

## ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том V

## СОЕДИНЕНИЯ

1963

№ 6

541.64

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ  
ПОД ВЛИЯНИЕМ ЛИТИЙДИЭТИЛАМИДА*П. А. Виноградов, Н. Н. Басаева*

Литийдиалкиламиды нашли применение для синтетических целей [1—3], но в литературе не описано их катализическое действие в реакциях полимеризации непредельных соединений. В настоящей работе мы сделали попытку изучить полимеризацию изопрена и бутадиена в присутствии литийдиэтиламида и литийпериодида [4]. Позднее аналогичные соединения были также рекомендованы для этой же цели [5].

**Полимеризация изопрена.** Катализическая полимеризация изопрена в присутствии литийдиэтиламида привела к получению полиизопрена (табл. 1), близкого по структуре и свойствам к литийизопреновому каучуку СКИ [6, 7].

Свойства полимеров изопрена

Таблица 1

Полимер	Содержание звеньев, %				Пластичность полимера	Температура стеклования, °С	Свойства ненаполненных резин		
	1,4- <i>цис</i>	1,4- <i>транс</i>	1,2-	3,4-			сопротивление разрыву, кГ/см²	относительное удлинение, %	эластичность по отскоку, %
Полиизопрен (полимеризация в массе в присутствии литийдиэтиламида)	66—72	29—32	0	5	0,55—0,73	—63	185—250	847—910	68—70
Полиизопрен (полимеризация в растворе в бензоле в присутствии литийдиэтиламида)	57	31	0	12	0,63	—62	242	1128	68
Литийполиизопреновый каучук [6, 7]	65	25	1	6	0,2—0,3	—68	230—320	1100—1200	65—70

Свойства полимеров бутадиена

Таблица 2

Полимер	Содержание звеньев, %			Пластичность полимера	Температура стеклования, °С	Свойства сажевых резин		
	1,4- <i>цис</i>	1,4- <i>транс</i>	1,2-			сопротивление разрыву, кГ/см²	относительное удлинение, %	эластичность по отскоку, %
Полибутадиен (катализатор—литийдиэтиламид)	6—16	55—57	27—29	0,60—0,65	85, —89	146—178	400—460	44
Литийбутадиено-вый каучук [8]	40	45	15	0,50—0,60	—100, —105	150—190	500	50

В присутствии литийпиперидида полимеризация изопрена протекает так же, как и в присутствии литийдиэтиламида, но при этом получается полимер, имеющий более низкий молекулярный вес (пластичность полимера выше 0,75).

Взаимодействием диэтиламина с триэтилалюминием был получен три-(диэтиламид)алюминий. В его присутствии полимеризации изопрена не наблюдается. Три-(диэтиламид)алюминий образует комплекс

Таблица 3

**Влияние диэтиламина на изменение свойств натрийбутадиенового полимера**

Взято диэтил- амина, % от бутадиена	Выход поли- мера, %	Пласти- чность полимера	Свойства сажевых резин		
			сопротив- ление раз- рыву, кГ/см <sup>2</sup>	относи- тельное удлинение, %	остаточное удлинение, %
0	81	0,40	186	497	25
0,20	80	0,50	181	639	44
0,30	80	0,57	171	668	45
0,50	75	0,67	150	720	54

с четыреххлористым титаном, имеющий вид темного осадка; этот комплекс не вызывает полимеризации изопрена.

**Полимеризация бутадиена.** Свойства образцов полибутадиена, полученных полимеризацией бутадиена в присутствии литийдиэтиламида (табл. 2), сравнивали со свойствами полибутадиена, полученного полимеризацией бутадиена металлическим литием [8].

Данные табл. 2 показывают, что полибутадиен, полученный в присутствии литийдиэтиламида, по структуре отличается от литийбутадиенового каучука. Он преимущественно состоит из звеньев 1,4-транс и звеньев 1,2.

**О регулирующем действии диэтиламина.** Ранее было известно, что диэтиламин является регулятором величины полимерных молекул в процессе полимеризации бутадиена металлическим натрием.

Введение небольшого количества диэтиламина в реакционную смесь при полимеризации бутадиена металлическим натрием приводит к получению более пластичного полимера, что в свою очередь соответствует заметному снижению его среднего молекулярного веса. Регулирование длины молекулярной цепи при этом происходит практически без снижения скорости процесса (табл. 3). Аналогичные данные были получены при изучении реакции полимеризации изопрена металлическим литием (табл. 4).

Основываясь на приведенных выше данных о каталитическом действии литийдиэтиламида, представляется наиболее вероятным, что в процессе полимеризации непредельных соединений щелочными металлами механизм регулирующего действия диэтиламина основан на реакции обрыва, связанного с передачей кинетической цепи.

При осуществлении, например, реакции полимеризации под влиянием металлического лития, в результате реакции обрыва, наряду с неактивной полимерной молекулой, образуется литийдиэтиламид, который способствует развитию новой цепи.

Таблица 4

**Влияние диэтиламина на изменение свойств литийизопренового полимера**

Взято диэтиламина, % от изопрена	Раствори- мость полими- ра в хлоро- форме, %	Молекуляр- ный вес полимера
0,1	8,8	630 000
0,25	14,1	292 000
0,50	77,6	249 000
1,0	97,4	129 000

## Экспериментальная часть

Литийэтил синтезировали из хлористого этила и металлического лития по методике Талалаевой и Кочешкова [9].

Литийдиэтиламид получали действием 0,03 моля диэтиламина на бензольный раствор 0,02 моля литийэтила [2]. При введении диэтиламина наблюдалась энергичная реакция с повышением температуры. Литийдиэтиламид выпадал из раствора в виде порошка. Реакция сопровождалась выделением газа, в котором, кроме азота, был определен этан.

Во время прибавления диэтиламина реакционную колбу охлаждали ледяной водой. Реакцию вели в течение 15—20 мин. По окончании реакции в вакууме удалялся бензол и непрореагировавший диэтиламин. Для полной уверенности в отсутствии литийэтила в сухом остатке последний несколько раз промывали горячим бензолом при 50—55°. Литийдиэтиламид сушили в вакууме при комнатной температуре и затем переводили в небольшие ампулы для анализа и для полимеризации.

Все операции получения литийэтила и литийдиэтиламида проводили в атмосфере чистого сухого азота. Анализ литийдиэтиламида осуществлялся разложением его водой в присутствии бензола [9]. Кроме общей щелочности определяли диэтиламин после выделения его из реакционной массы в виде основания. Содержание литийдиэтиламида по общей щелочности и по количеству диэтиламина практически совпадало. Чистота полученного литийдиэтиламида составляла 92—93%.

Литийдиэтиламид получается в виде белого кристаллического порошка, хорошо растворимого в диэтиловом эфире и нерастворимого в бензоле, ксиоле, изопентане. Литийдиэтиламид не имеет определенной температуры плавления (при нагревании выше 200° разлагается); на воздухе разлагается с воспламенением.

Литийпиперидид синтезировался аналогично литийдиэтиламиду; порошок желтого цвета.

Три-(дизтиламид)алюминий. К раствору триэтилалюминия в бензине добавляли дизтиламин (избыток 50%). После окончания реакции в вакууме удаляли бензин и дизтиламин. Три-(диэтиламид)алюминий имеет вид слегка маслянистой жидкости. Чистота выделенного три-(диэтиламид)алюминия составляла 94—98%.

Полимеризация изопрена и бутадиена под влиянием литийдиэтиламида. Полимеризацию изопрена (99,9%) в массе или в растворе в бензоле проводили в ампулах объемом 100 мл, при 50°. Выход полимера через 15—20 час. составлял 90—95%.

Полимеризацию очищенного и концентрированного бутадиена (99,5%) проводили в растворе в бензоле в лимонадных бутылках в тех же условиях при 30° в течение 20 час.

Полимеры из бензольных растворов, содержащих фенил-3-нафтиламин, осаждали метиловым спиртом и сушили на лабораторных вальцах. Все образцы полимеров легко образуют плотную «шкурку» и хорошо смешиваются с ингредиентами резин.

## Выводы

1. Изучена полимеризация изопрена и бутадиена под влиянием литийдиэтиламида и литийпиперидида.

2. Объяснен механизм регулирующего действия дизтиламина при полимеризации изопрена и бутадиена щелочными металлами.

Ярославский завод  
синтетического каучука

Поступила в редакцию  
27 XI 1961

## ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. США 2141058; Chem. Abstrs., 33, 2538, 1939.
2. Н. Гилман et al., J. Amer. Chem. Soc., 67, 2106, 1945.
3. А. А. Петров, В. А. Кормер, Докл. АН СССР, 126, 1278, 1959; Ж. общ. химии, 30, 918, 1960.
4. П. А. Виноградов, Авт. свид., 1954.
5. Пат. США 2849432; Chem. Abstrs., 53, 10844, 1959.
6. С. А. Субботин, В. В. Самолетова, А. К. Знаменская, Хим. пром-сть, 1956, № 7, 21.
7. В. Н. Рейх, В. В. Самолетова, Л. С. Иванова, Д. П. Ферингер, В. А. Кормер, Каучук и резина, 1960, № 3, 1.
8. В. Н. Рейх, В. В. Самолетова, Г. П. Баранова, Л. С. Иванова, Каучук и резина, 1960, № 10, 6.
9. Т. В. Талалаева, К. А. Кочешков, Ж. общ. химии, 23, 392, 1953.

POLYMERIZATION OF UNSATURATED COMPOUNDS IN THE PRESENCE  
OF LITHIUM DIETHYLAMIDE

*P. A. Vinogradov, N. N. Basaeva*

S u m m a r y

The polymerization of isoprene and butadiene in the presence of lithium diethylamide and lithium piperidide has been investigated. Pure lithium diethylamide was obtained by reaction between diethylamine and ethyllithium. Lithium diethylamide is a white crystalline powder, well soluble in diethyl ether and insoluble in benzene, xylene, and isopentane. It has no definite melting point (decomposes on heating above 200°). In air it decomposes with combustion. Lithium piperidide is obtained as a yellow powder. Aluminum *tri*-(diethylamide) has also been prepared. It has been shown that this compound does not catalyze the polymerization of unsaturated compounds either alone or in complex with titanium tetrachloride. The mechanism for regulating the action of diethylamine in the polymerization of isoprene with butadiene under the influence of alkali metals has been explained.