

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XXIII

1981

№ 9

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.64:547.253.4

О МЕТАЛЛИРОВАНИИ ОЛИГОБУТАДИЕНИЛЛИТИЯ втор-ЛИТИЙАЛКАНОМ

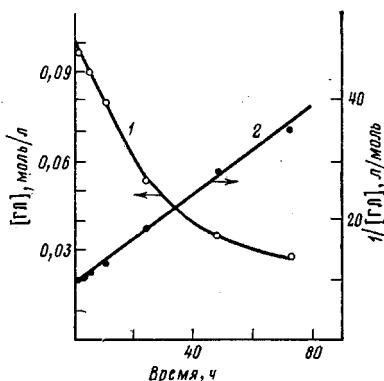
Барзыкина Р. А., Касумова Л. Т., Эстрин Я. И.

Считается, что полимеризация бутадиена в углеводородной среде при умеренных температурах под действием литийорганических инициаторов происходит по механизму роста живых цепей, т. е. без заметного протекания реакции обрыва и передачи цепи.

В то же время известно, что при повышенных температурах [1, 2] ($60\text{--}120^\circ$) и концентрациях живых цепей $\sim 10^{-3}$ моль/л полибутадиениллитий претерпевает реакции разложения с отщеплением гидрида лития и переметаллированием полибутадиеновой цепи. При этом реакция аллиминирования протекает по первому порядку относительно живых концов цепи, в то время как для реакции переметаллирования кинетический закон не установлен. Известно также, что литийалкилы способны металлизировать полибутадиеновую цепь в присутствии N,N' -тетраметилэтилендиамина [3, 4], либо алcoxидов калия или натрия [5] при температурах $50\text{--}80^\circ$. Описано также диспропорционирование аллиллитиевых соединений в углеводородной среде при температурах $80\text{--}100^\circ$ с образованием дилитиевых производных [6].

Имеющиеся литературные данные не позволяют судить о том, происходит ли реакция металлирования в случае живущего полибутадиениллития статистически по цепи или преимущественно взаимодействием активных центров друг с другом. В последнем случае относительный вклад реакции металлирования должен возрастать с ростом концентрации активных центров.

Поскольку в синтезе олигомеров концентрации инициатора могут составлять $0,1\text{--}1$ моль/л, представляло интерес изучить возможность протекания этой реакции в указанном интервале концентраций при температуре, обычно используемой для полимеризации бутадиена.



Кинетика расхода ГЛ при взаимодействии с ОБЛ при 32° . $[\text{ГЛ}] = [\text{ОБЛ}] = 0,1$ моль/л: 1 — кинетическая кривая, 2 — анаморфоза кривой 1

Исследование проведено на модельной системе 2-гексиллитий (ГЛ) — олигобутадиен с $P_n=5$ в среде гептана при 32° . Опыты проводили как с живущим олигобутадиениллитием (ОБЛ), так и с «мертвым» олигомером. За ходом реакции следили по накоплению гексана в реакционной смеси. Анализ проводился методом ГЖХ (хроматограф «Хром-41», колонка 120 см диаметром 3 мм, насадка — силикон-Е-301 на сферахроме, газ-носитель — гелий, детектор — катарометр). ОБЛ получали взаимодействием ГЛ с бутадиеном (1 : 5) в среде гептана при 30° в течение 24 ч.

Было установлено, что с «мертвым» олигомером реакция практически не идет в течение 72 ч. На рисунке представлена кривая расхода ГЛ при взаимодействии его с ОБЛ. На этом же рисунке представлена анаморфоза кинетической кривой в координатах второго порядка. Эффективная константа скорости равна $1,03 \cdot 10^{-4}$ л/моль·с. При проведении реакции без растворителя ($[ГЛ] = [ОБЛ] \approx 2$ моль/л) глубина превращения составила 84% за 26 ч, реакция протекает также по закону второго порядка с эффективной константой скорости $0,31 \cdot 10^{-4}$ л/моль·с.

В результате проведенного исследования установлено, что в углеводородной среде литийалкил при умеренной температуре не взаимодействует с полибутадиеновой цепью, в то же время наблюдали довольно интенсивную реакцию с живущим олигомером, протекающую по закону второго порядка. Если учесть, что полимеризация бутадиена в указанных условиях протекает в течение нескольких часов, то очевидно, что реакцией металлизации при синтезе олигомеров пренебрегать нельзя. Протекание этой реакции может привести к образованию олигомерных молекул с функциональностью, отличающейся от функциональности исходного инициатора, т. е. появлению распределения по типу функциональности без изменения средней функциональности.

Механизм реакции металлизации будет обсужден в последующих работах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kern W. J., Anderson J. N., Adams H. E., Bonton T. C., Bethea T. W. Thermal Stability of «Living» Polymer-Lithium Systems.— *J. Appl. Polymer Sci.*, 1972, v. 16, p. 3123.
2. Anderson J. N., Kern W. J., Bethea T. W., Adams H. E. Thermolytic Reactions of Polybutadienyl Lithium.— *J. Appl. Polymer Sci.*, 1972, v. 16, p. 3133.
3. Minoura Y., Harada H. Anionic Graft Copolymerization of Dieue Polymers with Vinyl Monomers.— *J. Polymer Sci. A-1*, 1969, v. 7, p. 3.
4. Tate D. P., Halasa A. F., Webb F. G., Koch R. W., Oberster A. E. Metalation of Unsaturated Polymers and Formation of Graft Copolymers.— *J. Polymer Sci. A-1*, 1971, v. 9, p. 139.
5. Halasa A. F., Mitchell G. B., Stayer M., Tate D. P., Oberster A. E., Koch R. W. Metalation of Unsaturated Polymers by Using Activated Organolithium Compounds and Formation of Graft Copolymers II.— *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 1976, v. 14, № 2, p. 497.
6. Antkowiak T. A. Thermolysis of allyllithium.— *Polymer Preprints*, 1971, v. 12, № 2, p. 393.

Отделение Института
химической физики
АН СССР

Поступило в редакцию
21.VII.1980