

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БУТАДИЕНА ПОД ВЛИЯНИЕМ НЕКОТОРЫХ КОМПЛЕКСОВ БУТИЛЛИТИЯ С ПРОСТЫМИ ЭФИРАМИ

*В. Н. Згонник, Н. И. Николаев, К. К. Калнины,
Н. В. Смирнова*

При изучении комплексообразования между бутиллитием и диметилическим, диэтиловым, дибутиловым эфирами и 2,3-диметоксибутаном нами [1] было показано, что диметиловый эфир и 2,3-диметоксибутан образуют комплексы, в которых с одним эквивалентом бутиллития координирует один — два атома кислорода, тогда как диэтиловый и дибутиловый эфиры дают комплексы, где два эквивалента бутиллития координируются с одной молекулой эфира. Было также установлено, что константа комплексообразования в случае рацемической формы 2,3-диметоксибутана (R-ДМБ) в ~ 2 раза больше, чем в случае диэтилового эфира (при допущении, что бутиллитий в том и другом случаях входит в комплекс в димерной форме).

Исходя из установленных выше экспериментальных фактов, следовало ожидать, что поведение этих двух типов комплексов в процессе полимеризации бутадиена будет различным.

В литературе имеются данные по изучению влияния эквимолекулярных и близких к ним по отношению к бутиллитию количества электронодонорных агентов на скорость полимеризации стирола [2, 3], однако для бутадиена аналогичные данные отсутствуют. Настоящая работа посвящена изучению влияния каталитических количеств комплексов бутиллития с диэтиловым эфиром и 2,3-диметоксибутаном (рацемическая форма) на скорость полимеризации и структуру образующихся полимеров.

Экспериментальная часть

Комплексы бутиллития с указанными выше эфирами, используемые для полимеризации, готовили в специальной емкости, снабженной самозатягивающейся пробкой и двумя отводами. Один из отводов был припаив к аргоновакуумной системе (остаточное давление $< 10^{-4}$ мм), а к другому припаивали ампулу с перегородкой, содержащую необходимое количество эфира, переконденсированного с бутиллития на цельнопаянной гребенке. Смешивание компонентов комплекса производили при -40° и постепенно температуру доводили до 0° . Количество эфира определяли по объему после отпаривания и терmostатирования ампулы.

R-ДМБ готовили из R-бутандиола-2,3, выделенного из смеси мезо- и рацемических форм гликоля разгонкой на эффективной колонке. Эффективность разделения контролировали методом газожидкостной хроматографии. Синтез осуществляли по методу, описанному ранее [4]. Продукт имел т. кип. $108,3^\circ/760$ мм, $n_D^{25} = 1,3910$.

Диэтиловый эфир после очистки щелочным раствором перманганата калия разгоняли на колонке и последовательно сушили металлическим натрием и бутиллитием.

Полимеризацию бутадиена проводили в среде петролейного эфира при 20° и при энергичном перемешивании в дилатометрах емкостью, не превышающей 20 мл. Концентрация мономера составляла $\sim 1,5$ моль/л, а бутиллития в используемом для полимеризации комплексе $\sim 0,01$ моль/л.

Петролейный эфир и мономер дозировали в мерные ампулки с концентрированного бутиллития на цельнопаянных гребенках, предварительно откачанных до $5 \cdot 10^{-3}$ мм при 300° . Бутиллитий в контрольных опытах и раствор комплекса в изооктане вводили в терmostатированный дилатометр шприцем, снабженным нониусом с ценой деления 0,005 мм.

Обсуждение результатов

На рис. 1 представлена зависимость относительной константы скорости полимеризации $k_{\text{отн}}$ от соотношения электронодонор/бутиллитий (D/C_4H_9Li) для комплекса бутиллития с диэтиловым эфиром и с R-ДМБ.

Величина $k_{\text{отн}} = k_D/k_{C_4H_9Li}$; значения $k_D = w' (\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1})/[C_4H_9Li]$. $[C_4H_8]$ и $k_{C_4H_9Li} = w (\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1})/[C_4H_9Li] \cdot [C_4H_8]$ получены из величин скоростей полимеризации в присутствии (w') и отсутствие (w) элек-

тронодонорного агента, $[C_4H_9Li]$ равна концентрации бутиллития, взятого в контрольном опыте, и концентрации бутиллития, используемого для приготовления комплекса. На рис. 2 представлена зависимость микроструктуры образующихся полимеров от соотношения D/C_4H_9Li .

Из экспериментальных данных (рис. 1, 2) следует, что наибольшие эффекты в изменении как микроструктуры, так и скорости процесса наблюдаются в области малых соотношений D/C_4H_9Li , когда концентрация

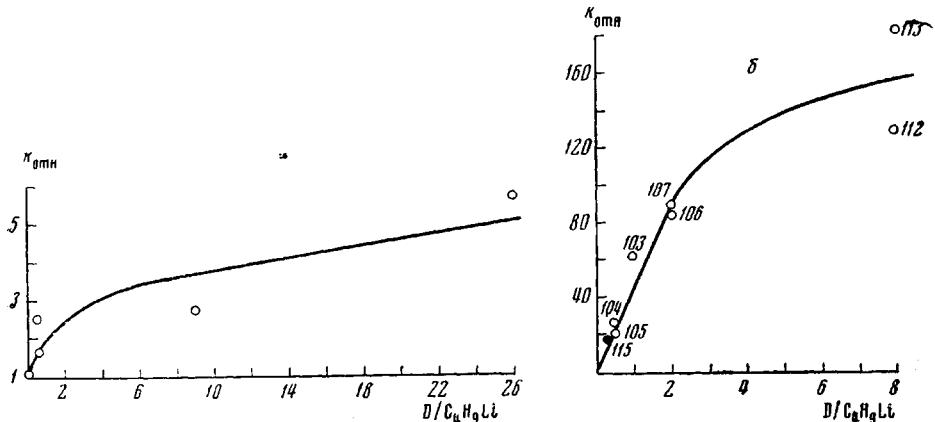


Рис. 1. Зависимость $k_{\text{отн}}$ от D/C_4H_9Li для комплекса бутиллития с диэтиловым эфиром (a) и R-ДМБ (b); 20° , растворитель — петролейный эфир $[C_4H_6] \approx 1,5$; $[C_4H_9Li] = 0,01$ моль/л

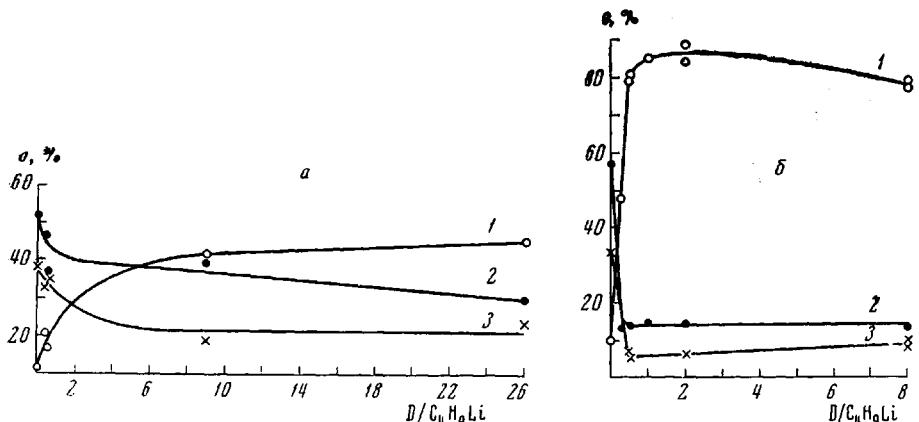


Рис. 2. Зависимость микроструктуры полибутадиена ($c, \%$) от соотношения D/C_4H_9Li для комплекса бутиллития с диэтиловым эфиром (a) и с R-ДМБ (b) (условия см. рис. 1): 1,2-(1), транс-(2) и цис-звенья (3)

эфира не превышает $0,005$ — $0,02$ моль/л, т. е. в условиях, когда макродиэлектрическая проницаемость среды практически не отличается от исходной, и появление свободных ионов исключено. Дальнейшее увеличение концентрации эфира, т. е. соотношения D/C_4H_9Li , мало влияет на изменение структуры полибутадиена и скорости полимеризации, это дает основание полагать, что уже при соотношении $D/C_4H_9Li = 1$ — 2 основная часть бутиллития связана в виде комплекса с эфиром.

Из полученных экспериментальных данных также следует, что для двух рассмотренных эфиров равному изменению в микроструктуре полимеров соответствует равное изменение в скорости полимеризации. Например, при соотношении $(C_2H_5)_2O/C_4H_9Li = 8$ скорость возрастает в 5 раз по сравнению с чистым бутиллитием, а доля 1,2-звеньев при этом соотношении соответствует 40 %. В случае R-ДМБ этому же проценту 1,2-звеньев

также соответствует пятикратное увеличение скорости. Ввиду малого числа экспериментальных данных преждевременно делать вывод о прямой связи между скоростью процесса и долей 1,2-звеньев в полимере.

Мы попытались рассчитать экспериментальную зависимость скорости полимеризации бутадиена от концентрации комплекса C_4H_9Li с R-ДМБ, ис пользуя полученное нами значение константы комплексообразования R-ДМБ с димером C_4H_9Li ($k' = 4,5 \text{ л} \cdot \text{моль}$) из ИК-спектров и величины концентрации C_4H_9Li и R-ДМБ, взятых для приготовления комплекса для полимеризации. Полученная зависимость относительной скорости полимеризации w'/m_0 (где w' — скорость полимеризации в присутствии электронодонора R-ДМБ и m_0 — начальная концентрация мономера) от вычисленной концентрации комплекса представлена на рис. 3.

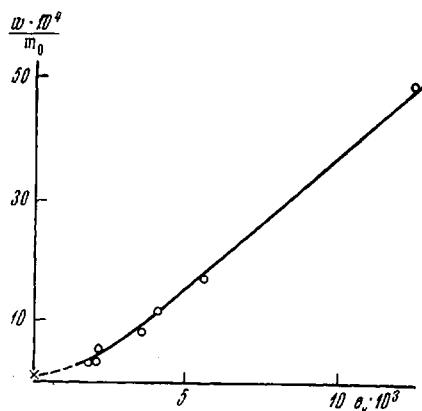


Рис. 3. Зависимость относительной скорости полимеризации w/m_0 от концентрации комплекса c_k для комплекса бутиллития с R-ДМБ. Точка на ординате соответствует чистому бутиллитию

Полученная зависимость имеет прямолинейный характер. Следует упомянуть, что изменение количества комплекса R-ДМБ с C_4H_9Li , вводимого в дилатометр при разных соотношениях D/C_4H_9Li , приводило к прямо пропорциональному изменению скорости и обратно пропорциональному изменению характеристической вязкости, не оказывая влияния на микроструктуру полимера.

Зависимость характеристической вязкости образующихся полимеров (по сравнению с полибутадиеном, полученным в тех же условиях, но без электронодонора (рис. 4)) показывает, что изменение вязкости происходит в интервале соотношений $D/C_4H_9Li = 0,5—2$. При дальнейшем увеличении она остается практически постоянной. Этот факт, а также наблюдаемая зависимость скорости процесса от рассчитанной концентрации комплекса (рис. 3) дают основание предполагать, что в изучаемой области концентраций электронодонора (R-ДМБ) рост полимерной цепи осуществляется на активных центрах одной природы.

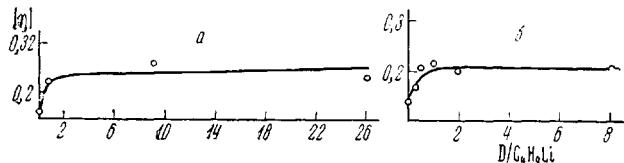


Рис. 4. Зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ полибутадиена от соотношения D/C_4H_9Li для комплекса бутиллития с диэтиловым эфиром (a) и с R-ДМБ (б)

В настоящее время показано, что в углеводородной среде растущая полибутадиенильная цепь связана с противоионом σ -связью, тогда как в тетрагидрофуране (ТГФ) наблюдается сдвиг в сторону делокализованной структуры π -аллильного типа [5]. Однако даже в ТГФ, согласно данным Байуотера с сотр. [6], полизопрениллитий, в котором имеет место образование аллильного карбаниона, при введении новой порции мономера изомеризуется в исходную структуру, ответственную за образование 3,4-звеньев. В нашем случае, когда концентрация электронодонора составляет $0,005—0,02 \text{ моль/л}$ в присутствии эквимолекулярных количеств C_4H_9Li , трудно ожидать появления делокализованной π -аллильной струк-

туры, так как появление таких структур становится энергетически выгодным в случае сильной сольватации противоиона электронодонором и более вероятна, по-видимому, локализованная σ -структуря. В этом случае можно предположить, что степень координационной насыщенности, геометрия комплекса эфира с литием и величина константы комплексообразования определяют скорость процесса и структуру образующегося полимера.

Выводы

Изучено влияние комплексов C_4H_9Li с диэтиловым эфиром и рацематом — 2,3-диметоксибутаном (R-ДМБ) на скорость, микроструктуру и молекулярный вес полибутадиена. Показано, что при равных мольных концентрациях эфир, обладающий большей константой комплексообразования (R-ДМБ) и большей координирующей способностью, обеспечивает большую скорость процесса и больший процент 1,2-звеньев в полимере. Кроме того, показано, что скорость процесса полимеризации в случае R-ДМБ прямо пропорциональна концентрации комплекса в реакционной среде.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
6 IV 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. К. К. Калинин, В. Н. Згонник, Н. И. Николаев, И. Л. Артамонова, Высокомолек. соед., A13, № 9, 1971.
2. S. Buwater, D. J. Worsfold, Canad. J. Chem., 40, 1564, 1962.
3. S. Buwater, I. J. Alexander, J. Polymer Sci., 6, A-1, 3407, 1968.
4. G. K. Helm Kamp, H. J. Lucas, J. Amer. Chem. Soc., 74, 953, 1952.
5. W. H. Glare, P. C. Jones, Chem. Comm., 1969, 1434.
6. S. Buwater, A. F. Jonson, D. J. Worsfold, Canad. J. Chem., 42, 1255, 1964.

УДК 541.64 : 539.199

ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ МАКРОМОЛЕКУЛЫ В СТАЦИОНАРНОМ ПОТОКЕ. ТОЧНОЕ РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЯ КИРКВУДА — РАЙЗМАНА

Ю. Е. Светлов

Гидродинамическое поведение макромолекулы в стационарном потоке определяет такие важные экспериментальные характеристики, как характеристическая вязкость и величина двойного лучепреломления. Сложный характер гидродинамического поведения макромолекулы является следствием гидродинамического взаимодействия удаленных по цепи мономеров. Это взаимодействие, обычно учитываемое по методу Бюргерса — Озенна [1], зависит от стереохимического строения цепочки, условий заторможенности вращения атомных групп вокруг валентных связей, качества растворителя и т. д.

Приближенный способ рассмотрения гидродинамических явлений в потоке (в рамках метода Бюргерса — Озенна) был предложен Кирквудом и Райзманом [2, 3]. В приближении Кирквуда-Райзмана тензор гидродинамического взаимодействия заменяется его средним значением, причем усреднение проводится с равновесной функцией распределения для гауссовой цепочки. Это приближение оказалось чрезвычайно плодотворным и позволило получить ряд очень важных результатов [4]. Тем не менее, представляет интерес строгое рассмотрение проблемы. В этой работе мы будем, во-первых, учитывать гидродинамическое взаимодействие Озенна не усредненно, а точно, и, во-вторых, мы не будем задаваться какой-либо определенной моделью полимерной цепи.