

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

№ 4

Том (A) IX

1967

УДК 66.095.26:678.763

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ХЛОРОПРЕНА ПОД ВЛИЯНИЕМ
КОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ЛИТИЙБУТИЛА*

И. Г. Красносельская, Б. Л. Ерусалимский

Как известно, полимеризация ненасыщенных хлорсодержащих мономеров, инициированная литий- и магнийорганическими соединениями, характеризуется низким пределом конверсии, обусловленным интенсивным протеканием реакций обрыва [1—5]. Только недавно на примерах хлоропрена и винилхлорида было установлено, что эффективность анионной полимеризации мономеров этого типа существенно повышается при использовании некоторых комплексных катализаторов на основе литийбутила [6—8].

Настоящее сообщение посвящено детальному рассмотрению соответствующих данных, относящихся к хлоропрену. Основное внимание при этом уделяется катализитическим системам, образующимся при взаимодействии литийбутила: а) с трибутилдимагнийиодидом и б) с бутилиодидом.

Подготовка реагентов и методика проведения полимеризации описаны ранее [1, 2]. Суммарную концентрацию металлоорганических соединений определяли ацидиметрическим методом [1].

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Системы на основе литийбутила и трибутилдимагнийиодида. При слиянии углеводородных растворов литийбутила и трибутилдимагнийиодида ** при комнатной температуре образуется осадок при исходном отношении $(C_4H_9)_3Mg_2J : LiC_4H_9 = 0,5$. Образовавшийся осадок по данным анализа (общая щелочность, содержание йода, отрицательная реакция на магний) имеет состав $LiC_4H_9 \cdot LiJ$. В растворе содержится только магнийдибутил в количестве, отвечающем отношению $Mg(C_4H_9)_2 : LiC_4H_9 \cdot LiJ = 2$. Компоненты этой гетерогенной системы могут быть легко и полно отделены друг от друга. Отмытый осадок и фильтрат, взятые в отдельности, проявляют при 25° низкую катализитическую активность по отношению к хлоропрену, но неразделенная реакционная смесь позволяет достичь конверсии около 90%, в отличие от обычных литий- и магнийорганических соединений (см. рис. 1, а).

Рассмотрим влияние отношения $(C_4H_9)_3Mg_2J : LiC_4H_9$ (далее обозначается через N) на кинетику начальной стадии полимеризации. Как видно из рис. 1, б, скорость полимеризации проходит через максимум при $N = 0,5$, т. е. при составе системы:



* 4-е сообщение из серии «Полимеризация хлоропрена под влиянием металлоорганических соединений».

** Так для краткости обозначается гомогенная система $Mg(C_4H_9)_2 - Mg(C_4H_9)J$, образующаяся при взаимодействии Mg с C_4H_9J в углеводородной среде [9].

При $N < 0,5$ часть непрореагированного литийбутила взаимодействует с магнийдибутилом (продуктом реакции исходных компонентов) с образованием нерастворимого комплекса $\text{LiMg}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$, т. е. в твердой фазе содержатся комплексы $\text{LiMg}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ и $\text{LiC}_4\text{H}_9 \cdot \text{LiJ}$, а в жидкой избыток литийбутила. Независимыми опытами установлено, что комплекс $\text{LiMg}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ значительно менее активен при полимеризации хлоропрена, чем система I, и что присутствие литийбутила в растворе не повышает каталитической активности этого комплекса. Приведенные факты объясняют уменьшение эффективности полимеризации при $N < 0,5$ и приводят к заключению, что наблюдавшиеся в данном случае эффекты (рис. 1, б, кривые 1, 2, 3) следует приписать действию новой системы:



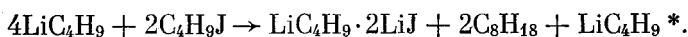
Уменьшение скорости полимеризации при $N > 0,5$ (рис. 1, б, кривые 4 и 5) можно объяснить уменьшением относительного количества комплекса $\text{LiC}_4\text{H}_9 \cdot \text{LiJ}$, ответственного за образование активных систем I и II.

Эффективность системы II определяется значением величины n . При $n = 6$ (что достигается при $N = 0,1$) она приближается к эффективности системы I (рис. 1, в); возможные причины этого явления будут обсуждены далее.

Полимеры, образующиеся под влиянием систем I и II, почти полностью нерастворимы, что исключило возможность определения их молекулярного веса. По данным ИК-спектроскопии они построены в основном из звеньев 1,4-транс.

Системы на основе литийбутила и бутилийодида. В связи с описанными результатами было интересно попытаться получить аналогичные каталитические системы взаимодействием комплекса $\text{LiC}_4\text{H}_9 \cdot \text{LiJ}$, синтезированного независимым путем, с литийбутилом и с магнийдибутилом.

Известно, что комплексы типа $\text{LiC}_4\text{H}_9 \cdot \text{LiX}$ образуются при реакции между литийбутилом и бутилгалогенидами [10—12], но взаимодействие LiC_4H_9 с $\text{C}_4\text{H}_9\text{J}$ глубоко не изучено. Как нами показано, быстрая реакция между этими соединениями, сопровождающаяся выпадением осадка, происходит только при 60 — 65° . При исходном отношении $\text{C}_4\text{H}_9\text{J} : \text{LiC}_4\text{H}_9 = 0,5$ и продолжительности опыта 10 мин. осадок имеет состав $\text{LiC}_4\text{H}_9 \cdot 2\text{LiJ}$. Из этого следует, что в растворе остается непрореагировавший литийбутил:



Отмытый осадок обладает очень малой активностью как возбудитель полимеризации хлоропрена. Следовательно, в данном случае процесс протекает под влиянием системы $\text{LiC}_4\text{H}_9 \cdot 2\text{LiJ} — n\text{LiC}_4\text{H}_9$, аналогичной системе II. При $n = 1$ эта система вызывает в использованных условиях полимеризацию хлоропрена с предельным выходом полимера около 30% (рис. 1, г, кривая 5). Эффективность системы $\text{LiC}_4\text{H}_9 \cdot 2\text{LiJ} — \text{LiC}_4\text{H}_9$ может быть повышена введением в реакционную смесь магнийдибутила в количестве, отвечающем области отношений $1 < \text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)_2 / (\text{LiC}_4\text{H}_9 \cdot 2\text{LiJ} — \text{LiC}_4\text{H}_9) \leqslant 5$ (рис. 1, г, кривые 2—4). При этом часть магнийдибутила, соответствующая отношению $\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)_2 / \text{LiC}_4\text{H}_9 = 1$, расходуется на образование малоактивного комплекса $\text{LiMg}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ за счет литийбутила из раствора. Остальная часть магнийдибутила участвует в создании каталитической системы $\text{LiC}_4\text{H}_9 \cdot 2\text{LiJ} — n\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$, аналогичной системе I.

* В использованных условиях (кратковременное нагревание компонентов, приводящее к образованию данной каталитической системы, и охлаждение реакционной смеси до комнатной температуры) состав осадка остается постоянным в течение длительного времени. При продолжительном нагревании осадок обогащается литийиодидом.

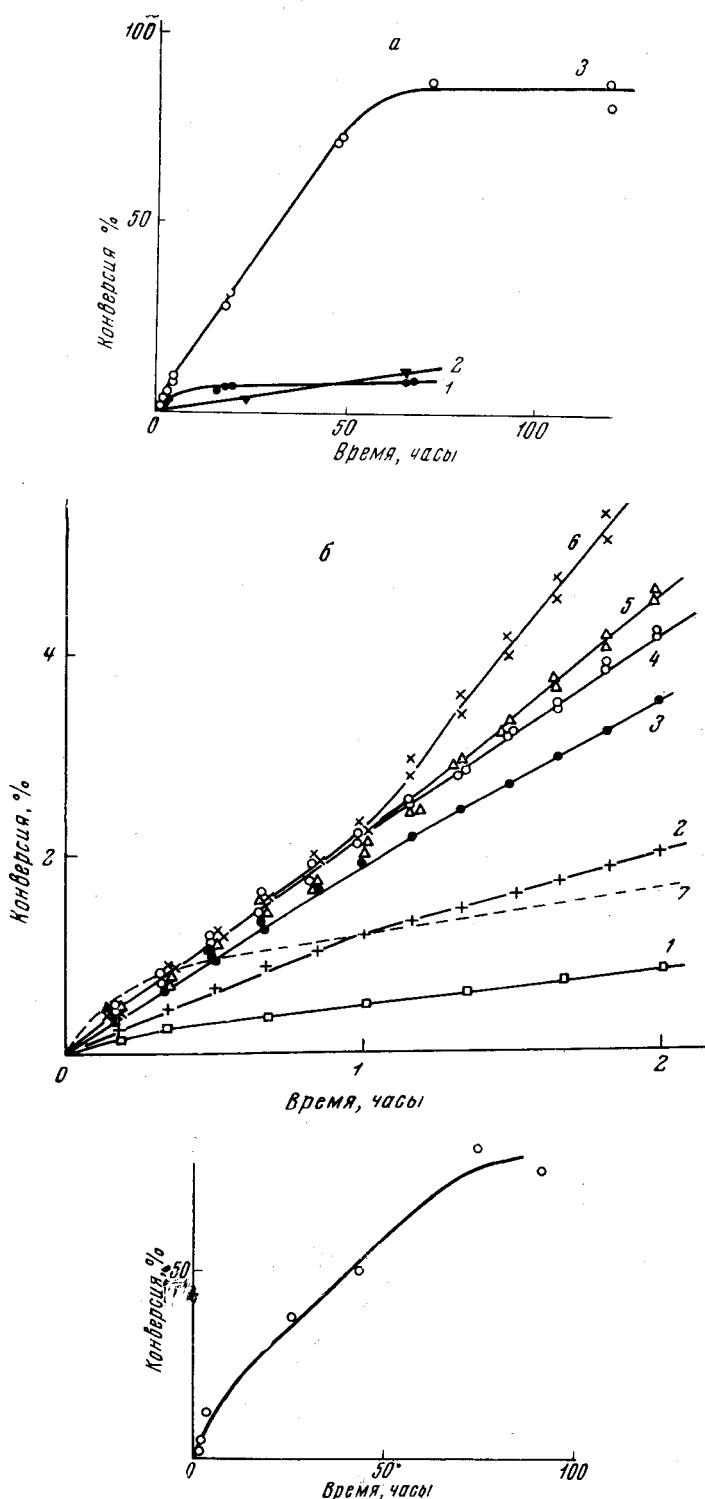


Рис. 1. Кинетика полимеризации хлоропрена в гептане при 25°:
 а — под влиянием литийбутила 0,100 моль/л (1), магнийдибутила 0,030 моль/л (2)
 и системы на основе литийбутила 0,030 и трибутилдимагнийиодида 0,015 моль/л
 (3), мономер 6,0 моль/л; б — под влиянием системы на основе литийбутила и
 трибутилдимагнийиодида (1—6) и литийбутила (7). Концентрация (моль/л): ли-
 тийбутил — 0,030; трибутилдимагнийиодид: 1 — 0,005, 2 — 0,007, 3 — 0,010, 4 —
 0,030, 5 — 0,020, 6 — 0,015; мономер — 6,0; в — под влиянием системы на основе
 литийбутила 0,10 и трибутилдимагнийиодида 0,01 моль/л; мономер — 6,0 моль/л;

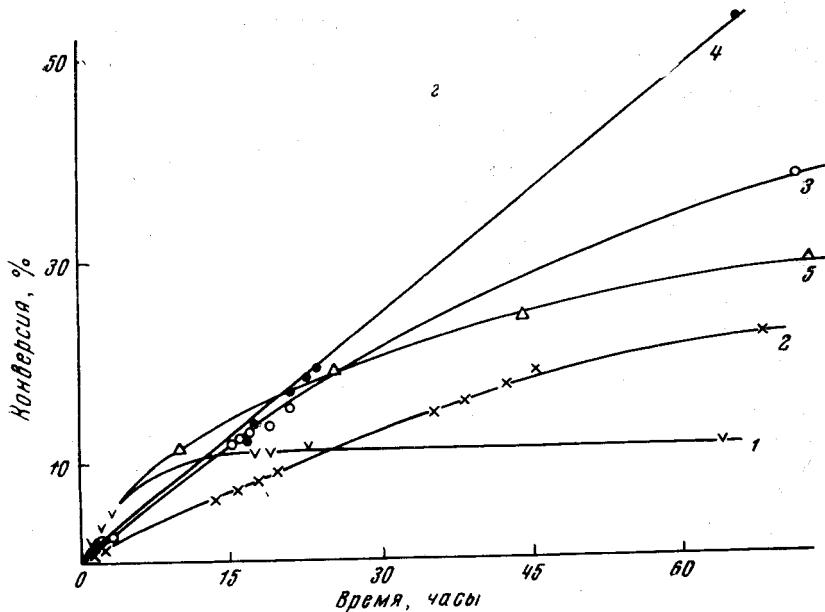


Рис. 1. Кинетика полимеризации хлоропрена в гептане при 25°:

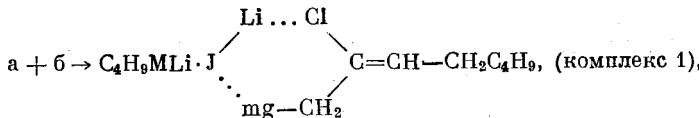
2 — под влиянием системы на основе литийбутила и бутилийодида в отсутствие (1, 5) и в присутствии магнийдабутила (2—4). Концентрация (моль/л): литийбутил — 0,030 (1—4), 0,100 (5); бутилийодид — 0,015 (1—4) и 0,050 (5); магнийдабутил — 0,010 (2), 0,020 (3), 0,030 (4); мономер — 6,0

Определение концентрации металлоорганических соединений в процессе полимеризации. Постоянство скорости полимеризации хлоропрена под влиянием систем I и II до высокой конверсии (рис. 1, а и б) делает вероятным заключение об отсутствии или малой роли реакций обрыва. Это частично подтверждается результатами, полученными при определении концентрации металлоорганических соединений (MeR) в ходе полимеризации. Соответствующие эксперименты пришлось ограничить той стадией процесса, при которой содержание полимера в реакционной смеси относительно невелико; только при этом условии возможно получение воспроизводимых данных. На примере системы I показано, что общая концентрация MeR в течение первых 2 час. падает до определенного значения (в условиях наших опытов до 60% от исходной), после чего остается практически постоянной (рис. 2). Частичную дезактивацию соединений MeR в начальной стадии процесса можно объяснить реакциями гибели компонентов инициирующей системы; существование таких реакций было нами установлено при изучении полимеризации в системах хлоропрен — литийбутил [1] и хлоропрен — трибутилдимагнийиодид [2].

Механизм полимеризации. Мы не располагаем прямыми данными о составе и строении катализитических комплексов, ответственных за полимеризацию в описанных системах. Изложенные факты могут быть использованы лишь для попытки объяснения соответствующих процессов.

Система I. Рассмотренные результаты приводят к выводу о протекании реакции роста по связи $\text{Li} - \text{C}$ и к предположению об отсутствии реакции обрыва (см. рис. 1, а и б). Легкость разделения компонентов данной катализитической системы позволяет предположить, что образование катализитического комплекса является вторичным актом, следующим за инициированием, например:

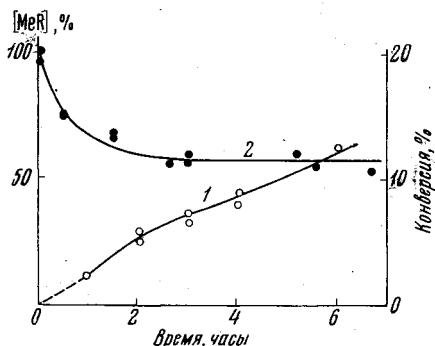




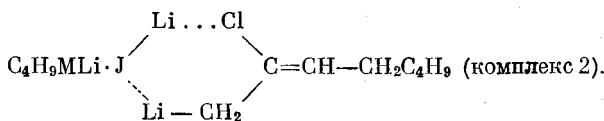
где M — молекула мономера; mg — эквивалент магния. Для комплекса 1 допустима реакция роста по связи $M-Li$ при отсутствии актов обрыва, затрудненность которых вытекает из самой структуры комплекса.

Рис. 2. Кинетика полимеризации (1) и изменение суммарной концентрации металлоорганических соединений (2) в системе хлоропрен — литийбутил — трибутилдимагнийиодид — гептан при 25°

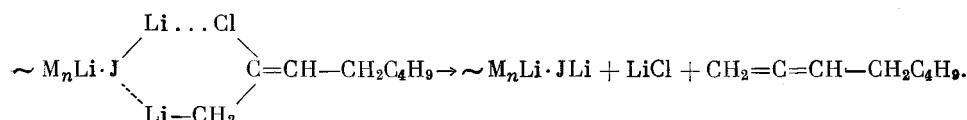
Концентрация (моль/л): литийбутил — 0,030, трибутилдимагнийиодид — 0,015, мономер — 2,0



Система II. При $n = 6$ данная система по характеру действия сходна с системой I (рис. 1, а, кривая 3, рис. 1, б). Это позволяет предположить для обеих систем аналогичный механизм полимеризации и допустить в случае системы II следующую структуру катализитического комплекса:



Необходимость избытка литийбутила в жидкой фазе для эффективного действия системы II можно объяснить, исходя из различий в природе комплексов 1 и 2. Устойчивость комплекса 1 нетрудно обосновать относительно малой склонностью магнийорганических соединений к дезактивации при полимеризации хлоропрена. Последнее вытекает из наших данных, в соответствии с которыми реакции обрыва в системе хлоропрен — $(C_4H_9)_3Mg_2J$ даже при 40° протекают со значительно меньшей скоростью, чем аналогичная реакция в системе хлоропрен — LiC_4H_9 при 25° [1, 2]. Однако для комплекса 2, образованного литийорганическими соединениями, необходимо принимать во внимание возможность дезактивации, разрушающей циклическую структуру, например, по типу:



Избыток соединений LiR в реакционной смеси создает условия, необходимые для регенерирования комплекса 2. Косвенным подтверждением справедливости предложенного механизма действия систем I и II является их аналогичное (по сравнению с хлоропреном) поведение по отношению к другому хлорсодержащему мономеру, а именно к винилхлориду [8], и инертность системы I по отношению к стиролу в тех же реакционных условиях.

Выходы

1. Изучена полимеризация хлоропрена под влиянием катализитических систем $\text{LiC}_4\text{H}_9 \cdot \text{LiJ} - n\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ и $\text{LiC}_4\text{H}_9 \cdot \text{LiJ} - n\text{LiC}_4\text{H}_9$.
2. Предложен механизм действия указанных систем.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
15 II 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Л. Е р у с а л и м с к и й, И. Г. К р а с н о с е л ь с к а я, В. В. М а з у р е к, Высоко-
молек. соед., 6, 1294, 1964.
2. И. Г. К р а с н о с е л ь с к а я, Б. Л. Е р у с а л и м с к и й, Высокомолек. соед., 6,
1637, 1964.
3. J. Furukawa, T. Tsuruta, Y. Fujita, A. Kawasaki, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sect., 63, 645, 1960.
4. A. Konishi, Bull. Soc. Chem. Japan., 35, 197, 1962.
5. А. Гюйо, Фам Канг То, Химия и технол. полимеров, 1964, № 3, 115.
6. Б. Л. Е р у с а л и м с к и й, И. Г. К р а с н о с е л ь с к а я, Авт. свид., 181293; Бюлл.
изобретений, 1966, № 9.
7. И. Г. К р а с н о с е л ь с к а я, Б. Л. Е р у с а л и м с к и й, Тезисы докладов XIII на-
учной конференции Ин-та высокомолек. соед. АН СССР, изд. «Наука», Л., 1966,
стр. 27.
8. Б. Л. Е р у с а л и м с к и й, И. Г. К р а с н о с е л ь с к а я, В. В. М а з у р е к, В. Г. Га-
сан-заде, Докл. АН СССР, 169, 114, 1966.
9. D. Bryce-Smith, G. Cox, J. Chem. Soc., 1958, 1050.
10. Chem. Engng. News, 1960, No 43, 40.
11. W. Glazé, R. West, J. Amer. Chem. Soc., 82, 4437, 1960.
12. Т. В. Талалаева, А. Н. Родионов, К. А. Кочешков, Докл. АН СССР, 154,
174, 1960.

CHLOROPRENE POLYMERIZATION WITH COMPLEX CATALYSTS BASED ON LITHIUMBUTYL

I. G. Krasnosel'skaya, B. L. Erusalimskii

Summary

Chloroprene polymerization with novel catalytic systems $\text{LiC}_4\text{H}_9 \cdot \text{LiJ} - n\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$, $\text{LiC}_4\text{H}_9 \cdot \text{LiJ} - n\text{Li}(\text{C}_4\text{H}_9)$ and $\text{LiC}_4\text{H}_9 \cdot 2\text{LiJ} - \text{LiC}_4\text{H}_9$ formed at the reaction of lithiumbutyl with a) tributylmagnesium iodide; b) butyliodide has been studied. Polymerization initiated with the first two systems proceeds with constant rate to 80—90% conversion, the last one is less effective. The mechanism of the systems action has been proposed. In all cases unsoluble polymers mainly of 1,4-trans structure are formed.