

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ПОЛИБУТАДИЕНАХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ *n*-БУТИЛЛИТИЯ

З. А. Смирнова, А. Ф. Докукина, Л. Ф. Докукина

Ранее было показано, что в присутствии *N,N,N',N'*-тетраметилэтилендиамина может быть осуществлена реакция непрямого металлирования как арилсодержащих [1, 2], так и диеновых полимеров [3]. Цель данной работы — изучение взаимодействия полибутадиенов (ПБ) с *n*-бутиллитием в гексане в присутствии тетрагидрофурана (ТГФ).

Полибутадиены ИНТЕН-35 и СКДЛ имели следующий изомерный состав и молекулярный вес:

ПБ	ИНТЕН-35	СКДЛ
$M \cdot 10^{-5}$	2,3	2,6
1,2-звенья, %	10	14,5
1,4- <i>цис</i> , %	45	45
1,4- <i>транс</i> , %	45	40,5

n-Бутиллитий синтезировали по методике [4]. Растворители подвергали обычной очистке и сушке, согласно требованиям, предъявляемым к реакциям с участием анионных катализаторов [5]. Степень литирования оценивали по количеству групп COOH после обработки полилитибутидена CO₂. Источником CO₂ служила твердая углекислота, растворенная в ТГФ. Реакции металлирования и карбонизации проводили в тщательно отренированной аппаратуре в токе сухого аргона [6].

Исследовано влияние концентрации исходных компонентов, температуры и длительности реакции на степень литирования *K*, характеризующую числом литированных групп на 100 мономерных единиц.

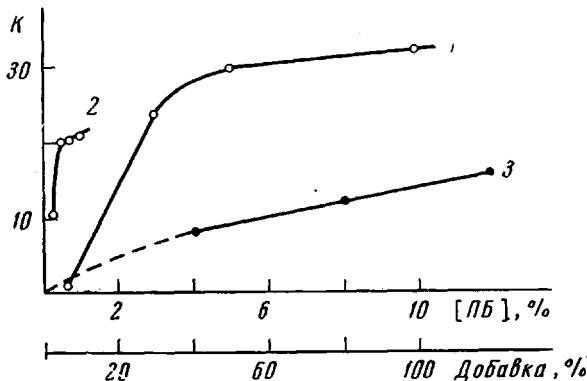


Рис. 1. Влияние добавок полярного компонента (1 — ТГФ, 2 — триэтилзин) и концентрации ПБ (3) на литирование. Продолжительность процесса 30 мин. [ПБ] — 4% (1, 2), [ТГФ] — 10 об.-% (3); [C₄H₉Li] — 0,15 (1, 2) и 0,075 моль/л (3); температура 25 (1) и 60° (2, 3)

Как и следовало ожидать, введение полярного компонента — ТГФ — способствовало металлированию (рис. 1): число литированных групп при изменении соотношения ТГФ: гексан от 5 : 95 до 30 : 70 об.-% резко возрастило. Дальнейшее повышение содержания ТГФ существенно меньше влияло на литирование; при содержании ТГФ 50 об.-% величина *K* практически та же, что и при проведении реакции в ТГФ. Подобным образом влияло на реакцию введение триэтиламина (рис. 1, кривая 2).

Число литированных групп возрастало также при увеличении концентрации полибутадиена (рис. 1, кривая 3) и катализатора (рис. 2, а) при повышении температуры реакции (рис. 2, б). Опыты показали, что использование растворов ПБ с концентрацией более 12% и повышение температуры выше 60° нежелательно, так как в первом случае проведение реакции затруднялось из-за большой вязкости среды, а во втором наблюдалось образование нерастворимого продукта. Влияние концентрации ката-

лизатора усиливалось с повышением температуры. Как видно из рис. 3, при определенных условиях проведения экспериментов (состав реакционной смеси, температура) оптимальная концентрация литированных групп достигалась за короткий промежуток времени, после которого K увеличивалось незначительно.

В отличие от [1–3] показано, что реакция металлирования может протекать в гексане без введения сольватирующих добавок. Так, в условиях, аналогичных [2, 3], при концентрации бутиллития 0,15 моль/л и 60° за

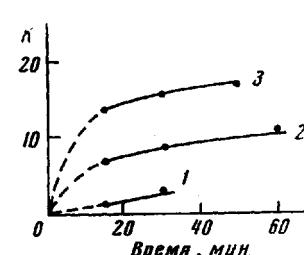
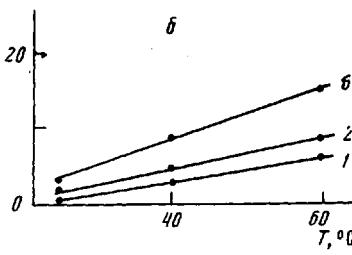
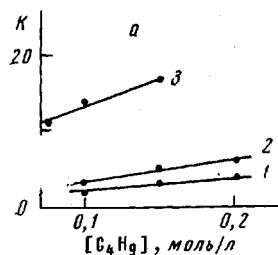


Рис. 2

Рис. 3

Рис. 2. Влияние концентрации $[C_4H_9Li]$ (а) и температуры (б) на литирование. $[TGF] = 10$ об.%; $[PB] = 4\%$; продолжительность реакции 30 мин.: а: 1—25, 2—40, 3—60°; б: $[C_4H_9Li]$, моль/л: 1, 2—0,1, 3—0,15 (1 — продолжительность 15 мин.)

Рис. 3. Влияние продолжительности опыта на литирование:

$[PB]$, %: 1 — 2,5, 2, 3 — 4; $[C_4H_9Li]$, моль/л: 1, 2 — 0,1; 3 — 0,15; T , °C: 1 — 25, 2, 3 — 60; $[TGF]$, об.%; 1 — 100, 2, 3 — 10

30 мин. из 100 мономерных единиц литировалось 7. Измерения предельного числа вязкости полибутадиена до и после металлирования показали, что во время реакции не происходит деструкции. Определение количества непредельных групп в ПБ по иодному числу однозначно свидетельствовало о том, что литий присоединяется не по двойным связям. Это подтверждалось также ИК-спектры: поглощение в области $1640-1670 \text{ см}^{-1}$, соответствующее валентным колебаниям двойной связи, сохранилось и в обработанных каучуках. Следовательно, взаимодействие между n -бутиллиием и ПБ протекает по типу замещения водорода, причем более вероятно замещение водорода метиленовой группы.

Выводы

Изучена реакция металлирования полибутадиена n -бутиллиием в присутствии тетрагидрофурана и показано, что степень литирования зависит от полярности среды, концентрации исходных компонентов и температуры.

Ленинградский политехнический
институт им. М. И. Калинина

Поступила в редакцию
12 V 1971

ЛИТЕРАТУРА

- М. Я. Ямпольская, О. Ю. Охлобыстин, С. Л. Давыдова, Н. А. Платов, Высокомолек. соед., 8, 741, 1966.
- A. J. Chalk, J. Polymer Sci., B6, 649, 1968.
- H. Nagada, K. Shiiina, Y. Minoura, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 69, 21, 1966.
- Р. А. Кочешков, Т. В. Талалаева, Синтетические методы в области металлоорганических соединений, Изд-во АН СССР, 1949, вып. 1.
- А. А. Коротков, Н. Н. Чеснокова, Л. Б. Трухманова, Высокомолек. соед., 1, 46, 1959.