

УДК 678.762:678.01:53

## СТРУКТУРА ПОЛИМЕРОВ 2,3-ДИМЕТИЛБУТАДИЕНА-1,3

*И. А. Лившиц, В. И. Степанова, Е. В. Нельсон,  
А. П. Березкина*

Известно, что при полимеризации изопрена и бутадиена в присутствии щелочных металлов содержание боковых групп в полимерах возрастает с повышением ионности связи углерод — металл, и при инициировании реакции под влиянием натрия и калия основной структурной единицей цепи являются звенья 1,2 для полибутадиена и 3,4 для полизопрена. Подобный эффект достигается, если полимеризация проводится в растворителях, обладающих электронодонорной способностью. По мере увеличения основности растворителя количество боковых звеньев в полимерах бутадиена и изопрена постепенно повышается. Иная зависимость наблюдается в случае 4-метилпентадиена-1,3. Как установлено нами [1, 2], при инициировании процесса полимеризации литием, натрием и калием природа щелочного металла не оказывает влияния на строение полученных полимеров, а при проведении реакции в присутствии литийбутила в разных средах содержание звеньев 1,2 (изобутенильные группы) в полимерах 4-метилпентадиена-1,3 понижается при увеличении основности растворителя. Структура полимеров других диалкилпроизводных бутадиена изучена мало. Было показано [3, 4], что при полимеризации 2,3-диметилбутадиена (ДМБ) под влиянием металлического лития и литийбутила содержание внешних ненасыщенных групп в полимерах уменьшается с повышением температуры реакции. Аналогичное явление наблюдается и при уменьшении концентрации ДМБ в растворе [5].

Представлялось интересным выяснить, в какой мере условия полимеризации скажутся на строении полимеров ДМБ. С этой целью нами было проведено исследование полимеризации ДМБ в присутствии щелочных металлов и литийбутила при разных температурах и в различных растворителях.

## Экспериментальная часть

ДМБ получен дегидратацией пинакона 48%-ной бромистоводородной кислотой [6]. После трехкратной обработки калиевой щелочью и кипячения над металлическим натрием ДМБ был разогнан на насадочной лабораторной колонке (число теоретических тарелок  $\sim 40$ , флегмовое число  $\sim 80$ ); т. кип.  $68,6^\circ/760 \text{ мм}$ ,  $n_D^{20} 1,4386$ ,  $d_4^{20} 0,7277$ .

«Очищенный» тексан обрабатывали крепкой серной кислотой, промывали водой и слабым раствором щелочи, сушили хлористым кальцием и окисью алюминия.

Эфир диэтиловый (паркозный) смешивали с 10%-ным раствором закисного сернокислого железа, промывали водой и раствором соды, сушили хлористым кальцием.

Триазиламин и тетрагидрофуран (чистые) дополнительно очищали трехкратным кипячением над твердой калиевой щелочью. Все растворители кипятили над металлическим натрием, разгоняли в атмосфере аргона и хранили в сосудах Шленка над натрием.

Методика проведения опытов. Полимеризацию в присутствии щелочных металлов и литийбутила проводили в стеклянных ампулах, предварительно прогретых в вакууме при  $\sim 200^\circ$  для удаления следов влаги и кислорода. Заполняли

ампулы мономером и растворителями на распределительной гребенке. ДМБ и соответствующие растворители перед полимеризацией дважды выдерживали над литийбутилом при комнатной температуре в течение 30 мин., после чего конденсировали в реакционные ампулы. Щелочные металлы вводили в виде проволоки длиной 24 мм и диаметром 2 мм. Литийбутил готовили взаимодействием металлического лития с хлористым бутилом в растворе в гексане при 60°. Определение концентрации производили по Джильману [7]. Мольное соотношение между катализатором и ДМБ меняли от 1 : 200 до 1 : 1000, а концентрацию мономера в растворе — от 1,5 до 4 моль/л. Скорость полимеризации определяли дилатометрически. Непрореагировавший ДМБ и

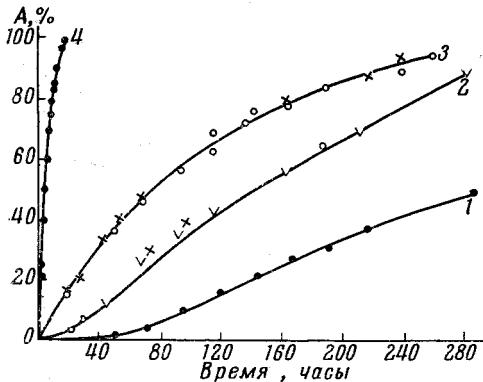


Рис. 1

Рис. 1. Полимеризация ДМБ в присутствии литийбутила в разных средах при 20°.  
Мольное соотношение мономер : литийбутил = 1000 : 1:

1 — в гексане, 2 — в массе, 3 — в триэтиламине, 4 — в ТГФ. А — Глубина полимеризации

Рис. 2. Полимеризация ДМБ в присутствии литийбутила при 70°. Мольное соотношение мономер : литийбутил = 1000 : 1

1 — в гексане; 2 — в массе. А — Глубина полимеризации

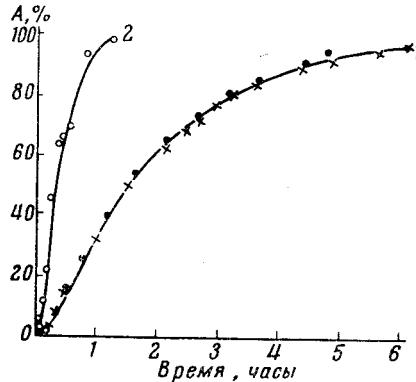


Рис. 2

растворитель удаляли в вакууме. Полученный полимер растворяли в бензоле, осаждали этиловым спиртом и сушили до постоянного веса при остаточном давлении 2–3 мм.

Для характеристики полимеров определяли характеристическую вязкость в бензоле  $[\eta]$  при 25°, непредельность по Кольтоффу взаимодействием с хлористым иодом [8] и содержание внешних двойных связей по ИК-спектрам. Определение проводили на ИК-спектрометре «Хильгер Н-800» с призмой из NaCl. Спектры исследованных образцов измерялись в растворах в сероуглероде. В качестве аналитической полосы использовали колебание  $888 \text{ cm}^{-1}$ , характеризующее в полимерной цепи наличие изопропенильных группировок  $\text{—C}(\text{H}_2)=\text{CH}_2$ .

Коэффициент поглощения этого колебания был определен по эталонному веществу — 2,3,3- trimетилбутену — и приведен методом последовательных приближений к его полимерному значению.

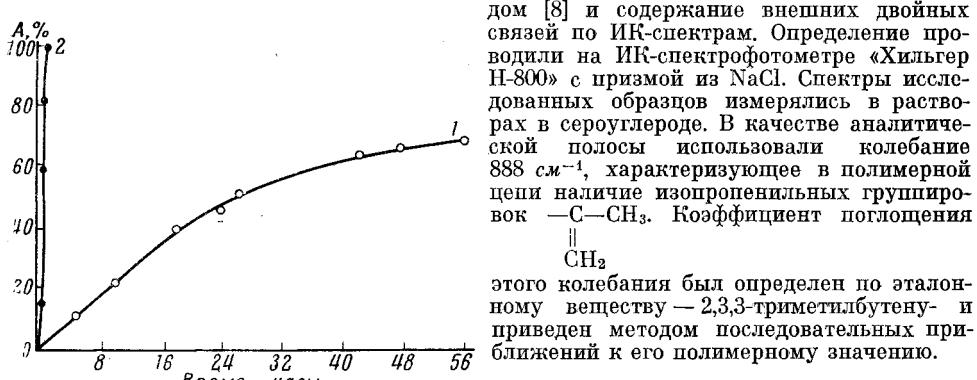


Рис. 3. Полимеризация ДМБ в присутствии металлического натрия в растворе в ТГФ при -70 (1) и 20° (2). А — Глубина полимеризации

ми условиях, представляют собой белую стеклообразную массу. При применении литийбутила в качестве катализатора скорость полимеризации ДМБ повышается при переходе от гексана к триэтиламину и тетрагидрофuranу (рис. 1). Полимеризация ДМБ в диэтиловом эфире при мольном соотношении металлоорганического соединения и мономера 1:1000 обрывается на глубине, не превышающей 20%; полимеризация ДМБ возобнов-

## Результаты и их обсуждение

Все полимеры ДМБ, полученные при полимеризации в изученных на-

ляется при добавлении новых порций литийбутила. Этого не наблюдалось при полимеризации 4-метилпентадиена-1,3 в тех же условиях [2], несмотря на то, что последний значительно медленнее полимеризуется, чем ДМБ. По-видимому, стойкость соединений, образующихся при взаимодействии диена с литийбутилом в диэтиловом эфире зависит от природы углеводорода с сопряженными двойными связями.

Таблица 1

**Структура полимеров ДМБ,  
полученных в присутствии  
литийбутила**  
(Мольное соотношение  
 $\text{LiC}_4\text{H}_9$  : мономер = 1 : 1000)

Растворитель	Температура полимеризации, °C	Содержание 1,2-звеньев, %
Гексан	20	6,2
В массе	20	6,0
Гексан	70	5,0
В массе	70	7,0

Таблица 2

**Влияние концентрации ДМБ  
в растворе в гексане на строение  
полученных полимеров**  
(Температура реакции 20°)

Природа катализатора	Концентрация ДМБ в растворе, моль/л	Содержание 1,2-звеньев, %	[n]
Металлический Li	1,5	5,0	1,25
Металлический Li	4,0	5,0	—
$\text{LiC}_4\text{H}_9$	2,2	6,0	0,81
$\text{LiC}_4\text{H}_9$	2,68	6,4	0,34
$\text{LiC}_4\text{H}_9$	8,78	6,0	0,24

Как и следовало ожидать, с повышением температуры полимеризации глубина превращения ДМБ резко возрастает (рис. 2 и 3). Непредельность полимеров ДМБ, образовавшихся при инициировании процесса металлическим литием или литийбутилом в углеводородном растворителе, составляет 100 %. Полимеры, полученные в присутствии других щелочных металлов или в электронодонорных растворителях, имеют ненасыщенность около 90 %.

Таблица 3

**Строение полимеров ДМБ, полученных в присутствии  
литийбутила в разных средах**  
(Температура реакции 20°, концентрация ДМБ  
в растворе 2,2 моль/л)

Растворитель	Концентрация $\text{LiC}_4\text{H}_9$ , моль/л	Содержание 1,2-звеньев, %	[n]
Гексан	0,0022	6,0	0,81
Диэтиловый эфир	0,0022 0,0044 0,011	78,5 80,0 75,0	0,22
Триэтиламин	0,0022 0,011	64,5 67	0,9 0,2
Тетрагидрофuran	0,0022 0,011	58,5 —	0,8 0,19

Полидиметилбутадиен (ПДМБ), синтезированный под влиянием лития и литийорганического соединения как в массе, так и в растворе в гексане, содержит 5—7 % внешних двойных связей (таблица 1). Повышение температуры полимеризации от 20 до 70° не приводит к изменению структуры полимеров.

Концентрация мономера в растворе также не оказывает заметного влияния на строение полимеров ДМБ (табл. 2).

Обнаруженное Спасской [4] и Пиотровским [3] резкое уменьшение количества групп 1,2 в полимерах ДМБ при повышении температуры по-

лимеризации от 25 до 80° (с 31 до 6%) и Шуэ [5] при уменьшении концентрации мономера в растворе от 8,8 до 1,3 моль/л (с 41 до 6%), вероятно, обусловлено недостаточной чистотой ДМБ.

На рис. 4 приведены спектры двух образцов ПДМБ, полученных в присутствии литийбутила в растворе в гексане и диэтиловом эфире. При практически одинаковой концентрации полимеров в сероуглероде интенсивность полосы 888  $\text{cm}^{-1}$ , свидетельствующей о наличии внешних двойных связей ПДМБ, сильно различается. Количественные данные о содержании

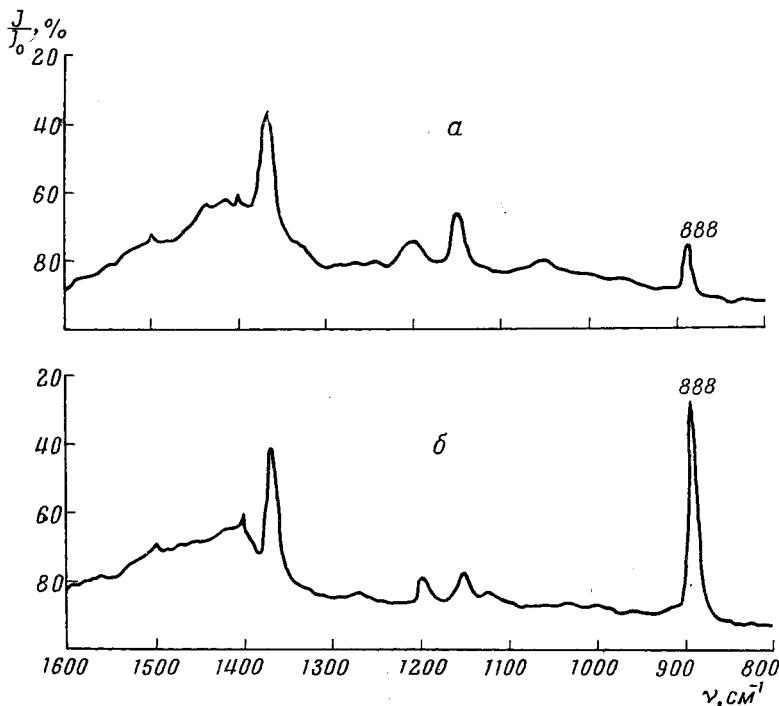


Рис. 4. ИК-спектры поглощения полимеров ДМБ, полученных в растворе в гексане (а) и в растворе в диэтиловом эфире (б)

1,2-звеньев в полимерах, синтезированных в разных средах, представлены в табл. 3.

Структура ПДМБ, как видно из приведенных результатов (табл. 3), определяется природой применяемого растворителя, однако, как и в случае 4-метилпентадиена [1, 2], в отличие от того, что имеет место при полимеризации бутадиена и изопрена, с повышением электронодонорности растворителя содержание 1,2-звеньев в полимерах ДМБ понижается.

Изменение концентрации литийбутила в пределах 0,0022—0,011 моль/л не оказывается заметным образом на содержании внешних двойных связей в полимерах ДМБ.

При исследовании строения полимеров изопрена, синтезированных в присутствии литийбутила в различных средах, нами получены результаты, аналогичные данным Тобольского [9].

При полимеризации ДМБ в массе под влиянием металлического натрия получены полимеры, содержащие большое количество боковых ненасыщенных звеньев (см. табл. 4). Применение диэтилового эфира в качестве растворителя не приводит к заметному изменению содержания внешних двойных связей в полимерах ДМБ. При дальнейшем увеличении электронодонорности растворителя количество 1,2-звеньев в полимерах повышается. Резкое изменение строения натриевого ПДМБ происходит при понижении

температуры полимеризации до  $-70^{\circ}$ . В этих условиях, очевидно, образуются более устойчивые комплексы металлоорганического соединения с растворителем, что и приводит к получению полимеров, практически пол-

Таблица 4

Строение полимеров ДМБ, полученных при полимеризации металлическим натрием

Растворитель	Температура полимеризации, $^{\circ}\text{C}$	Содержание 1,2-звеньев, %	Растворитель	Температура полимеризации, $^{\circ}\text{C}$	Содержание 1,2-звеньев, %
В массе	70	58,7	ТГФ	20	65,5
Диэтиловый эфир	70	57,0	ТГФ	-70	100

ностью построенных из 1,2-звеньев. Аналогичное явление ранее наблюдали [10] при полимеризации бутадиена.

### Выводы

1. Проведена полимеризация 2,3-диметилбутадиена в присутствии щелочных металлов и литийбутила в разных средах.

2. Показано, что изменение температуры реакции в диапазоне  $20-70^{\circ}$  и изменение концентрации 2,3-диметилбутадиена в растворе в пределах  $1,5-8,78 \text{ моль/л}$  не оказывают влияния на строение полимеров, полученных полимеризацией металлическим литием и литийбутилом. Полимеры, образовавшиеся в этих условиях, содержат 5—7% внешних ненасыщенных групп.

3. Найдено, что при полимеризации в присутствии литийбутила в разных средах содержание 1,2-звеньев в полимерах 2,3-диметилбутадиена снижается от 77,8 до 58,5% при переходе от диэтилового эфира к тетрагидрофурану по мере повышения основности растворителя.

4. Установлено, что полимеры 2,3-диметилбутадиена, полученные при инициировании полимеризации металлическим натрием в среде тетрагидрофурана при  $-70^{\circ}$ , полностью построены из 1,2-звеньев.

При полимеризации в массе в присутствии натрия при  $70^{\circ}$  получены полимеры с содержанием 60% внешних двойных связей.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетического каучука  
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию  
7 I 1967

### ЛИТЕРАТУРА

- И. А. Лившиц, В. И. Степанова, Высокомолек. соед., 7, 181, 1965.
- И. А. Лившиц, В. И. Степанова, Высокомолек. соед., 8, 1773, 1966.
- К. Б. Пиотровский, М. П. Андреева, Труды ВНИИСК, сб. 6, 1954, стр. 147.
- А. И. Спассковский, Цю Цзя-бай, Ж. прикл. химии, 35, 2786, 1962.
- F. Schüe, Bull. Soc. chim., 1965, 980.
- Синтезы органических препаратов. Изд-во иностр. лит., Сб. 3, 1952, стр. 187.
- H. Gilman, A. H. Haukein, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1515, 1944.
- T. S. Lee, I. M. Kolthoff, M. A. Mairs, J. Polymer Sci., 3, 66, 1948.
- A. V. Tobolsky, C. E. Rogers, J. Polymer Sci., 40, 73, 1959.
- А. А. Арест-Якубович, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 159, 1066, 1964.

### STRUCTURE OF POLYMERS OF 2,3-DIMETHYLBUTADIENE-1,3

I. A. Livshits, V. I. Stepanova, K. V. Nel'son, A. P. Berezhkina  
Summary

Dependence of structure of polymers of 2,3-dimethylbutadiene-1,3 (PDMB) on the reaction conditions has been studied. Variation of reaction temperature from 20 to  $70^{\circ}\text{C}$  and monomer concentration do not change PDMB structure at initiation with butyllithium and metallic sodium. The polymers have 5—7% of 1,2-units. At polymerization with  $\text{LiC}_4\text{H}_9$  content of pendant double bonds decreases from 77,8 to 58,5% at coming from diethyl ether to tetrahydrofuran with higher basidity. PDMB prepared with Na in THF at  $-70^{\circ}\text{C}$  are completely composed of 1,2-units.