

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1966

Том VIII

№ 9

УДК 678.01:54+678.743

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
ГАЛОИДИРОВАННЫХ ПОЛИОЛЕФИНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ
ЛИТИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

*Н. А. Платэ, С. Л. Давыдова, М. А. Ямпольская,
Б. А. Мухитдинова, В. А. Каргин*

Известно, что полиолефины химически инертны и лишь с трудом поддаются химической модификации [1]. Понятно поэтому, что наличие в цепи малореакционноспособных полиолефинов щелочного металла сделало бы возможным последующее введение практически любых функциональностей. Кроме того, это позволило бы осуществить химическую прививку на них других мономеров, что само по себе явилось бы примером возможности реакций ионной привитой сополимеризации на полиолефинах, поскольку все известные до сих пор многочисленные реакции прививки на полиолефинах основаны на принципах радикальных процессов.

В литературе имеется ряд сообщений по поводу металлирования лишь галоидированного полистирола [2, 3], однако на введение лития в цепи полиолефинов никаких указаний не имеется.

Настоящая работа посвящена вопросу химического введения металлического лития в полимерную цепь полиолефинов и использования модифицированного таким образом полиолефина для дальнейших превращений на нем. В качестве объектов были выбраны полиэтилен и полипропилен, содержащие некоторое количество галоидов, а введение лития осуществляли по реакции «непрямого металлирования» литийорганическими соединениями.

Экспериментальная часть

Хлорированный полиэтилен получали пропусканием газообразного хлора в суспензию полиэтилена низкой плотности в хлорбензоле, как это было описано в ранее опубликованной работе [4].

Фениллитий и бутиллитий получали в соответствии с описанными методиками [5, 6].

Взаимодействие хлорированного полиэтилена с BLi и последующие превращения. К 4-кратному избытку RLi при -20° и перемешивании в токе аргона добавляли раствор 2 г хлорированного полиэтилена в 100 мл абсолютного тетрагидрофурана в течение 2–3 час. Затем реакционную смесь нагревали в течение 30 мин. при 50° , охлаждали до комнатной температуры и добавляли 20-кратный избыток органического реагента (табл. 1), перемешивали 1 час и выливали в метанол, подкисленный соляной кислотой. Вышавший полимер отфильтровывали и после удаления избыточного органического реагента экстракцией метанолом и эфиrom сушили при 35° до постоянного веса.

Анионная прививка на металлизированном полиэтилене. К суспензии металлизированного полиэтилена, полученного при комнатной температуре из бутиллития и раствора хлорированного полиэтилена в бензоле, как описано в предыдущем опыте, при 0° прибавляли 20 мл соответствующего мономера (табл. 2). Реакционную смесь перемешивали при 0° в течение 17 час. и выливали в метанол, подкисленный соляной

кислотой. Гомополимер отмывали от привитого сополимера в аппарате Сокслета в течение 50 час. следующими растворителями: полиметилметакрилат — ацетоном, полиакрилонитрил — диметилформамидом, полизопрен — бензолом. Для проверки полноты экстракции были проведены холостые опыты, в которых механическую смесь хлорированного полиэтилена и гомополимера отмывали соответствующими

Таблица 1

Взаимодействие хлорированных полиэтиленов с литий-органическими соединениями

Опыт, №	Металлирующий агент	Реагент, которым обрабатывали металлизированный полиэтилен	Растворитель	Хлор, %		Анализ, %
				исходный	остаточный	
87	C ₆ H ₅ Li	C ₆ H ₅ CHO	ТГФ	34,5	18,1	C 69,84; H 9,11 (O) 2,95
87'	C ₆ H ₅ Li	CO ₂	ТГФ	29,4	14,1	C 66,7; H 8,70 (O) 10,5
128	n-C ₄ H ₉ Li	C ₆ H ₅ CHO	ТГФ	29,4	12,9	C 65,70; H 9,64 (O) 11,76
129	n-C ₄ H ₉ Li	CO ₂	ТГФ	29,4	9,3	C 70,24; H 10,07 (O) 10,39
131	n-C ₄ H ₉ Li	(C ₆ H ₅) ₃ SnCl	ТГФ	29,4	11,5	Sn 2,2
132	n-C ₄ H ₉ Li	(CH ₃) ₃ SiCl	ТГФ	29,4	12,4	Si 0,82,
133	n-C ₄ H ₉ Li	(C ₆ H ₅) ₂ PCl	Бензол	29,4	24,2	P 1,99

Таблица 2

Анионная прививка на металлизированном полиэтилене
(Растворитель — бензол; металлирующий агент — n-C₄H₉Li)

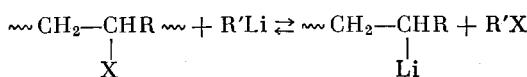
Опыт, №	Прививаемый мономер	Хлор, %		Анализ, %	Содержание привившихся звеньев, %
		исходный	остаточный		
134	Метилметакрилат	29,4	22,1	C57,28 H8,32 (O)12,3	33
137	Акрилонитрил	29,4	9,8	N1,65	6,25
144	Изопрен	29,4	27,4	C58,03 H8,30	Не рассчитывалось
166	Стирол	29,4	19,7	C68,89 H8,37	То же

растворителями в течение 50 час. ИК-спектры отмытых полимеров показали полное отсутствие характеристических полос отмываемых гомополимеров.

ИК-спектры полимеров снимали на ИК-спектрофотометре UR-10. Образцы для спектрального исследования готовили в виде пленок, полученных в пресс-форме при нагревании до 120—150° под давлением 50—70 ат.

Результаты и их обсуждение

Из всех возможных вариантов получения литийорганических производных полиолефинов наиболее плодотворным оказалось так называемое «непрямое металлизование» [7], состоящее в обменной реакции между низкомолекулярным литийорганическим соединением и галоидпроизводным полиолефина:

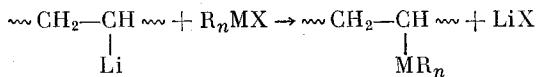


В качестве исходных галоидолефинов были взяты бромированный полиэтилен с содержанием брома 12%, хлорированные полиэтилены с содержанием хлора 29,4 и 34,5% и хлорированный полипропилен с содержанием хлора 29,9%.

Ввиду чрезвычайной неустойчивости литийсодержащих полиолефинов и невозможности выделить их в свободном виде, факт их образования был доказан реакциями металлизированного полимера с различными органическими реагентами — бензальдегидом, твердой углекислотой, trimetilхлорсиланом, дифенилхлорфосфином, трифенилхлорстаннаном, а также реакциями ионной прививки.

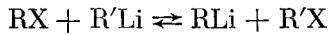
При взаимодействии хлорированного полиэтилена с бутиллитием в тетрагидрофуране и последующей обработке рядом реагентов (табл. 1) был получен модифицированный полиэтилен, причем данные микроанализа показывают (опыты 128, 129 и 138), что примерно половина прореагировавших атомов хлора в полимерной молекуле замещается металлом. В случае обработки металлизированного таким образом полиэтилена бензальдегидом или углекислотой в ИК-спектрах обнаружены полосы, характерные для поглощения функциональных групп, образующихся в результате взаимодействия литийсодержащего полимера с соответствующим реагентом (3450 и 3610 см^{-1} для OH; 1720 см^{-1} для C=O). Элементарный анализ показывает появление кислорода в составе обоих полимеров (табл. 1, опыты 128, 129).

После обработки металлизированного бутиллитием полиэтилена производными олова, кремния или фосфора по общей схеме:

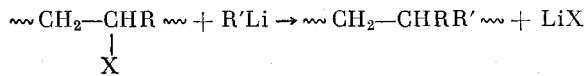


(где M = Si, P, Sn, n = 2,3) в ИК-спектрах продуктов не было обнаружено полос, характерных для поглощения производных этих элементов. Это можно объяснить, по-видимому, только небольшой степенью превращения в реакции взаимодействия металлизированного полиэтилена с элементоорганическими производными и, следовательно, малым содержанием поглащающих групп. Однако элементарный анализ показывает присутствие соответствующих элементов в составе полимеров (табл. 1).

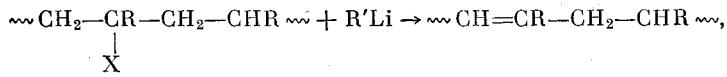
Реакция замены галогена на литий



является обратимой, и положение равновесия в ней определяется сравнимой электроотрицательностью радикалов R и R'. Поэтому понятно, что в случае описанной в литературе обработки галоидированного полистирола бутиллитием металлизование проходит количественно [8], в то время как в случае галоидированных полиолефинов нельзя ожидать большого выхода металлизированного продукта, поскольку алифатические радикалы мало отличаются друг от друга по электроотрицательности. Действительно, как указывалось выше, в нашем случае металлом замещается только половина всего прореагировавшего хлора. Кроме того, для алифатических соединений в условиях реакции «непрямого металлизования» легко протекает реакция Вюрца, в результате которой образуются спицовые продукты



(где R = H, CH₃), а также реакция дегидрогалоидирования под влиянием нуклеофильного металлоорганического соединения:



где R = H, CH₃.

Действительно, в ИК-спектрах хлорированных полиэтиленов, обработанных бутиллитием (опыты 128, 129, 131, 132, 138), наблюдается увеличение интенсивности полосы 1378 cm^{-1} , которая характеризует степень разветвленности полимера, а появление полосы 977 cm^{-1} указывает на образование в результате дегидрохлорирования симметричнозамещенной двойной связи.

Опыты, где в качестве металлирующего агента использовался фениллитий (табл. 1, опыты 87 и 87'), также позволили убедительно показать, что в рассматриваемом процессе имеют место все три конкурирующие реакции: металлирование, реакция Вюрца — Фиттига (конденсация) и отщепление хлористого водорода. Однако суммарная степень превращения по хлору несколько меньше, чем в случае бутиллития. Так, при обработке хлорированного полиэтилена фениллитием в тетрагидрофуране, а затем бензальдегидом (опыт 87) получен полимер, в ИК-спектре которого можно обнаружить полосы, характерные для поглощения монозамещенного ароматического ядра (серия полос от 1600 до 1800 см^{-1} , 3035 и 3070 см^{-1}), полосы, характерные для поглощения гидроксильной группы (3450 и 3612 см^{-1}) и полосу 977 см^{-1} , характерную для симметричнозамещенной двойной связи.

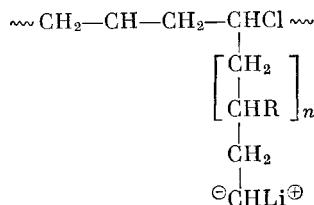
При обработке хлорированного полиэтилена фениллитием и затем углекислотой (опыт 87') был получен полимер с характерным поглощением 1603 см^{-1} (монозамещенное бензольное ядро), 1720 см^{-1} (карбонильная группа), 3450 и 3612 см^{-1} (гидроксильная группа). Полоса 978 см^{-1} характеризует поглощение симметричнозамещенной двойной связи.

В отличие от хлорированного полиэтилена, при обработке хлорированного полипропилена фенил- и бутиллитием имеют место, по-видимому, только реакции конденсации и дегидрохлорирования. Это позволяет высказывать предположение, что атом хлора, присоединенный к третичному атому углерода, обладает меньшей реакционной способностью к замене на металлы в реакции «непрямого металлизования».

Исследование взаимодействия бромированного полиэтилена с бутили-
тием показало, что metallирование в этом случае весьма незначительно и
преобладающей реакцией является дегидробромирование, о чем свидетель-
ствуют данные ИК-спектров и элементарного анализа.

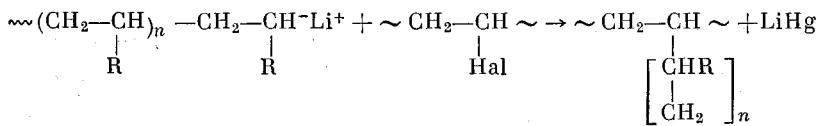
В реакции взаимодействия хлорированного полиэтилена с бутил- или фениллитием целесообразно использовать большой избыток металлирующего агента, что дает возможность значительно увеличить выход металлированного полиэтилена в обратимой реакции замены атома хлора на литий. Следует отметить, что смещение равновесия в реакции $RX + R'Li \rightleftharpoons RLi + R'X$ в желаемом направлении облегчается в присутствии сильно сольватирующих растворителей, хотя последние и расщепляются в известной степени литийорганическими соединениями [5].

Исключительная реакционная способность металлизированного полиэтилена позволила также использовать последний в качестве полимерного катализатора в анионной полимеризации ряда мономеров, например метилметакрилата, акрилонитрила, стирола и изопрена. В результате такой реакции следовало ожидать образования привитых сополимеров с основными цепями из полиэтилена и боковыми цепями из соответствующих звеньев вводимых мономеров:



Исходный полимерный катализатор был получен прибавлением раствора хлорированного полиэтилена в бензоле к избытку бутиллития в гептане. Таким образом, в реакционной среде, кроме полилитийполиэтилена, присутствовал избыточный бутиллитий, который инициировал анионную гомополимеризацию добавляемых мономеров. Исследование ИК-спектров, тщательно отмытых от гомополимеров продуктов реакций, показало наличие полос, характерных для поглощения эфирной группы 1730 см^{-1} (в случае прививки метилметакрилата), а также полосы поглощения нитрильной группы 2253 см^{-1} (в случае прививки акрилонитрила). После прививки изопрена в ИК-спектре продукта появляются полосы 898 , 1645 см^{-1} и плеcho 3030 см^{-1} на широкой полосе валентных колебаний группы CH_2 , а также увеличивается интенсивность полосы 1380 см^{-1} , что характеризует собой увеличение степени разветвленности полиэтилена. ИК-спектр привитого сополимера полиэтилена и стирола содержит полосы 1495 , 1603 , 3037 , 3070 и 3090 см^{-1} , характерные для ароматического поглощения. Вместе с тем в спектрах привитых сополимеров сохраняются все основные полосы поглощения, присущие полиэтилену.

Следует заметить, что образование привитого сополимера можно было бы ожидать и в результате реакции обрыва растущей гомополимерной цепи хлорированным полиэтиленом:



Такая реакция действительно нами наблюдалась в случае гомополимеризации стирола на бутиллитии с последующим добавлением хлорированного полиэтилена. Однако в условиях реакции металлирования и прививки нам не удалось обнаружить сколько-нибудь заметной ее роли, так как растворимые в бензоле продукты прививки практически не содержали полиэтилена.

Совокупность данных элементарного анализа (табл. 2) и ИК-спектров дает основание считать, что металлизированный полиэтилен способен к реакциям анионной прививки на нем других мономеров.

Таким образом, исследование превращений галоидированных полиолефинов под действием литийорганических соединений показало, что, действительно, замена атома галоида в полиолефиновой цепи на литий вполне возможна. Исследование показало также, что, будучи обратимой, реакция $\text{RX} + \text{R}'\text{Li} \rightleftharpoons \text{RLi} + \text{R}'\text{X}$ сильно осложнена конкурирующими процессами, в результате которых имеет место дегидрогалоидирование полимера, а также нуклеофильное замещение галоида на радикал литийорганического соединения. Однако выход в реакции металлирования оказался в ряде случаев вполне достаточным для осуществления на таком металлизированном полиолефине ряда химических превращений с соединениями, содержащими функциональные группы, а также для ионной прививки мономеров, способных к анионной полимеризации.

Выводы

1. На примере хлорированного полиэтилена показано, что при взаимодействии галоидированных полиолефинов с низкомолекулярными литийорганическими соединениями имеет место «непрямое металлирование» полимерной цепи с образованием полиметаллоолефинов.

2. Образование полиметаллоолефинов доказано рядом химических превращений на них, включая ионную прививку на металлизированный полиэтилен метилметакрилата, акрилонитрила, изопрена и стирола.

Институт нефтехимического
синтеза АН СССР

Поступила в редакцию
17 VII 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. M. A. Smook, W. J. Remington, D. E. Strain, in Polythene ed. by A. Renfrew and Morgan, London, 1960, p. 389.
2. D. Braun, Kunststoffe, 50, 375, 1960.
3. W. Kern, D. Braun, Angew. Chem., 73, 197, 1961.
4. С. Л. Давыдова, Н. А. Платэ, М. А. Ямпольская, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 7, 1946, 1965.
5. H. Gilman, B. J. Gaj, J. Organ. Chem., 22, 4165, 1957.
6. К. А. Кочешков, Т. В. Талалаева, Синтетические методы в области металлоорганических соединений, Изд. АН СССР, т. 1, 1947, стр. 24.
7. H. Gilman, R. G. Jones, Organic Reactions, 6, 339, 1951.
8. D. Braun, Makromolek. Chem., 30, 85, 1959.

CHEMICAL REACTIONS OF HALOGENATED POLYOLEFINES CAUSED BY ORGANO-LITHIUM COMPOUNDS

*N. A. Plate, S. L. Davydova, M. A. Yampol'skaya,
B. A. Mukhitdinova, V. A. Kargin*

Summary

On the example of chlorinated polyethylene it was shown that at the reaction of halogenated polyolefines with low molecular organo-lithium compounds there occurred «undirect metallation» of polymeric chain with formation of polymetallolefines which structure was proved by several chemical transformations and also by ionic grafting of methylmenthacrylate, acrylonitrile and isoprene on metallated polyethylene.