

УДК 541.64:547 (315.2+538.141+253.4)

**ВЛИЯНИЕ АЛЛЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ПРОЦЕССЫ  
ГОМО- И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА СО СТИРОЛОМ  
В ПРИСУТСТВИИ ЛИТИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ***Проскурина Н. П., Кирчевская И. Ю., Самоцветов А. Р.,  
Середина Н. П., Шаталов В. П.*

Исследовано влияние аллена и диметилаллена в количествах от  $2 \cdot 10^{-5}$  до  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л на кинетику полимеризации бутадиена, иницированную вторбутиллитием, и кинетику сополимеризации бутадиена со стиролом в присутствии модифицированного трет.бутиллатом калия бутиллития, а также на ММ, ММР и микроструктуру образующихся полимеров. Выяснено, что степень влияния в значительной мере определяется основностью инициатора, температурной полимеризации и типом алленового соединения. Выявленные зависимости согласуются с данными о взаимодействии алленовых соединений с литийалкилами.

Аллен и некоторые его производные присутствуют в виде примесей в промышленном бутадиене [1]. Между тем имеющиеся в литературе сведения о влиянии этих соединений на полимеризацию бутадиена в присутствии литийорганических соединений очень ограничены [2, 3]. Цель настоящей работы — изучение влияния небольших количеств аллена и 1,1-диметилаллена (ДМА) на кинетику гомо- и сополимеризации бутадиена со стиролом в присутствии литийорганических катализаторов, а также на свойства образующихся полимеров.

Кинетику полимеризации изучали dilatометрически в высоком вакууме.

Бутадиен (концентрация основного вещества 99,0%) переводили в тетрабромбутан для очистки от микропримесей алленовых соединений, а перекристаллизованный тетрабромбутан восстанавливали металлическим цинком в среде этилового спирта при  $70^\circ$  [4]. Полученный бутадиен сушили обычными методами, затем многократно обрабатывали раствором окрашенного литийорганического соединения.

Все мономеры и растворители дополнительно обрабатывали раствором литийорганического соединения, дегазировали и переконденсировали в высоком вакууме.

Вторбутиллитий, синтезированный на опытной установке, перегоняли на приборе для молекулярной дистилляции [5], разбавляли гептаном и дозировали по тонкостенным шарикам.

Трет.бутиллат калия, полученный известным способом [6], сушили и возгоняли при  $50-60^\circ$  в высоком вакууме, затем растворяли в бензоле и дозировали по стеклянным шарикам.

Аллен синтезировали из 2,3-дибромпропена-1 [7], полученного из бромистого аллила [8], разгоняли на низкотемпературной ректификационной колонке от примесей эфира и метилацетилен и подвергали дегазации, дополнительной очистке и осушке на установке для фракционной дистилляции в высоком вакууме [9]. Аллен с содержанием основного вещества более 98% растворяли в гептане и дозировали по тонкостенным шарикам.

ДМА синтезировали из 2-метил-3,4-дибромбутана [10], затем на высокоэффективной ректификационной колонке освобождали от изопропилацетилен. Полученный ДМА с содержанием основного вещества не менее 98% сушили цеолитами, растворяли в гептане и дозировали по тонкостенным шарикам.

Концентрацию аллена и ДМА контролировали хроматографически.

Концентрация мономеров в шихте составляла 1,4–1,5 моль/л, концентрация инициатора — 0,5–0,75 ммоль/л, содержание стирола при сополимеризации — 30 вес.% от суммы мономеров.

Полимеризацию бутадиена проводили при 60°, а температура сополимеризации бутадиена со стиролом была 50°.

Полимер выделяли из раствора этиловым спиртом, заправленным ионолом. ММ рассчитывали из значений характеристической вязкости при 30° в растворе толуола по формулам: для полибутадиена  $[\eta] = 2,7 \cdot 10^{-4} M^{0,725}$  [11]; для сополимеров бутадиена со стиролом  $[\eta] = 5,4 \cdot 10^{-4} M^{0,66}$  [12].

Микроструктуру бутадиеновых звеньев определяли методом ИК-спектроскопии, а ММР полимеров — с помощью ультрацентрифуги MOM-120 (Будапешт).

Концентрацию аллена в полимеризационной системе изменяли от  $5 \cdot 10^{-5}$  до  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л, при этом соотношение [аллен]/[втор-BuLi] изменялось от 0,1 до 10; концентрацию ДМА изменяли от  $2 \cdot 10^{-5}$  до  $3,75 \cdot 10^{-3}$  моль/л, что соответствовало изменению соотношения [ДМА]/[втор-BuLi] от 0,15 до 7,5.

Таблица 1

Полимеризация бутадиена, инициированная втор-BuLi в присутствии ДМА

Опыт, №	[ДМА], вес. % к бутадиену	$\frac{[\text{ДМА}]}{[\text{втор-BuLi}]}$ , моли	$\frac{1}{[M]} \cdot \frac{d[M]}{dt} \cdot 10^4$ , сек <sup>-1</sup>	ММ · 10 <sup>-3</sup>		$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	Микроструктура, %		
				расчетная	найденная по $[\eta]$		1,4-цис	1,4-транс	1,2-
1	0,32	7,5	5,11	170	225	1,32	41,1	48,6	10,3
2	0,15	3,6	5,30	192	248	1,12	39,2	50,5	10,3
3	0,09	1,8	5,62	135	145	1,36	47,1	43,9	9,0
4	0,04	0,8	5,49	135	180	—	—	—	—
5	0,02	0,4	5,62	130	202	—	—	—	—
6	0,008	0,15	5,68	134	187	—	—	—	—
7	—	—	5,62	139	180	1,16	40,8	49,1	10,1

Таблица 2

Полимеризация бутадиена, инициированная втор-BuLi в присутствии аллена

Опыт, №	[Аллен], вес. % к бутадиену	$\frac{[\text{Аллен}]}{[\text{втор-BuLi}]}$ , моли	Выход полимера, %	$\frac{1}{[M]} \cdot \frac{d[M]}{dt} \cdot 10^4$ , сек <sup>-1</sup>	ММ · 10 <sup>-3</sup>		$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	Микроструктура, %		
					расчетная	найденная по $[\eta]$		1,4-цис	1,4-транс	1,2-
1	0,3	10	50	4,8	61	145	—	51,0	40,0	9,0
2*	0,3	10	41	0,55	72	133	1,64	—	—	—
3	0,205	7	79	6,3	120	187	—	—	—	—
4	0,15	5	87	5,75	125	145	1,35	54,1	37,4	8,5
5	0,108	3,7	90	5,95	140	133	—	—	—	—
6	0,08	3	100	6,15	140	145	1,41	51,5	39,8	8,7
7	0,044	1,5	100	6,15	138	202	—	—	—	—
8	0,025	1	100	6,15	140	133	—	—	—	—
9	—	—	100	6,3	138	145	1,24	49,6	41	9,4
10*	—	—	100	0,76	160	264	1,26	—	—	—

\* В этих опытах температура полимеризации была 40°.

Как следует из опытов (табл. 1), присутствие ДМА в полимеризационной системе в количествах от 0,02 до 0,3 вес. % к бутадиену не оказывает существенного влияния на скорость полимеризации, ММ и микроструктуру полимеров.

Если ДМА в исследованном диапазоне концентраций не оказывает заметного влияния на полимеризацию, то небольшой избыток аллена по отношению к втор-BuLi приводит к обрыву полимеризации (табл. 2, опыты 1—5). Дальнейшее увеличение количества аллена в системе вызывает еще большее уменьшение конверсии, а десятикратный избыток аллена по

отношению к втор-BuLi приводит к полному обрыву полимеризации при 50% превращения мономера.

Как следует из опытов, влияние аллена на процесс полимеризации зависит от температуры. При более низкой температуре выход полимера меньше, нежели при более высокой температуре и прочих равных условиях (ср. опыты 1 и 2, табл. 2). Вероятно, энергия активации полимеризации бутадиена значительно превышает энергию активации взаимодействия втор. бутиллития с алленом. Поэтому уменьшение температуры полимеризации приводит к некоторому сближению скоростей обеих реакций, и влияние аллена (в тех же самых количествах, что и при повышенной температуре) становится более значительным.

Микроструктура полимеров практически не зависит от присутствия аллена.

Введение в полимеризационную систему относительно больших количеств аллена приводит к расширению ММР полимеров (рис. 1). Следовательно, присутствие аллена в бутадиене должно существенно влиять на качество термоэластопластов (ТЭП), свойства которых определяются ММР блок-сополимеров. Действительно, в случае применения бутадиена, содержащего около 0,07% аллена, синтезированный бутадиен-стирольный

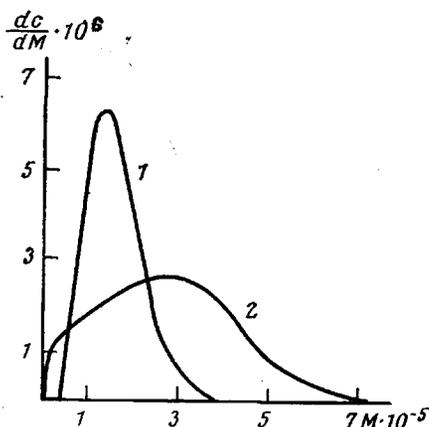


Рис. 1. ММР полибутадиена, полученного в соответствии с условиями опытов табл. 2: 1 — отсутствие аллена (опыт 10), 2 — 0,3 вес.% аллена (опыт 2)

ТЭП имел прочность  $56 \text{ кг/см}^2$ , в то время как контрольный образец ТЭП, полученный в отсутствие аллена, обладал прочностью  $236 \text{ кг/см}^2$ .

Еще более чувствительной по отношению к примесям алленовых соединений оказалась полимеризационная система для синтеза статистических бутадиен-стирольных сополимеров. Исследование влияния микропримесей

Таблица 3

Сополимеризация бутадиена со стиролом в присутствии аллена при  $[\text{втор-BuLi}] = 7,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$   $[\text{K}]/[\text{Li}] = 0,07$

Опыт, №	[Аллен], вес.% к бутадиену	[Аллен] / [втор-BuLi] моли	$\frac{1}{[M]} \frac{d[M]}{dt} \cdot 10^4, \text{сек}^{-1}$	ММ · 10 <sup>-3</sup>		Содержание стирола в сополимере, вес.%	Микроструктура, %		
				расчетная	найденная по $[\eta]$		1,4-тип	1,4-тип/с	1,2-
1	0,11	2	Полимеризация не идет	—	—	—	—	—	—
2	0,054	1	Полимеризация не идет	—	—	—	—	—	—
3*	0,035	0,62	1,92	59	379	34,0	49,2	39,6	11,2
4*	0,029	0,44	2,50	36	117	—	—	—	—
5	0,022	0,31	3,84	98	182	31,8	52,6	36,0	11,4
6*	0,007	0,14	4,6	50	46	37,4	52,4	31,9	15,7
7	0,007	0,14	4,5	90	89	35,9	49,7	32,8	17,5
8*	0	—	5,0	45	57,5	34,7	36,6	41,8	21,6

\* В этих опытах сополимер был выделен при конверсии мономеров 50%.

аллена на сополимеризацию бутадиена со стиролом в присутствии модифицированного трет. бутилатом калия втор.-BuLi показало, что даже при эквимольном соотношении аллена к бутиллитию, т. е. при содержании 0,05 вес.% аллена к бутадиену, процесс полностью ингибируется (табл. 3).

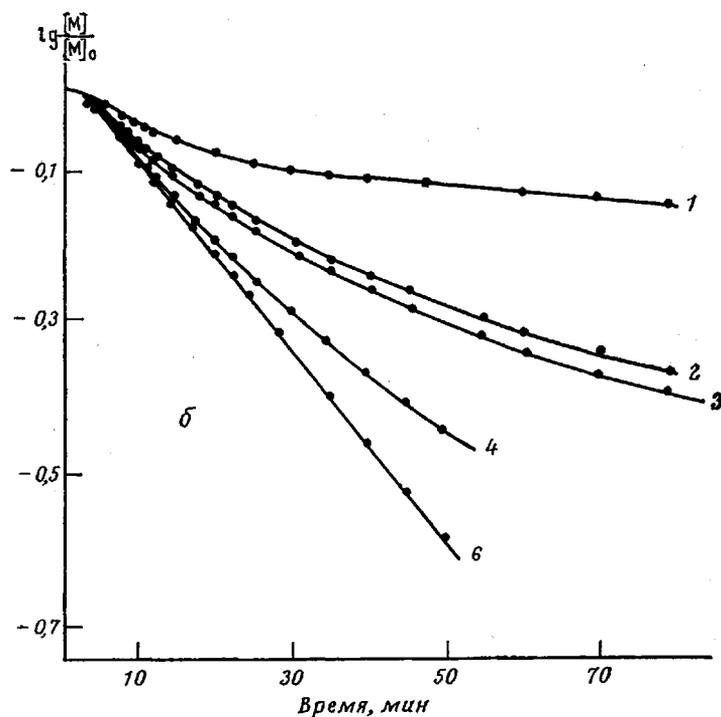
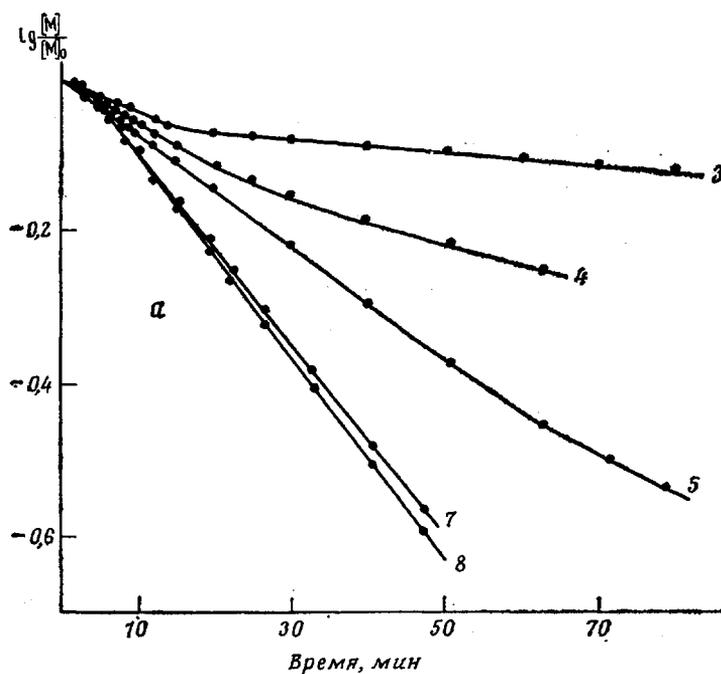


Рис. 2. Полулогарифмические анаморфозы изменения концентрации мономеров от времени при сополимеризации бутадиена со стиролом в присутствии различных количеств аллена (а) и ДМА (б). Номера кривых соответствуют номерам опытов в табл. 3 (а) и табл. 4 (б)

При некотором уменьшении количества микропримеси наблюдается значительное снижение начальной скорости полимеризации и заметное замедление скорости процесса во времени (рис. 2, а).

Процесс сополимеризации бутадиена со стиролом значительно более чувствителен (по сравнению с процессами полимеризации на немодифицированном бутиллитии) и к примесям ДМА, хотя предельно допустимая

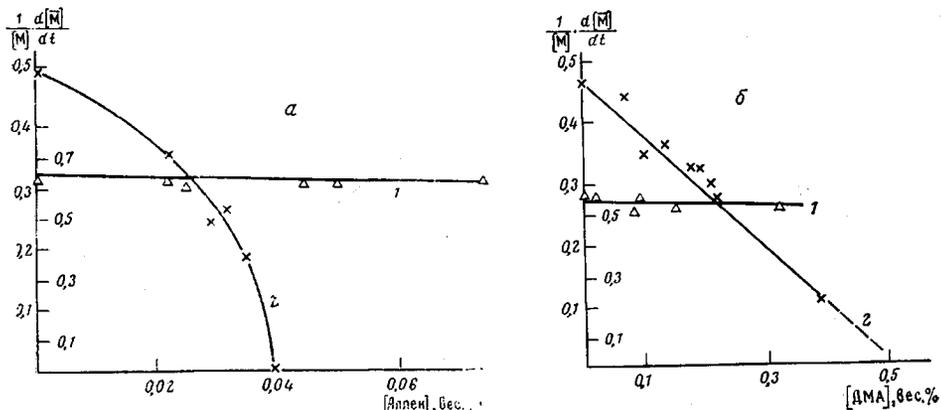


Рис. 3. Зависимость приведенной скорости полимеризации бутадиена (1, правая шкала на оси ординат) и сополимеризации бутадиена со стиролом (2) от содержания аллена (а) и ДМА (б) в бутадиене

концентрация последнего на целый порядок выше, чем в случае с алленом. Кинетические кривые сополимеризации бутадиена со стиролом в присутствии несимметричного ДМА, а также результаты опытов приведены на рис. 2, б и в табл. 4.

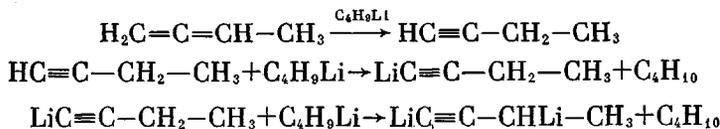
Замедление во времени процессов сополимеризации с добавками аллена и ДМА свидетельствует о медленном взаимодействии алленовых соединений с активными центрами.

Таблица 4

Сополимеризация бутадиена со стиролом в присутствии ДМА при  $[\text{втор-BuLi}] = 7,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $[\text{K}]/[\text{Li}] = 0,07$

Опыт, №	[ДМА], вес. % к бутадиену	$\frac{[\text{ДМА}]}{[\text{втор-BuLi}]}$ в молях	$\frac{1}{[\text{M}]} \cdot \frac{d[\text{M}]}{dt} \cdot 10^4, \text{сек}^{-1}$	мм · 10 <sup>-3</sup>		Содержание в сополимере, вес. %	Микроструктура, %		
				расчетная	найденная по $[\eta]$		1,4-чис	1,4-транс	1,2-
1	0,39	5	1,05	46	99,5	29,7	46,3	41,0	13,7
2	0,22	2,6	2,78	75	110	—	—	—	—
3	0,175	2	3,26	45	99,5	—	—	—	—
4	0,09	1	4,02	75	89	28,6	42,9	41,5	15,6
5	0,07	0,9	4,4	56	82,5	—	—	—	—
6	—	—	4,7	80	82,5	30,8	39,2	43,2	17,6

Описана реакция метилаллена с бутиллитием с образованием 3-метилпропинилениллития [13]. Вероятно, металлизированию предшествует изомеризация метилаллена в бутин-1.



По данным Зонненфельда [3], аллен при контакте с *n*-бутиллитием изомеризуется до пропина, который в свою очередь металллируется до моно- и полилитиевых производных.

В самом деле, алленовые системы двойных связей термодинамически наименее устойчивы и поэтому склонны к изомеризации. Известно, что эффективными катализаторами такой изомеризации являются вещества основного характера [14]. Поэтому увеличение основности каталитических полимеризационных систем вследствие образования калий-углеродных связей при модификации бутиллития алкоголятами калия или натрия должно резко увеличивать способность алленовых соединений к металлированию. Очевидно, этим и обусловлено резкое влияние алленовых соединений на процессы сополимеризации бутадиена со стиролом в присутствии модифицированного катализатора при относительной индифферентности к этим примесям (в том же диапазоне концентраций) процессов полимеризации, инициированных бутиллитием (рис. 3).

Более высокая чувствительность «литиевых» полимеризационных систем к аллену по сравнению с диметилалленом, очевидно, связана с резким уменьшением способности алленовых соединений металлироваться в ряду аллен > метилаллен > ДМА.

Таким образом, для полимеризационных систем с литийорганическими катализаторами необходимо учитывать их высокую избирательность и чувствительность к примесям алленовых соединений, зависящую от типа инициатора и конкретных условий проведения полимеризации.

Воронежский филиал  
Всесоюзного научно-исследовательского института  
синтетического каучука  
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию  
28 XII 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. Ю. Павлов, А. Н. Бушин, В. А. Степанова, Е. Г. Маргынова, Е. Д. Петровская, Процессы выделения и очистки бутадиена, ЦНИИТЭНефтехим, 1971.
2. H. E. Adams, R. L. Bebb, K. C. Eberly, B. L. Johnson, E. L. Kay, Kautschuk und Gummi, 18, 709, 1965.
3. R. J. Sonnenfeld, Appl. Polymer Symposia, 1975, № 26, 51.
4. А. Д. Абкин, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, 13, 705, 1939.
5. В. П. Шаталов, В. С. Глуховской, Ю. А. Литвин, Э. С. Костин, А. Р. Самоцветов, Л. В. Ковтуненко, Ж. общ. химии, 41, 1921, 1971.
6. А. Е. Арбузов, Избранные труды, Изд-во АН СССР, 1952.
7. A. T. Vinqvist, J. A. Verdol, J. Amer. Chem. Soc., 78, 109, 1956.
8. Сб. Синтезы органических препаратов, т. 1, под ред. Гильмана, Изд-во иностр. лит., 1944, стр. 191.
9. Ф. М. Рапопорт, А. А. Ильинская, Лабораторные методы получения чистых газов, Госхимиздат, 1963.
10. Б. И. Михантьев, Ю. А. Литвин, Сб. Мономеры. Химия и технология СК, Изд-во Воронежского гос. ун-та, 1966, вып. 2, стр. 61.
11. И. И. Жуков, И. Я. Поддубный, А. В. Лебедев, Сб. Исследования в области высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1949, стр. 238.
12. D. T. French, R. H. Ewart, Industr. and Engng Chem. Analyt. Ed., 19, 165, 1947.
13. K. C. Eberly, H. E. Adams, J. Organomet. Chem., 3, 165, 1965.
14. А. М. Табер, И. В. Калечиц, Аллен, «Химия», 1975, стр. 30.