в полимерах, образующихся в описанных условиях, может быть объяснено частичной внутримолекулярной циклизацией растущей цепи. Для случая изопрена это можно интерпретировать схемой:



Подтверждением протекания актов этого типа являются результаты опытов по полимеризации бутадиена и изопрена, проведенных нами при 120°. В связи с тем, что реакция циклизации, протекающая между активным концом растущей цепи и обычной олефиновой связью, требует большей энергии активации, чем реакция роста, ее относительная роль заметно усиливается при повышении температуры полимеризации. Это иллюстрируется данными, приведенными в табл. 2.

Таблица 2
Влияние температуры полимеризации на ненасыщенность полимеров, образующихся в присутствии магнийорганического компонента
(Растворитель — гексан; концентрация мономера 25—30 мол. %)

Полимер	Молярное отношение [K] : [M]	Температура, °C	Продолжительность полимеризации, часы	Выход полимера, %	Ненасыщенность полимера, %
Полибутадиен	0,010	100	120	10—11	93—94
	0,007	120	110	53—54	73—77
Полизопрен	0,020	90	20	18—20	82—84
	0,010	120	22	53—57	69—70

Сохранение полной растворимости полимеров при значительном понижении ненасыщенности (до 70% от теоретического) является доводом в пользу того, что расходование двойных связей связано в основном с реакцией внутримолекулярной циклизации, а не с межмолекулярным взаимодействием.

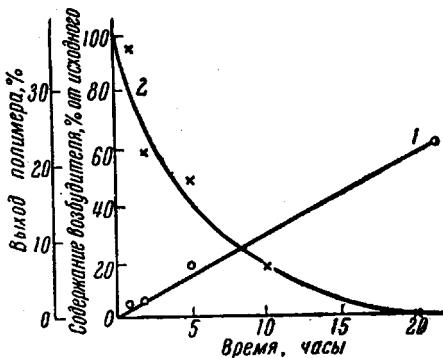
Данные, имеющиеся в литературе о полимеризации хлоропрена методами, отличными от свободнорадикального инициирования, касаются только катализитических систем типа катализатора Циглера [3,4]; о полимеризации хлоропрена в присутствии обычных металлогорганических соединений сведений не имеется. Недавно нами было показано [5], что магнийорганический компонент вызывает полимеризацию хлоропрена, причем процесс идет при значительно более низкой температуре, чем это наблюдалось для других диеновых углеводородов. При соотношении возбудитель : мономер = 0,005—0,010 полимеризация идет с заметной скоростью при 40°. Образующиеся при 40—60° полимеры хлоропрена обладают ограниченной растворимостью в бензоле (табл. 3). Температура стеклования для различных образцов колеблется в пределах от —46 до —49°.

Представлялось интересным выяснить, протекает ли процесс полимеризации под влиянием магнийорганических соединений в результате последовательного присоединения диена к возбудителю или по чисто катализитическому механизму. С этой целью была изучена кинетика расходования первичных магнийорганических соединений в ходе процесса полимеризации. Для изучения этого вопроса была применена следующая методика. Опыты по полимеризации изопрена вели в ампулах с перегородками;

Таблица 3
Полимеризация хлоропрена (М) под влиянием магнийорганического компонента (К) в растворе в гексане
(Концентрация мономера 20–25 мол. %)

Молярное отношение [К] : [М]	Температура, °C	Продолжительность опыта, часы	Выход полимера, %	Растворимость в бензине, %
0,0087	40	2	2	—
0,0087	40	20	20	65
0,0087	60	2	13	37
0,0087	60	2	11	50
0,0099	60	5	15	45
0,0099	60	5	14	—
Без возбудителя	60	20	0	—

ампулы освобождали от кислорода на распределительной гребенке обычным способом [1] и заполняли в вакууме из приборов Шленка мономером и раствором магнийорганического компонента, причем оба реагента вводили в один отсек, а второй отсек оставляли незаполненным. Полимеризацию вели в термостате при 90°. По истечении определенного времени ампулу охлаждали до комнатной температуры, ее незаполненный отсек эвакуировали, перегородку вскрывали в условиях, исключающих попадание воздуха, и от реакционной смеси в вакууме отгоняли изопрен. Затем в ампулу вводили 0,1 н. раствор серной кислоты; выделяющийся при этом бутан собирали в газовую бюретку. Полноты выделения растворенного в жидкой фазе бутана достигали барботированием азота через реакционную смесь при 100°. Для конденсации паров растворителя между газовой бюреткой и ампулой помещали холодильник. Газ анализировали на хроматографической колонке, заполненной окисью алюминия. В качестве газа-носителя использовали углекислый газ. По содержанию бутана в газе определяли количество неизрасходованного в процессе полимеризации магнийорганического компонента *. За исходную концентрацию последнего принимали величину, полученную на основании хроматографирования газа из контрольного опыта. С этой целью с каждой гребенки одну из ампул, подготовленную выше способом, вскрывали и обрабаты-



Зависимость выхода полимера (1) и расходования возбудителя (2) от времени при полимеризации изопрена под влиянием магнийорганического компонента при 90° в растворе в толуоле. Соотношение возбудитель : мономер = 0,01

* Как нами показано экспериментально, реакция металляции, которая также могла бы привести к расходованию первичных магнийорганических соединений, в условиях наших опытов не протекает.

вали по указанной методике без предварительного выдерживания при 90°. В каждом опыте определяли выход полимера.

Полученные результаты (см. рисунок) позволяют предположить, что полимеризация протекает в данном случае как последовательный металлоорганический синтез, причем реакция присоединения мономера по связи C — Mg идет с малой скоростью. В пользу этого говорит также постепенное нарастание молекулярного веса полимера по мере увеличения глубины полимеризации (табл. 4).

Таблица 4

Влияние продолжительности процесса на характеристическую вязкость полимера при полимеризации изопрена в присутствии магнийорганического компонента при 90°

(Концентрация мономера 50 мол. %, молярное отношение возбудитель : мономер = 0,01)

Растворитель	Продолжительность полимеризации, часы	Выход полимера, %	[η]
Толуол	5	6,5	0,055
	5	6,2	0,057
Кумол	20	18,5	0,068
	20	20,2	0,068
Толуол	50	28,5	0,086
	50	29,4	0,085

Экспериментальная часть

Синтез магнийорганического компонента был описан ранее [1]. Растворители очищали обычным способом и высушивали над литийбутилом. Изопрен, после перегонки на ректификационной колонке, кипятили 2—3 часа над металлическим, натрием и переконденсировали в прибор Шленка, который предварительно освобождали от кислорода попеременным вакуумированием и заполнением инертным газом при 200°. Бутадиен и дизопропенил после двухкратного высушивания над активированной окисью алюминия выдерживали над магнийорганическим компонентом при комнатной температуре около суток и затем переконденсировали в мерник на распределительной гребенке. Таким же образом очищали хлоропрен с тем отличием, что выдерживание над магнийорганическим компонентом ограничивали 2 часами.

Полимеры высаживали подкисленным метиловым спиртом. Перед определением микроструктуры и ненасыщенности полимеры переосаждали из бензольных растворов метиловым спиртом. Ненасыщенность полимеров определяли с помощью хлорида [6].

Выводы

1. Свободные от эфира магнийорганические соединения вызывают при повышенной температуре полимеризацию бутадиена, дизопропенила и хлоропрена.

2. Показано, что в ходе полимеризации происходит расходование первичных магнийорганических соединений и постепенное увеличение молекулярного веса полимера, т. е. что указанный процесс идет по типу последовательного металлорганического синтеза.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
20 V 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. Ван Фо-сун, Б. А. Долгоплоск, Б. Л. Ерусалимский, Высокомолек. соед., 2, 541, 1960.
2. D. B. Guse-Smith, G. Cox, J. Chem. Soc., 1958, 1050.
3. Англ. пат. 805953, 1953; Chem. Abstrs., 53, 17573, 1959.

4. N. Gaylor, H. Mark, Linear and stereoregular addition polymers, New York—London, 1960, p. 377.
5. Б. Л. Ерусалимский, А. В. Меркурева, Н. А. Байкова, Высокомолек. соед., 4, 798, 1961.
6. T. Lee, J. Kolthoff, M. Mairs, J. Polymer Sci., 3, 66, 1948.

POLYMERIZATION OF DIENIC HYDROCARBONS UNDER THE INFLUENCE OF ORGANOMAGNESIUM COMPOUNDS

*B. A. Dolgoplosk, B. L. Erusalimskii, A. P. Kavunenko,
A. V. Merkureva*

S u m m a r y

The system $(C_4H_9)_2Mg-C_4H_9MgI$ initiates the polymerization of butadiene (I) and diisopropenyl (II) at 100° and of chloroprene (III) at $40-60^\circ$. The polymers of I and II are completely soluble in benzene. In view of the partial loss of their double bonds this indicates intermolecular cyclization of the polymer chains. The microstructure of polymers I and II has been elucidated. Polychloroprene is only partially soluble in benzene and possesses a glass point at about -46° — -49° . Data for isoprene have been obtained correlating the conversion of the monomer, molecular weight of the polymer and the consumption of the initial organomagnesium compounds. On the basis of this correlation it has been suggested that the mechanism underlying the polymerization process is a consecutive organometal synthesis.