

УДК 678.762:542.952.6

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ  
ПОД ВЛИЯНИЕМ БУТИЛЛИТИЯ В РАСТВОРАХ ОЛЕФИНОВ

Ю. Б. Подольный, И. А. Лившиц

При полимеризации диеновых углеводородов в присутствии литийорганических соединений природа растворителя оказывает значительное влияние на характер протекания процесса.

Известно, что в углеводородных растворителях литийорганические соединения существуют в виде гексамерных и тетрамерных ассоциатов [1]. Было показано, что в процессе полимеризации стирола, изопрена и бутадиена-1,3 в массе и в растворах в различных углеводородах под влиянием литийорганических соединений в широком диапазоне концентраций последних ( $10^{-1}$ — $10^{-4}$  моль/л) имеет место одновременное протекание иницирования и роста цепи до почти полного исчерпывания мономера [2, 3]. Исключение составляет пентадиен-1,3, при полимеризации которого в присутствии бутиллития стадия иницирования заканчивается уже при 8—10%-ной конверсии [4]. На стадии чистого роста в углеводородных растворителях был найден дробный порядок по инициатору, что объясняется большинством авторов наличием полимерных ассоциатов [3, 5].

В электронодонорных растворителях литийорганические соединения существуют в виде тримерных и димерных ассоциатов [6]. Однако при полимеризации диеновых углеводородов в полярных электронодонорных растворителях иницирование заканчивается на ранней стадии и порядок по инициатору равен единице, что указывает на отсутствие ассоциатов [7].

В настоящей работе сделана попытка выявить влияние таких малополярных углеводородных растворителей, как  $\alpha$ -олефины, на процесс полимеризации некоторых диенов в присутствии *n*-бутиллития.

Экспериментальная часть

Бутадиен-1,3 и изопрен «полимеризационной» чистоты после обработки бутиллитием содержали 99,9% основного продукта. *транс*-Пентадиен-1,3 был выделен многократной ректификацией кубовых остатков от разгонки бутадиена-1,3, полученного по способу С. В. Лебедева, и содержал 99,9% основного продукта. 1-Бутен, 1-гексен и 1-гептен были получены пиролизическим разложением соответствующих алкил-ацетатов [8]. После ректификации чистота  $\alpha$ -олефинов была не ниже 99,9%. Гексан после обработки концентрированной серной кислотой, промывки и сушки подвергали многочасовому кипячению над натрием и разгонке.

Анализ использованных продуктов производили с помощью хроматографа фирмы «Griffin» на колонке длиной 3,5 м с неподвижной фазой ЭТЭГМК (эфир триэтиленгликоля и масляной кислоты на носителе ИНЗ-600) для продуктов с температурой кипения до 60° и с фазой ПЭГА (полиэтиленгликольдиацинат на ИНЗ-600) для продуктов с температурой кипения выше 60°.

Полимеризацию проводили в ампулах-дилатомерах с магнитными бойками и перегородками. Все операции по подготовке и заполнению ампул осуществляли в условиях глубокого вакуума ( $10^{-4}$ — $10^{-5}$  мм). Мономеры и растворители перед подачей в полимеризационные ампулы подвергали многократной обработке бутиллитием. Полимеризационные ампулы термостатировали и в этих условиях производили перемешивание раствора мономера с катализатором. По окончании процесса раствор полимера обрабатывали этиловым спиртом. Высадившийся полимер сушили до постоянного веса. Молекулярный вес полученных полимеров определяли вискозиметрическим способом и рассчитывали по следующим формулам:

$$\begin{aligned} \text{для полибутадиена} - [\eta] &= 2,7 \cdot M^{0,725} \cdot 10^{-4} \text{ [9];} \\ \text{для полиизопрена} - [\eta] &= 5,02 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,867} \text{ [10];} \\ \text{для } \textit{транс}\text{-пиперилена} - \lg M &= 4,975 + 1,37 \lg [\eta]. \end{aligned}$$

## Результаты и их обсуждение

При изучении кинетики процесса полимеризации *транс*-пентадиена-1,3 в 1-гептене, 1-гексене и 1-бутене, изопрена и бутадиена-1,3 в 1-гексене и 1-бутене была установлена зависимость первого порядка по мономеру (рис. 1, а — е).

Известно, что в углеводородных средах [3] скорость полимеризации бутадиена-1,3 и изопрена имеет второй порядок по мономеру, что связано с одновременным протеканием стадий иницирования и роста в течение почти всего процесса. В противоположность этому в  $\alpha$ -олефиновых углеводородах иницирование заканчивается уже на малой глубине конверсии, поэтому зависимость  $2,3 \lg ([M_0] / [M])$  от времени линейна.

Таблица 1

Значение величины степени ассоциации, условной константы роста  $k_p$  и молекулярного веса  $M$  при полимеризации *транс*-пентадиена-1,3, изопрена и бутадиена-1,3 под влиянием бутиллития в различных  $\alpha$ -олефинах

Среда	Температура, °С	$n_0 \cdot 10^3$ , моль/л	$[M]$ , моль/л	$[\eta]$ , дл/г	$M_{кин} \cdot 10^{-3}$	$M_{оп} \cdot 10^{-3}$	$i$	$k_p / \sqrt{i K^{i-1}}$
<b>транс-Пентадиен-1,3</b>								
1-Бутен	60	1,54	2,97	1,23	133,0	125	3,1±0,1	4,6·10 <sup>-2</sup>
		2,55	3,17	0,89	84,0	80		
		7,20	3,43	0,63	47,7	50		
1-Гексен	60	1,20	2,39	1,32	135,0	138	4,2±0,1	3,8·10 <sup>-2</sup>
		3,00	2,42	0,70	55,0	58		
		12,50	2,50	0,15	13,6	14		
1-Гептен	60	1,57	2,57	0,90	111,0	110	6,1±0,1	2,7·10 <sup>-2</sup>
		3,15	2,54	0,65	54,7	52		
		13,20	2,33	0,14	12,0	12		
<b>Изопрен</b>								
1-Бутен	40	1,89	5,52	1,59	198	180	2,3±0,1	5,4·10 <sup>-1</sup>
		5,63	5,40	0,83	65,2	68		
		10,92	4,93	0,51	30,7	28,5		
1-Гексен	40	1,1	2,8	1,51	173	165	3,0±0,1	2,3·10 <sup>-1</sup>
		2,9	2,94	0,8	69	64		
		16,9	2,7	0,26	11	12		
<b>Бутадиен-1,3</b>								
1-Бутен	30	1,42	4,84	1,66	184	170	2,3±0,1	3,6·10 <sup>-2</sup>
		5,70	6,86	0,875	65	69		
		8,72	5,58	0,53	34,6	36		
1-Гексен	30	1,87	2,54	0,915	73,4	75	3,3±0,1	1,8·10 <sup>-2</sup>
		6,45	2,11	0,38	24,4	22		
		14,70	3,02	0,215	11,0	10		

С другой стороны, совпадение по величине кинетического и вязкостного молекулярных весов позволяет сделать вывод об отсутствии стадии передачи цепи (табл. 1).

Отсутствие иницирования и передачи цепи дает возможность определить порядок скорости реакции по инициатору [4]. Действительно, выражение скорости:

$$-\frac{d[M]}{d\tau} = k_p [M] \sqrt{\frac{n_0}{i K^{i-1}}}$$

(где  $[M]$  — концентрация мономера в данный момент, моль/л;  $\tau$  — время, мин.;  $n_0$  — исходная концентрация бутиллития, моль/л;  $K$  — константа равновесия ассоциации — диссоциации,  $i$  — степень ассоциации бутилли-

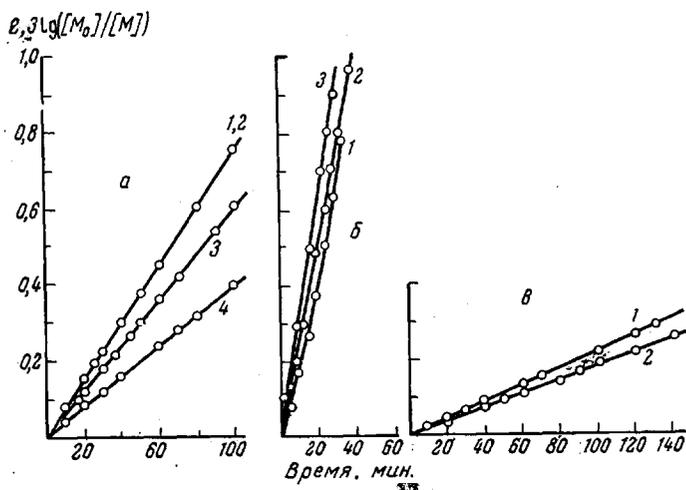


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость  $\lg [M_0]/[M]$  от времени:

*a* — для транс-пентадецена-1,3 при  $60^\circ$ ,  $n_0 = 0,0015$  моль/л: 1 — в гексане, 2 — в 1-пентене, 3 — в 1-гексене, 4 — в 1-бутене; *б* — для изопрена при  $40^\circ$ ,  $n_0 = 0,0022$  моль/л: 1 — в гексане, 2 — в 1-гексене, 3 — в 1-бутене; *в* — для бутадиена при  $30^\circ$ ,  $n_0 = 0,0019$  моль/л: 1 — в 1-гексене, 2 — в 1-бутене

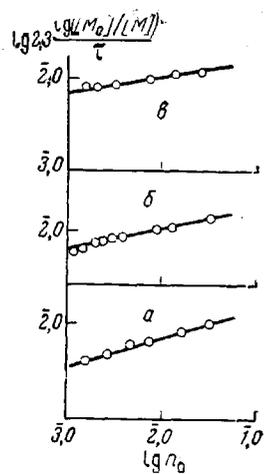


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость  $\lg 2,3 \frac{\lg ([M_0]/[M])}{\tau}$  от  $\lg n_0$  для транс-пентадецена-1,3 в различных  $\alpha$ -олефинах при  $60^\circ$ :

*a* — в 1-бутене, *б* — в 1-гексене, *в* — в 1-пентене

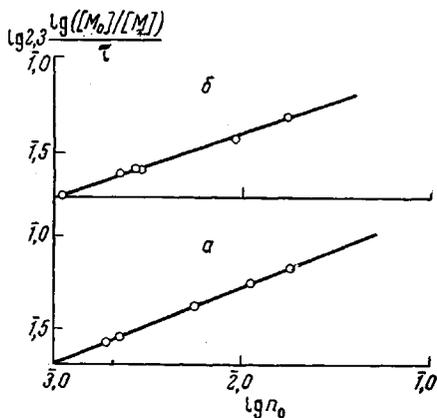


Рис. 3. Зависимость  $\lg 2,3 \frac{\lg ([M_0]/[M])}{\tau}$

от  $\lg n_0$  для изопрена в  $\alpha$ -олефинах при  $40^\circ \text{C}$ :

*a* — в 1-бутене, *б* — в 1-гексене

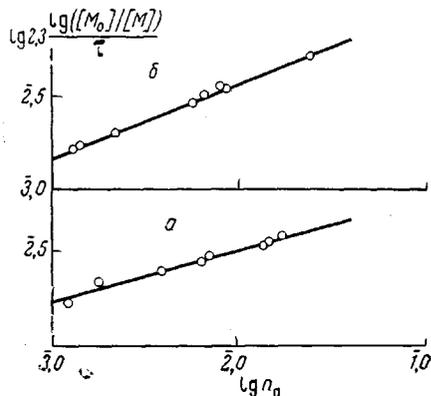


Рис. 4. Зависимость  $\lg 2,3 \frac{\lg ([M_0]/[M])}{\tau}$

от  $\lg n_0$  для бутадиена-1,3 в  $\alpha$ -олефинах при  $30^\circ$ :

*a* — в 1-гексене, *б* — в 1-бутене

тия) после преобразования приобретает вид:

$$\lg 2,3 \frac{\lg ([M_0]/[M])}{\tau} + \frac{1}{i} \lg i = \lg \frac{k_p}{\sqrt{K^{i-1}}} + \frac{1}{i} \lg n_0.$$

Построив зависимость  $\lg 2,3 \frac{\lg ([M_0]/[M])}{\tau}$  от  $\lg n_0$ , можно найти  $1/i$  как

тангенс угла наклона прямой и, следовательно, степень ассоциации  $i$ . Отрезок, отсекаемый на оси ординат, представляет собой выражение

$\lg(k_p/\sqrt{K^{i-1}}) - \frac{1}{i} \lg i$ , откуда легко определить условную константу скорости

роста  $k_p' = k_p / \sqrt{K^{i-1}}$ .

Полученные результаты приведены на рис. 2—4 и в табл. 1.

Приведенные данные позволяют сделать вывод, что активные полимерные цепи всех трех диенов находятся в ассоциированном состоянии. Степень ассоциации падает с уменьшением молекулярного веса  $\alpha$ -олефина в ряду: 1-гептен > 1-гексен > 1-бутен.

Природа  $\alpha$ -олефина в большей степени сказывается на уменьшении степени ассоциации в случае бутадиена-1,3 и изопрена, чем в случае транс-пентадиена-1,3.

Условная константа скорости полимеризации  $k_p'$  для всех взятых мономеров возрастает в ряду: 1-гептен < 1-гексен < 1-бутен.

Если же учесть, что константа равновесия ассоциации — диссоциации  $K$  велика [11], можно с достаточной степенью достоверности полагать, что истинная константа скорости роста  $k_p$  еще значительно возрастает в том же ряду.

Изучение строения полученных полимеров показало, что при проведении полимеризации в среде  $\alpha$ -олефиновых и предельных углеводородов их микроструктура совпадает (табл. 2). Таким образом,  $\alpha$ -олефиновые углеводороды, подобно электронодонорным соединениям типа эфиров, уменьшают степень ассоциации активных полимерных цепей, однако их влияние недостаточно для изменения микроструктуры получаемых полимеров, которое наблюдается в полярной среде.

Влияние  $\alpha$ -олефинов на полимеризацию диенов в присутствии бутиллития может быть объяснено способностью катиона  $Li^+$  образовывать комплексную связь типа  $\pi$ -связи за счет несвязывающей  $\pi$ -орбитали олефина и вакантной  $p$ -орбитали металла. Прочность комплекса должна понижаться с ростом числа атомов углерода  $\alpha$ -олефина [12], что, вероятно, связано с увеличением донорной способности заместителей.

Образующийся комплекс способствует диссоциации исходной гексамерной формы бутиллития и, следовательно, не только понижает степень ассоциации, но тем самым значительно увеличивает скорость иницирования.

С другой стороны, образование  $\pi$ -комплекса должно способствовать большой поляризации связи  $Li-C$  и, следовательно, ускорению внедрения диена по этой связи, что нами и наблюдалось.

### Выводы

1. Показано, что  $\alpha$ -олефиновые углеводороды по характеру влияния на полимеризацию бутадиена-1,3, изопрена и пентадиена-1,3 занимают промежуточное положение между углеводородными и полярными апро-

Таблица 2  
Микроструктура полимеров  
( $M = 60\,000-70\,000$ )  
Полибутадиен

Растворитель	Микроструктура		
	1,2	цис-1,4	транс-1,4
Гексан	6	55	39
1-Бутен	7	58	35
1-Гексен	6	59	35

### Полиизопрен

Растворитель	3,4	цис-1,4	транс-1,4
Гексан	6	64	30
1-Бутен	6	65	29
1-Гексен	6	61	33

### Полипентадиен

Растворитель	цис-1,2 + транс-1,2	транс-1,2 + 1,4	транс-3,4
Гексан	9,6	63,1	0
1-Гексен	11,6	64,0	0
1-Гептен	10,7	64,0	0

гонными растворителями типа диэтилового эфира, тетрагидрофурана и т. д.

2. Под влиянием  $\alpha$ -олефиновых углеводородов реакция иницирования при полимеризации бутадиена-1,3 и изопрена проходит с высокой скоростью и заканчивается в начальный период процесса.

3.  $\alpha$ -Олефиновые углеводороды способствуют уменьшению степени ассоциации активных полимерных цепей всех трех диенов; при этом степень ассоциации тем меньше, чем меньше молекулярный вес  $\alpha$ -олефина.

4. Степень влияния  $\alpha$ -олефиновых углеводородов на характер протекания процесса полимеризации диенов зависит от природы диена и уменьшается в ряду: бутадиен > изопрен > *транс*-пентадиен-1,3.

Научно-исследовательский институт  
синтетического каучука  
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию  
8 XII 1968

#### ЛИТЕРАТУРА

1. T. L. Brown, R. L. Gerteis, D. A. Bafus, J. A. Ladd, J. Amer. Chem. Soc., 86, 2134, 1964.
2. Е. Н. Кропачева, Б. А. Долгопоск, Е. М. Кузнецова, Докл. АН СССР, 130, 1253, 1960.
3. H. Z. Hsieh, J. Polymer Sci., A3, 153, 163, 1965.
4. И. Д. Афанасьев, И. А. Лившиц, Г. Н. Петров, Докл. АН СССР, 168, 1, 1966.
5. Ю. Л. Спирин, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 146, 368, 1962.
6. R. Waack, P. West, J. Organomet. Chem., 5, 188, 1966.
7. S. Baywater, D. J. Worsfold, Canad. J. Chem., 40, 1564, 1962.
8. A. J. Van Pelt Jr., J. R. Wibaut, Rec. trav. chim., 60, 55, 1941.
9. R. L. Scott, W. C. Carter, M. Magat, J. Amer. Chem. Soc., 71, 220, 1949.
10. L. Carter, J. Amer. Chem. Soc., 68, 1480, 1946.
11. W. Welch, J. Amer. Chem. Soc., 81, 1345, 1959.
12. Л. Эндрюс, Р. Кифер, Молекулярные комплексы в органической химии, изд-во «Мир», 1967, стр. 106.

#### POLYMERIZATION OF DIENE HYDROCARBONS WITH BUTYLLITHIUM IN OLEFINE SOLUTIONS

*Yu. B. Podol'ny, I. A. Livshits*

#### Summary

Polymerization of butadiene, isoprene, *trans*-pentadiene-1,3 with butyllithium has been studied in medium of  $\alpha$ -olefines. On the effect on the kinetics the latter take intermediate position between saturated hydrocarbons and electrodonor solvents like ethers.  $\alpha$ -olefines considerably accelerate initiation which is completed at low conversion for butadiene and isoprene, they decrease degree of association of the active polymer chains to the more extent for the lower molecular weight of  $\alpha$ -olefine. Effects of  $\alpha$ -olefines on polymerization of dienes depends on their nature and decrease in series butadiene > > isoprene > *trans*-pentadiene-1,3.