

541.64 + 678.762

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ИЗОПРЕНА И БУТАДИЕНА
ПОД ВЛИЯНИЕМ НЕРАСТВОРИМЫХ ЛИТИЙОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

*Н. И. Николаев, Н. М. Геллер, Б. А. Долгоплоск,
В. Н. Згонник, В. А. Кропачев*

Осуществление процесса полимеризации диенов в растворах под влиянием растворимых в углеводородах литийорганических соединений встречает ряд серьезных и принципиальных трудностей. Процесс полимеризации в этих условиях протекает практически фронтально с участием всех молекул исходного металлоорганического соединения, что обычно приводит к слишком энергичному развитию процесса и к образованию полимеров со сравнительно небольшой длиной цепи. Уменьшение же количества возбудителя с целью повышения молекулярного веса полимера встречает затруднения в связи с наличием в растворителе и мономерах некоторого, трудно учитываемого количества примесей, разрушающих катализатор.

Кроме того, образование заметного количества нежелательных структур в полимерной цепи (*транс*-1,4-, 3,4- и 1,2-звеньев) в значительной степени связано с тем, что синтез растворимых металлоорганических соединений осуществляется в условиях, не исключающих возможности образования кислородсодержащих соединений. Последние способны образовывать комплексы с литийорганическими соединениями и оказывать, тем самым, влияние на структуру растущей полимерной цепи [1—3]. Попадание в систему даже очень малых количеств кислорода (до 0,018 мол. % от мономера) уже существенно увеличивает количество 1,2-звеньев в цепи полибутадиена [1]. В случае изопрена электронодонорные примеси приводят к увеличению количества 3,4-звеньев.

В связи с этим представляло интерес использовать в качестве возбудителей полимеризации нерастворимые в углеводородах металлоорганические соединения лития. В этих условиях процесс полимеризации должен осуществляться в результате постепенного перехода первичных активных центров в раствор и можно было ожидать образования полимеров с достаточно высоким молекулярным весом при одновременном снижении скорости полимеризации.

Кроме того, при осуществлении синтеза твердых нерастворимых литийорганических соединений последние удается получать и выделять в более чистом виде, что должно также в значительной мере сказаться и на структуре получаемых полимеров.

Настоящая работа посвящена изучению процесса полимеризации изопрена и бутадиена под влиянием нерастворимых в углеводородах и мономерах литийорганических соединений.

Обсуждение результатов

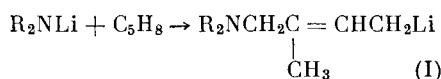
В последнее время опубликовано много работ, посвященных исследованию полимеризации диеновых и олефиновых углеводородов на комплексных гетерогенных катализаторах типа Циглера — Натта [4]. Сведений же об использовании нерастворимых металлоорганических соединений лития для инициирования процесса полимеризации диолефинов имеется сравнительно мало. В одном из американских патентов [5] указывается на применение в качестве инициаторов полимеризации изопрена диалкил- и диариллитийамидов, получаемых обменной реакцией литийалкилов с вторичными аминами. Для инициирования полимеризации авторы использовали синтезированные ими катализаторы в виде сложной реакционной смеси, образующейся при их синтезе. Авторам не удалось получить полимеры изопрена с достаточно регулярной структурой и высоким молекулярным весом.

Имеются также сведения об использовании в качестве инициатора полимеризации изопрена литийметила [6]. Однако данных о структуре и молекулярном весе полизопрена, полученного в присутствии литийметила, в патенте не приводится.

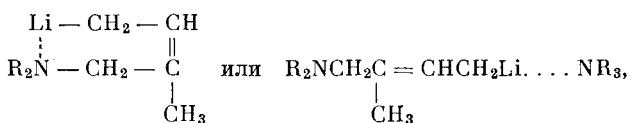
В настоящей работе для инициирования полимеризации изопрена и бутадиена нами были использованы индивидуальные и тщательно очищенные литийметил и различные соединения, содержащие группировку $\text{N} - \text{Li}$: диэтиллитийамид, литийпиперидид, дициклогексиллитийамид, дифениллитийамид и метилфениллитийамид. Способ приготовления и очистки катализаторов описан в экспериментальной части. Полимеризацию проводили как в растворах (углеводородных), так и в массе. Результаты экспериментальных исследований приведены в табл. 1 и 2.

Проведенное исследование показало, что литийметил приводит к образованию полизопрена с содержанием цис-1,4-звеньев в цепи 93—96% и с большой длиной цепи (мол. вес от 500 000 до 2 500 000), независимо от количества применяемого возбудителя. Следует отметить, что в случае использования в качестве возбудителей полимеризации диалкиллитийамидов получаемые полимеры обогащены звеньями-3,4. Известно, что третичные амины, как электронодонорные соединения, дают комплексы с RLi и, тем самым, могут влиять на структуру цепи аналогично эфиром и сульфидам.

В ходе процесса полимеризации под влиянием диалкиллитийамидов вследствие реакции:



на конце цепи возникает третичная аминогруппа, образующая комплексную связь с растущим концом своей или соседней полимерной цепи, например:



где NR_3 — молекула типа I.

Так как рост цепи совершается далее по связи C — Li, то образование комплекса изменяет электронное состояние связи и приводит к изменению структуры полимерной цепи.

При взаимодействии вторичных аминов с растущей цепью (литийорганическими соединениями) протекает реакция передачи цепи с образованием диалкиллитийамида, способного далее участвовать в процессе по-

лимеризации. Эти вторичные амины в качестве «регуляторов» процесса полимеризации принципиально отличаются от спиртов, меркаптанов или других соединений, с которыми протекают только акты обрыва без передачи цепи.

Таблица 1

Полимеризация изопрена в растворе и массе

| Растворитель | Концентра- ция катали- затора, вес. % от мономера | Концентра- ция мономе- ра, об. % | Температура, °C | Выход поли- мера, % от теории | Время, часы | Мол. вес по- лимера, M·10 ⁻³ | Структура полимеров | | |
|--|--|--|--------------------|-------------------------------------|-------------|---|---------------------|---|----|
| | 1,4-цик- лопентан | 1,4- транс | 3,4- | | | | | | |
| Катализатор — литий метил | | | | | | | | | |
| Петролейный эфир (т. кип. 40—60°) | 1,28 | 26,0 | 50 | 67 | 6 | 590 | 96 | — | 4 |
| То же | 0,67 | 28,6 | 50 | 29 | 24 | 2540 | 96 | — | 4 |
| Бензол | 0,35 | 28,6 | 50 | 20 | 24 | 2620 | 97 | — | 3 |
| В массе (без раствори- теля) | 0,63 | 100 | 50 | 50 | 6 | — | 93 | 4 | 3 |
| То же | 0,32 | 100 | 50 | 67 | 6 | — | 96 | 1 | 3 |
| » » | 0,14 | 100 | 50 | — | 10 | 2480 | 96 | 2 | 2 |
| Катализатор — диэтиллитий амид | | | | | | | | | |
| Петролейный эфир (т. кип. 40—60°) | 0,35 | 25 | 50 | 74 | 5 | 2050 | 92 | — | 8 |
| То же | 1,19 | 22 | 50 | 70 | 15 | 821 | 91 | — | 9 |
| Бензол | 0,14 | 20 | 40 | 88 | 17 | 2020 | 92 | — | 8 |
| В массе (без раствори- теля) | 1,75 | 100 | 40 | 93 | 5 | 2180 | 92 | — | 8 |
| То же | 1,40 | 100 | 40 | 91 | 5 | 2340 | 91 | — | 9 |
| » » | 1,76 | 100 | 20 | 50 | 14 | 925 | 90 | — | 10 |
| Катализатор — литий пиперидид | | | | | | | | | |
| В массе (без раствори- теля) | 0,60 | 100 | 20 | 93 | 16 | — | 81 | 4 | 15 |
| Катализатор — дациклогексиллитий амид | | | | | | | | | |
| В массе (без раствори- теля) | 0,26 | 100 | 50 | 70 | 20 | 530 | 86 | 2 | 12 |
| То же | 0,54 | 100 | 50 | 86 | 20 | 330 | 89 | — | 11 |

Таблица 2

Полимеризация бутадиена в растворе

| Растворитель | Концентрация катализатора, вес. % от мономера | Концентрация мономера, об. % | Темпера- тура, °C | Время, часы | Структура полимеров | | |
|---------------------------------------|--|------------------------------------|----------------------|----------------|---------------------|----|----|
| | 1,4-цик- лопентан | 1,4- транс | 1,2- | | | | |
| Катализатор — литий метил | | | | | | | |
| Гексан | 1,04 | 40 | 20 | 2 | 32 | 54 | 12 |
| То же | 1,22 | 40 | 30 | 2 | 31 | 54 | 15 |
| Катализатор — диэтиллитий амид | | | | | | | |
| Бензол + эфир (5%) | 0,6 | 33 | 20 | 20 | 37 | 28 | 35 |
| То же | 0,6 | 30 | 20 | 35 | 31 | 28 | 41 |
| Бензол | 0,60 | 20 | 20 | 60 | 51 | 38 | 11 |
| То же | 0,20 | 20 | 40 | 18 | 52 | 37 | 10 |
| » » | 0,20 | 16,5 | 50 | 13 | 48 | 40 | 12 |
| » » | 0,60 | 50 | 50 | 15 | 52 | 36 | 12 |

Полибутадиен, получаемый при полимеризации бутадиена в растворе в бензоле и в гексане под влиянием как литийметила, так и диэтиллитийамида, содержит в цепи 85—89% 1,4-звеньев, в том числе от 40 до 54% в *транс*-конфигурации.

Экспериментальная часть

Приготовление катализаторов. Литийметил готовили путем обменной реакции йодистого метила с йодистым метилом в бензоле.

Из трехгорной колбы, снабженной мешалкой, воронкой и тубусом, соединенным с вакуумным насосом и баллоном с аргоном, тщательно эвакуировали воздух и заполняли сухим и очищенным аргоном. В противотоке аргона в колбу вводили около 100 мл 0,1 н. раствора литийбутила в бензоле и при перемешивании и охлаждении раствора до 5° постепенно добавляли 2 г йодистого метила, растворенного в 25 мл сухого бензола. Реакция заканчивалась в течение 25—30 мин. Выпавший белый осадок литийметила в смеси с йодистым литием фильтровали через стеклянный фильтр, дважды промывали сухим бензолом, затем сухим пентаном и сушили в вакууме. Анализ осадка показывал содержание в нем около 31,5% активного литийметила. Теоретическое содержание активного литийметила 31,5%.

Диалкиллитийамиды получали также путем обменной реакции тщательно высущенных вторичных аминов с литийбутилом. Чтобы получаемый амид не содержал литийбутила, вторичный амид брали в большом избытке. Полноту израсходования литийбутила оценивали по исчезновению цветной пробы с кетоном Михлера.

В колбу, эвакуированную и заполненную сухим аргоном, помещали 0,1 н. раствор литийбутила в гексане и при 40—50° постепенно прибавляли раствор амида. При приготовлении диэтиллитийамида избыточный диэтиламин отгоняли в вакууме. Во всех других случаях удаление избытка соответствующего диамина производили многократной промывкой полученного амida сухим горячим бензолом. Полученные кристаллические осадки амидов сушили в вакууме и хранили в атмосфере аргона.

Полимеризация. Полимеризацию проводили в запаянных стеклянных ампулах по обычной методике. Мономер и растворители предварительно сушили над конденсированным раствором литийбутила и перегоняли в ампулы на гребенке. Получаемые полимеры высаживали из спирта и сушили в вакууме при 40°. Характеристические вязкости полимеров определяли в толуоле при 20°. Молекулярные веса полизопрена рассчитывали по формуле для натурального каучука.

Выводы

1. Исследованы в качестве возбудителей полимеризации нерастворимые в углеводородах и мономерах литийметил и диалкиллитийамиды и показана возможность получения на их основе полизопрена и полибутадиена с большим молекулярным весом.

2. Показано, что при полимеризации изопрена литийметилом образуется полимер, аналогичный по структуре натуральному каучуку; в случае диалкиллитийамидов образующийся полизопрен содержит повышенное количество 3,4-звеньев (до 15%).

3. Показано, что при полимеризации бутадиена под влиянием указанных соединений образуются полимеры, содержащие около 10% 1,2- и 90% 1,4-звеньев с примерно одинаковым количеством *цис*- и *транс*-форм.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
9 XI 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Николаев, Б. А. Долгоплоск, В. А. Кропачев, Сб. докладов на IX конференции по общим вопросам химии и физики высокомолекулярных соединений, 1956 г., стр. 19; Б. А. Долгоплоск, В. А. Кропачев, Н. И. Николаев, Докл. АН СССР, 110, 789, 1956; В. А. Кропачев, Б. А. Долгоплоск, Н. И. Николаев, Докл. АН СССР, 115, 516, 1957.
2. К. Б. Пиотровский, Сб. докладов на IX конференции по общим вопросам химии и физики высокомолекулярных соединений, 1956 г., стр. 52.
3. А. А. Коротков, С. П. Миценгендлер, К. А. Алеев, Высокомолек. соед., 2, 1811, 1960.

4. G. Natta, Chimica e Industria, **42**, 1207, 1960.
 5. R. N. Kibler, F. A. Bozzacco, L. E. Forman, Pat. США 2849432, 1958.
 6. Англ. пат. 813198, 1959. Chem. Absfrs., **53**, 17556, 1959.
-

POLYMERIZATION OF ISOPRENE AND BUTADIENE UNDER THE INFLUENCE OF INSOLUBLE ORGANOLITHIUM COMPOUNDS

*N. I. Nikolaev, N. M. Geller, B. A. Dolgoplosk,
V. N. Zgonnik. V. A. Kropachev*

S u m m a r y

Methylolithium and dialkylolithium amides insoluble in hydrocarbons and in isoprene and butadiene have been investigated as polymerization initiators of the latter two compounds and it has been shown that they may be used to obtain polyisoprene of high molecular weight. Polymerization of isoprene in the presence of methylolithium gives a product with structure analogous to natural rubber; in the presence of dialkylolithium amides polyisoprene with an augmented number of 3,4 units is formed. Polymerization of butadiene in the presence of these initiators yields polymers containing 90% 1,4- and 10% 1,2-units with about equal content of cis and trans forms.