

УДК 541.64:547.253.4

РАСТВОРИМЫЕ В УГЛЕВОДОРОДАХ ДИЛИТИЙАЛКАНЫ КАК ИНИЦИATORЫ ДЛЯ СИНТЕЗА БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ОЛИГОДИЕНОВ

© 1996 г. Я. И. Эстрин, Л. Т. Касумова, С. М. Батурина, В. С. Радугин

Институт химической физики в Черноголовке Российской академии наук
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

Поступила в редакцию 19.09.95 г.

Двигоричные дилитийалканы общего формулы $\text{CH}_3\text{CHLi}(\text{CH}_2)_n\text{CHLiCH}_3$, образующиеся при взаимодействии соответствующих дихлоридов с литием, хорошо растворимы как в ароматических, так и в алифатических углеводородах; они нестабильны при комнатной температуре, однако могут храниться без признаков разложения при -15°C в течение нескольких месяцев. В отличие от нерастворимых α,ω -дилитийалканов движоричные дилитийалканы являются эффективными инициаторами полимеризации сопряженных диенов и позволяют синтезировать олигомеры заданной ММ, с узким ММР, близкой к двум средней функциональностью по концевым группам и с содержанием $>80\%$ 1,4-звеньев. Обнаружено, что инициирование полимеризации сопровождается образованием нерастворимого низкомолекулярного бифункционального "живого" олигодиена, что приводит к разделению реакционной смеси на две зоны с разными концентрациями реагентов и к появлению молекулярной неоднородности по ММР, микроструктуре и функциональности. Модификацией полимеризационной среды добавками p -доноров (триэтиламин, *трет*-бутилат лития), а также использованием в качестве растворителей непредельных углеводородов – π -доноров (2-метилпентен-2, тетраметилэтлен) избежать гетерогенности не удается.

После того, как Шварцем было открыто явление "живой" полимеризации под действием некоторых металлоорганических соединений [1, 2], а Стейвли с соавторами [3], затем Фостер и Биндер [4] обнаружили, что под действием литийорганических соединений в углеводородной среде образуются полизопрен и полибутадиен с высоким содержанием звеньев 1,4-структуры, появилась уверенность в том, что использование в качестве инициаторов дилитийорганических соединений позволит получать олигомеры с двумя концевыми функциональными группами заданной ММ, узким ММР и преимущественным содержанием 1,4-звеньев. Обработка олигомера с концевыми связями C–Li подходящими реагентами позволяет в принципе сформировать разнообразные концевые функциональные группы.

Однако до настоящего времени в открытой литературе не были описаны дилитиевые соединения, достаточно хорошо растворимые в чисто углеводородных средах и являющиеся эффективными бифункциональными инициаторами полимеризации сопряженных диенов. Может создаться впечатление, что соединения с такими свойствами вообще не могут существовать.

Тем не менее такого рода соединения могут быть получены довольно простым путем. Как нам удалось обнаружить, при взаимодействии лития с некоторыми движоричными дихлоралканами образуются достаточно концентрированные углеводо-

родные растворы соответствующих движоричных дилитийалканов $\text{CH}_3\text{CHLi}(\text{CH}_2)_n\text{CHLiCH}_3$ (ДВЛА).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подготовка реагентов

Все растворители (кроме бензина) обрабатывали по методикам, описанным в книге Вайсбергера и др. [5], затем ректифицировали на лабораторной насадочной колонке высотой 1 м до содержания примесей ниже 0.01% (по ГЖХ) и хранили над CaH_2 . Непосредственно перед использованием на высоковакуумной установке растворитель помещали в токе аргона в отдеагированный сосуд с CaH_2 , многократно дегазировали, перемораживали в сосуд, содержащий небольшое количество литийалкана, затем в отдеагированный сосуд для хранения. При работе в 3-х и 50-литровых реакторах в качестве растворителей использовали деароматизированный бензин (нефрас) или бензол, которые подвергали азеотропной осушке на ректификационных колоннах до остаточного содержания влаги не выше 0.002%, продували аргоном и передавливали в мерники, предварительно продутые аргоном.

Бутадиен полимеризационный марки А подвергали ректификации над триизобутилалюминием с отбрасыванием фракции, содержащей углеводороды C_3 . При работе на высоковакуумной установке ректифицированный бутадиен конден-

Таблица 1. Некоторые физико-химические характеристики вторичных дихлоралканов

Дихлорид	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}/\text{Па}$	n_D^{25}	d_4^{20}
2,5-Дихлоргексан	57–58°/1330	1.4465	1.0440
2,6-Дихлоргептан	34.5–35°/133	1.4500	1.0317
2,7-Дихлороктан	67°/133	1.4529	1.0081

сировали в сосуд, содержащий литийалкан; после размораживания мономер перемешивали до появления характерной окраски "живого" полимера, после чего бутадиен быстро переконденсировали в отдегазированный мерник. Изопрен ректифицировали на лабораторной колонке над CaH_2 , затем обрабатывали аналогично бутадиену. 2,5-Дихлоргексан (ДХГ), 2,6-дихлоргептан (ДХГП) и 2,7-дихлороктан (ДХО) получали гидрохлорированием соответственно гексадиена-1,5, гептадиена-1,6 и октадиена-1,7¹. Поскольку нам не удалось найти в литературе описание синтеза и свойств ДХГП и ДХО, в табл. 1 приведены некоторые характеристики дихлоридов после очистки ректификацией в вакууме (при содержании основного продукта по данным ГЖХ-анализа не ниже 98–99%).

Синтез и анализ ДВЛА

Синтез дилитийалканов проводили в атмосфере аргона как в стеклянном реакторе, соединенном с высоковакуумной установкой и снабженном магнитной мешалкой, так и в герметичных металлических реакторах емкостью от 1 до 10 л с экранированным приводом мешалки турбинного типа и терmostатирующей рубашкой. Литий, содержащий до 2.5% Na, использовали в виде мелко нарезанной проволоки диаметром 0.5 или 1 мм. После загрузки растворителя и металла содержимое реактора охлаждали до 10–12°C и при перемешивании быстро вводили дихлорид. Через 8 ч в реакционной смеси по данным ГЖХ отсутствуют дихлорид и монохлориды. Раствор после непродолжительного отстаивания фильтровали в атмосфере аргона для отделения от хлорида лития и избытка металла.

Для карбонилирования раствор 2,5-дилитийгексана в пентанесливали в колбу, заполненную мелко наколотым сухим льдом и продутую аргоном. После прогревания смеси до комнатной температуры отделяли осадок литиевых солей, промывали пентаном, сушили, растворяли в воде и подкисляли HCl. Полученный раствор экстрагировали эфиром, экстракт обезвоживали над

¹ 1,6-Гептадиен и 1,7-октадиен были получены в лаборатории В.Ш. Фельдблюма (Научно-исследовательский институт мономеров для синтетического каучука, г. Ярославль).

CaCl_2 . После упаривания эфира образовалась полукристаллическая масса. Двойной перекристаллизацией из бензола получали кристаллический продукт с температурой плавления 144°C (мезоформа 1,4-диметиладипиновой кислоты). Из мацовых растворов выделяли воскообразный продукт, перекристаллизацией которого из воды получали кристаллическое вещество с температурой плавления 73–76°C (рацемическая смесь *d,d*- и *l,l*-форм той же кислоты). По литературным данным температуры плавления составляют 142 и 71–72°C соответственно [6].

ГЖХ-анализ растворов дилитийалканов после гидролиза проводили на хроматографах "Chrom 4" или "Chrom 5". Использовали колонку диаметром 3 и длиной 3700 мм, заполненную целиком с 3%-ным раствором AgNO_3 в полиэтиленоксиде в качестве жидкой фазы, температура 70°C, детектор катарометр. Аналогично анализировали гидролизаты хранящихся при комнатной температуре растворов 2,5-дилитийгексана на содержание гексана и гексенов с использованием калибровки для смесей гексен-1/гептан и гексен-1/гексан/гептан.

Синтез олигомеров

Полимеризацию диенов проводили как в стеклянных сосудах с магнитной мешалкой, соединенных с высоковакуумной установкой, так и в герметичных металлических реакторах емкостью 1, 3 и 50 л. Металлические реакторы вакуумировали с прогреванием до 90°C, охлаждали, продували аргоном, заливали растворитель, дозировали раствор инициатора, при перемешивании доводили температуру смеси до 30–32°C, после чего дозировали бутадиен из мерника. Исходная концентрация мономера составляла 20–25 мас. %. Полимеризацию проводили при 30–32°C. После прекращения падения давления в реакционную смесь вводили окись этилена в соотношении к литию до 2 : 1, что приводит к образованию плотного геля.

Нейтрализацию растворов олигомеров проводили после разложения геля водой (до 100 мл на 1 моль Li) и насыщением реакционной смеси CO_2 , после чего отфильтровывали раствор от осадка нерастворимого карбоната лития.

Анализ олигомеров

ММР определяли методом ГПХ либо на хроматографе GPC 200 фирмы "Waters" (набор стирогелевых колонок с размерами пор 3×10^2 , 3×10^3 и 3×10^4 нм, элюент ТГФ, рефрактометрический детектор), либо на хроматографе "Милихром" (колонка с сорбентом Lichrospher Si 100, элюент диоксан, УФ-детектор с $\lambda = 210$ нм). Содержание гидроксильных групп определяли изоцианатным методом [7]. Микроструктуру анали-

зировали на спектрофотометре UR-20 по интенсивности полос поглощения 970 (1,4-транс), 3010 (1,4-цик) и 910 cm^{-1} (1,2-звенья), растворитель CCl_4 [8]. Методики определения РТФ описаны в нашей статье [9].

Кинетические измерения

Отбор проб проводили при полимеризации в трехлитровом реакторе через нижний вентиль (при повышенном давлении в реакторе) в колбу, содержащую спирт и продуваемую аргоном. После нейтрализации растворов олигомеры высушивали в вакууме до постоянной массы.

Методика калориметрических измерений описана в нашей работе [10], обработку калориметрических кривых проводили по методу [11].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что вторичные литийалканы намного более эффективны в реакциях инициирования полимеризации сопряженных диенов и стирола в углеводородных средах по сравнению с первичными [12, 13], скорее всего вследствие значительно меньшей степени их ассоциации [14]. Мы исходили из предположения, что дивторичные дилитийалканы по тем же причинам могут оказаться более активными по сравнению с α,ω -дилитийалканами. Оказалось, что 2,5-дихлоргексан интенсивно реагирует с дисперсией лития как в бензоле, так и в алифатических растворителях при нормальных условиях без какого-либо механического воздействия на металл с образованием раствора, содержащего соответствующее дилитиевое производное-2,5-дилитийгексан (ДЛГ).

Наличие дилитиевого производного подтверждается образованием гексана при гидролизе раствора, а также выделением изомеров 1,4-диметиладипиновой кислоты после карбоксирования. Результаты определения щелочности раствора вполне удовлетворительно совпадают с данными ГЖХ-анализа гидролизата на содержание гексана (расхождение не превышает 1–2%), что свидетельствует об отсутствии в растворе заметного количества других литийорганических соединений. В то же время выход ДЛГ в сильной степени зависит от условий проведения реакции и может меняться в пределах 30–90% от теоретического, что свидетельствует о возможности протекания побочных реакций, не приводящих к образованию литийорганических продуктов.

Концентрация растворов ДЛГ может достигать 0,5 моль/л и более, растворы прозрачны и практически бесцветны. Удаление растворителя в вакууме без нагревания приводит к образованию белого твердого вещества, разлагающегося без плавления при $\sim 80^\circ\text{C}$ (скорость нагревания 1 град/мин). Высущенный ДЛГ не растворяется в

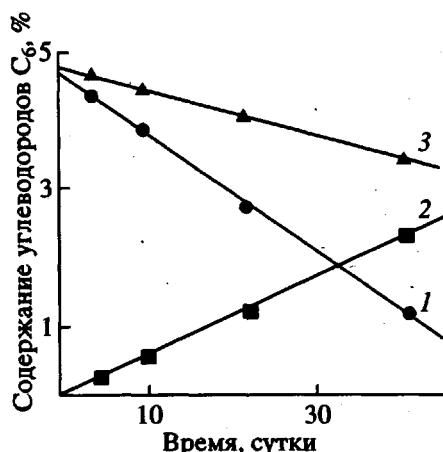


Рис. 1. Изменение состава продуктов гидролиза раствора ДЛГ в ходе его хранения при 20°C : 1 – содержание гексана; 2 – содержание гексенов; 3 – сумма гексан + гексены.

углеводородах, однако быстро переходит в раствор при добавлении бутадиена или изопрена. При хранении гептанового раствора ДЛГ на холода (-15°C) в течение 7–10 дней около половины вещества необратимо кристаллизуется, однако осадок также быстро растворяется в присутствии мономеров (кристаллизуется скорее всего мезоформа, доля которой должна составлять 50% независимо от изомерного состава исходного дихлорида, при условии, что замещение хлора на литий происходит с полной рацемизацией). Других заметных изменений при хранении растворов при -15°C в течение нескольких месяцев не замечено.

При комнатной температуре растворы ДЛГ постепенно разлагаются, что сопровождается изменением окраски и образованием осадка. На рис. 1 показаны результаты ГЖХ-анализа продуктов гидролиза растворов после хранения их при комнатной температуре. Видно, что концентрация гексана линейно падает со временем, при этом нарастает концентрация гексенов (преимущественно образуется гексен-1); при гидролизе заметно выделение водорода. Очевидно, разложение ДЛГ происходит главным образом путем элиминирования LiH . В то же время появление сначала желтой, а затем красно-буровой окраски свидетельствует о протекании реакций металлизации с образованием полилитиевых производных.

Аналогично 2,5-дихлоргексану ведет себя 2,6-дихлоргептан при взаимодействии с литием в гексане, образуя раствор 2,6-дилитийгептана (ДЛГП) с высоким выходом (80–90%). Сложнее обстоит дело в случае 2,7-дихлороктана. Этот дихлорид трудно получить в достаточно чистом виде, поскольку его вакуумная ректификация сопровождается заметным разложением и изомеризацией вследствие довольно высокой температу-

Таблица 2. Характеристики некоторых гидроксиолигобутадиенов, полученных с использованием ДЛГ в качестве инициатора

\bar{M}_n^*		\bar{M}_w/\bar{M}_n	Содержание групп OH, %	Функциональность f_n	Микроструктура, %		
расчитано	найдено				1,2-	1,4-цис	1,4-транс
3000	2440	1.09	1.37	1.96	27.2	40.2	32.6
3200	3010	1.14	1.15	2.04	21.2	43.1	35.7
5200	5350	1.11	0.63	1.98	13.6	48.8	37.6
5200	6190	1.06	0.55	2.00	10.2	50.3	39.5
7200	8200	1.06	0.41	1.97	12.6	48.6	38.8
7200	11400	1.12	0.30	2.02	11.5	49.9	38.6

* Расхождения между расчетными и измеренными значениями ММ для некоторых образцов связаны скорее всего с ошибками определения концентрации инициатора простым титрованием (в пробах раствора инициатора было возможно присутствие металлического лития).

ры кипения. Первые эксперименты по синтезу дилитийоктана (ДЛО) проводили с продуктом, содержащим (по данным ГЖХ) около 20% структурного изомера (скорее всего, 2,6-дихлороктана). В этом случае выход растворимого в гептане дилитиевого производного составил 85%. В то же время хроматографически чистый 2,7-дихлороктан не реагирует с литием в гептане, а в бензole реакция протекает весьма медленно и с выходом дилитиевого производного не более 40% от теоретического. Пониженная растворимость чистого ДЛО по сравнению с ДЛГ и ДЛГП связана скорее всего с большей степенью симметрии его молекул. В любом случае очевидно, что переход дилитиевого соединения в раствор способствует обновлению поверхности металла; напротив, нерастворимость препятствует этой реакции, приводя, по-видимому, к чисто механической изоляции поверхности металла. Можно предположить, что растворы ДВЛА в углеводородах метастабильны, причем возможность их кристаллизации зависит от наличия разных структурных и стереоизомеров, а также от природы растворителя.

Поведение растворов ДВЛА при взаимодействии с мономерами и характеристики образующихся олигомеров практически одинаковы для всех трех инициаторов. Поэтому основные результаты, приведенные ниже, получены с использованием более доступного ДЛГ.

Первые же эксперименты по полимеризации бутадиена под действием ДЛГ показали, что этот инициатор позволяет получать олигомеры с ММ, близкой к расчетной, узкого ММР, функциональность которых по группам OH после обработки "живого" олигомера окисью этилена близка к двум. Для олигомеров с $M < 3000$ доля 1,4-звеньев не превышает 80%; для более высокомолекулярных олигомеров эта доля достигает 85–90% (табл. 2). Таким образом, проблему синтеза би-

функциональных олигодиенов с высокой степенью молекулярной однородности с использованием вполне доступных инициаторов можно, казалось бы, считать решенной. По крайней мере в большинстве работ по синтезу такого рода олигомеров аналогичные результаты однозначно интерпретируются как полностью удовлетворительные. Однако при более подробном изучении процесса полимеризации и структуры получаемых продуктов выяснилось, что дело обстоит не так просто.

Если полимеризация диенов, инициированная литийалканами в углеводородных средах, является реакцией полностью гомогенной, и в поведении реакционной смеси не наблюдается каких-либо особенностей, то под действием ДВЛА процесс протекает намного сложнее. При смешении мономера с прозрачным раствором инициатора реакционная смесь вскоре мутнеет, затем становится молочно-белой, после чего образуются белые хлопья, слипающиеся в сплошную полупрозрачную нетекущую массу, налипающую на стенки сосуда и на мешалку. Остальной раствор прозрачен, вязкость его мало отличается от исходной. Объем осадка постепенно увеличивается, он становится более подвижен, наконец, при наличии перемешивания происходит его растворение и гомогенизация реакционной смеси, вязкость которой при этом резко возрастает и продолжает быстро нарастать. При исходной концентрации мономера 10–20 мас. % к концу полимеризации раствор напоминает густое тесто, проявляющее явно выраженный эффект Вайссенберга. После введения окиси этилена в течение нескольких секунд образуется сплошной плотный студень, при достаточной мощности мешалки этот студень разбивается в сыпучую массу.

При проведении реакции в литровом металлическом реакторе через 2.5–3 ч после начала реакции наблюдается подъем температуры реак-

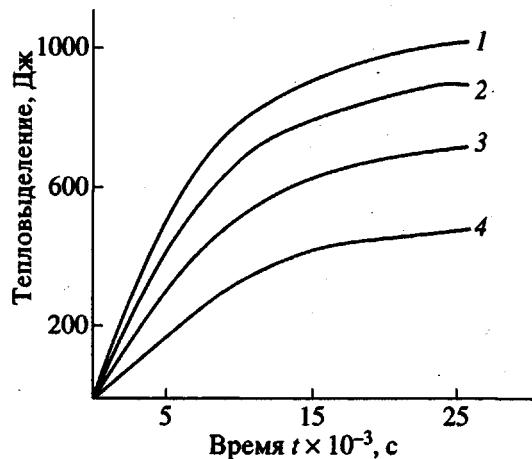


Рис. 2. Типичные кинетические кривые тепловыделения при полимеризации бутадиена под действием ДЛГ в гептане при 32°C. Начальные концентрации инициатора 0.1 моль/л; мономера 1.26 (1), 1.1 (2), 0.85 (3) и 0.54 моль/л (4); объем реакционной смеси 10 см³.

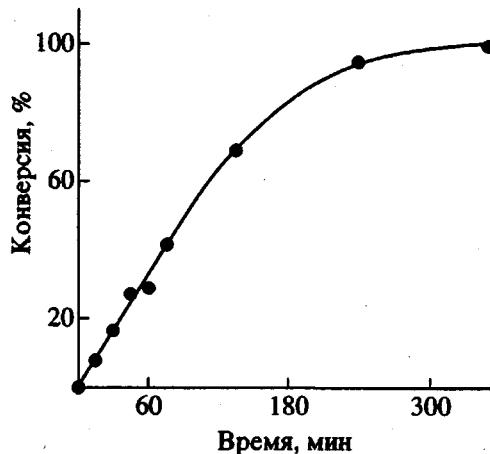


Рис. 3. Типичная кинетическая кривая полимеризации бутадиена под действием ДЛГ в бензине при 32°C (по методу отбора проб). Начальная концентрация мономера 22 мас. % (~3 моль/л), инициатора 0.057 моль/л.

ционной смеси, который удается остановить охлаждением; при постоянной температуре теплоносителя перегрев может превышать 10°C. В реакторе объемом 50 л перегрев невозможно остановить, даже понижая температуру охлаждающей воды до 8°C, без разбавления реакционной смеси дополнительным количеством растворителя. Этот перегрев, наблюдающийся после того, как конверсия мономера достигает значений более 50%, нельзя объяснить ускорением процесса полимеризации, поскольку кинетика расхода мономера как по калориметрическим измерениям (рис. 2), так и по отбору проб (рис. 3) не носит S-образный характер: скорость реакции максимальна на начальной стадии. Мы считаем причиной перегрева значительное понижение коэффициента теплоотдачи, вызванное резким повышением вязкости реакционной смеси. Возможность именно такого перехода к высокотемпературному режиму завершения полимеризации была показана теоретически в работе [15].

Гетерогенность реакционной смеси не может не сказаться на молекулярной структуре образующихся олигомеров. В первую очередь мы обратили внимание на характер изменения ММР в ходе полимеризации, которое оказалось бимодальным. Поведение ММР существенно зависит от начальной концентрации мономера. Если $[M]_0$ не ниже 20 мас. %, то доля низкомолекулярного пика на гель-хроматограммах, которая вначале существенно ниже, чем доля высокомолекулярного, растет, а ММ пиков сближаются, так что к концу процесса они сливаются в один пик (рис. 4). При более низких концентрациях мономера явно

выраженная бимодальность гель-хроматограмм сохраняется до конца реакции (рис. 5).

Бимодальность ММР при полимеризации диенов под действием некоторых из упоминавшихся выше дилитиевых инициаторов отмечена в ряде работ, в частности в статье Квирка и Ма [16]; эта проблема довольно подробно изучена в недавно

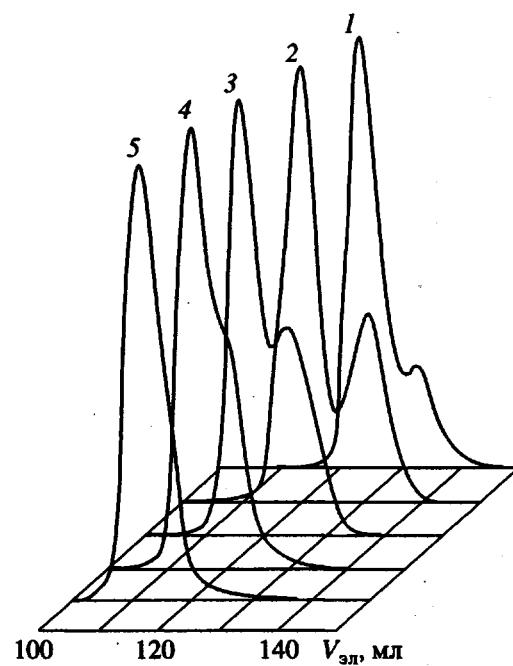


Рис. 4. Гель-хроматограммы олигобутадиенов в ходе полимеризации. Начальная концентрация мономера 22 мас. % (~3 моль/л), инициатора 0.057 моль/л. Продолжительность полимеризации 15 (1), 45 (2), 75 (3), 110 (4) и 240 мин (5).

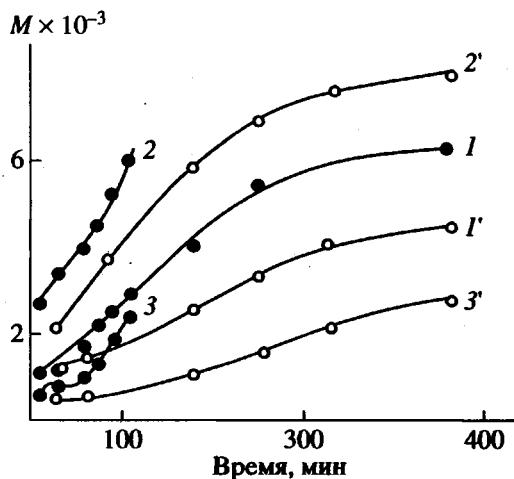


Рис. 5. Изменение характеристик бимодальности ММР олигобутадиенов в ходе полимеризации: 1–3 – начальная концентрация мономера 22 мас. % (~3 моль/л), инициатора 0.057 моль/л; 1'–3' – начальная концентрация мономера 10.8 мас. % (~1.4 моль/л), инициатора 0.024 моль/л. 1, 1' – \bar{M}_n образца; 2, 2' – значение ММ в пике высокомолекулярной фракции, 3, 3' – значение ММ в пике низкомолекулярной фракции. Кривая 2 поднята для наглядности на 1000 единиц ММ.

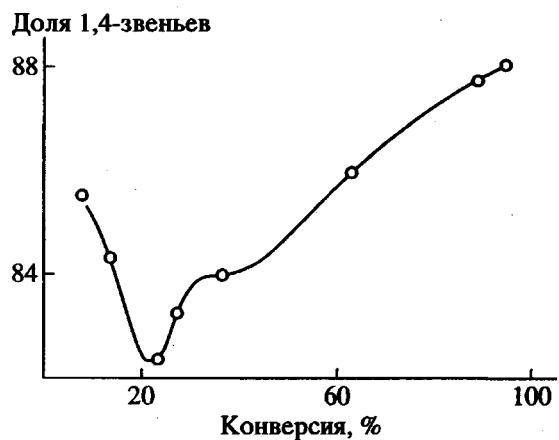


Рис. 6. Изменение доли 1,4-звеньев (цик- и транс-) в ходе полимеризации. Начальная концентрация мономера 22 мас. % (~3 моль/л), инициатора 0.057 моль/л.

опубликованной серии статей [17, 18]. Однако во всех публикациях бимодальность объясняли пониженной реакционной способностью внутримолекулярных циклических ассоциатов бифункциональных "живых" цепей. Несостоятельность подобного объяснения и явная связь бимодальности ММР с гетерогенностью реакционной смеси подробно обоснована в работе [19].

Нами была проведена серия опытов по анализу олигомеров, образовавшихся в осадке к момен-

ту, когда возможно его отделение от раствора. Оказалось, что доля активных центров в осадке составляет не менее 2/3 от их исходной концентрации, а ММ олигомера, выделенного из осадка, не превышает 1000. Существенно, что микроструктура цепей в осадке не соответствует микроструктуре полибутадиена литиевой полимеризации в углеводородных средах, поскольку доля 1,4-звеньев не достигает даже 55%. Это и неудивительно. Концентрация активных центров в осадке должна быть весьма велика (более 1 моль/л), а с ростом концентрации выше 0.1 моль/л, как известно, доля 1,4-звеньев резко падает [20].

Олигомеры, выделенные из раствора после отделения осадка, имеют обычную микроструктуру (около 90% 1,4-звеньев). Очевидно, что растворение осадка сопровождается усреднением концентрации активных центров, и дальнейший рост макромолекул происходит с формированием нормальной микроструктуры. Это означает, что макромолекулы, прошедшие через осадок, должны иметь блочное строение по микроструктуре. На рис. 6 показано изменение брутто-микроструктуры олигомера в ходе полимеризации, отражающее первоначальное возрастание массовой доли олигомера, образующегося в осадке, с последующим переходом к нормальному росту цепей в растворе.

Как видно из экспериментальных фактов, гетерогенность реакционной смеси приводит к образованию нескольких видов молекулярной неоднородности олигомеров. Нами были предприняты попытки такой модификации среды, которая позволили бы устранить это явление без использования доноров, вызывающих существенное изменение микроструктуры олигомеров, либо активных в реакциях обрыва или передачи цепи (ТГФ, анизол). Учитывая, что литийорганические соединения способны образовывать комплексы не только с *p*-донорами, но и с *π*-донорами [21], мы использовали оба типа таких соединений для повышения растворимости "живых" дилитиевых олигомеров. В случае добавок ТЭА гетерогенность сохранялась даже при соотношении донор : литий = 10 : 1, и лишь в среде ТЭА реакция протекает полностью гомогенно; при этом, однако, доля 1,4-звеньев понижается до 56–62%.

В присутствии *tert*-бутилата лития, достаточно хорошо растворимого в бензole, при соотношении 1 : 1 к литию гетерогенность сохраняется, микроструктура меняется незначительно. Совершенно неожиданный результат получен в среде 2-метилпентена-2. При сохранении гетерогенности на начальной стадии резко (до 55%) упала доля 1,4-звеньев в олигобутадиене. В то же время в среде тетраметилэтилена микроструктура практически не меняется по сравнению с полимеризацией в гептане, гетерогенность на началь-

ной стадии сохраняется, но отсутствует стадия сплавления осадка в сплошную массу.

Поскольку из всех возможных алифатических π -доноров, судя по потенциальному ионизации, тетраметилэтилен является одним из наиболее сильных ($I = 8.3$ эВ), вряд ли возможно найти более эффективный растворитель или реагент, способный в достаточной степени ослабить приводящую к нерастворимости межмолекулярную ассоциацию бифункциональных "живых" цепей, не влияющий при этом на микроструктуру.

Одной из важнейших характеристик функциональных олигомеров является их РТФ. Предварительное изучение РТФ гидроксиолигобутадиенов, полученных с использованием ДВЛА в качестве инициаторов, показало, к нашему удивлению наличие значительного содержания мономолекулярной фракции [22], что трудно было согласовать с результатами брутто-анализа средней функциональности образцов и не соответствовало поведению полимеризационной смеси, характерному для бифункциональных литиевых систем (высокая вязкость, образование геля при введении окиси этилена). Результаты изучения закономерностей формирования РТФ в обсуждаемых системах изложены в работе [23].

Таким образом, с одной стороны, показана возможность получения хорошо растворимых в углеводородах высокоактивных дилитиевых инициаторов простым способом из доступных исходных соединений. С другой стороны, оказалось, что олигодиены, получаемые на этих инициаторах, по степени молекулярной однородности существенно отличаются от аналогичных олигомеров, образующихся под действием монолитиевых инициаторов в тех же условиях полимеризации. Можно считать установленным, что появление таких видов молекулярной неоднородности, как полимодальность ММР и блочность по микроструктуре, являются следствием гетерогенного характера реакционной смеси, связанного с нерастворимостью бифункциональных "живых" макромолекул. Есть достаточные основания полагать, что неоднородность по функциональности также в значительной степени может быть связана с гетерогенностью реакционной смеси [23].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Szwarc M. // Nature. 1956. V. 178. P. 1168.
2. Шварц М. Анионная полимеризация. М.: Мир, 1971.
3. Stavely F.W., Coworkers // Ind. Eng. Chem. 1956. V. 48. № 4. P. 778.
4. Foster F.C., Binder J.L. // Adv. Chem. Ser. 1957. V. 17. P. 7.
5. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
6. Lean B. // J. Chem. Soc. 1894. V. 65. P. 1007.
7. Гафурова М.П., Григорьева В.А., Лодыгина В.П., Черный Г.И., Комратова В.В., Батурина С.М. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 4. С. 858.
8. Simak P., Fahrbach G. // Angew. Makromol. Chem. 1970. В. 12. S. 73.
9. Эстрин Я.И., Касумова Л.Т. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 10. С. 1784.
10. Радугин В.С., Барзыкина Р.А., Эстрин Я.И. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 2. С. 350.
11. Эстрин Я.И. // Кинетика и катализ. 1985. Т. 26. № 2. С. 373.
12. Шаталов В.П., Кирчевская И.Ю., Самоцветов А.Р., Проскурин Н.П. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 9. С. 2042.
13. Bywater S., Worsfold D.J. // J. Organomet. Chem. 1967. V. 10. № 1. P. 1.
14. Талалаева Т.В., Кочешков К.А. Методы элементоорганических соединений. Литий, натрий, калий, рубидий, цезий. М.: Наука, Кн. 1. 1971.
15. Zhirkov P.V., Estrin Ya.I. // Polym. Proc. Eng. 1984. V. 2. № 2/3. P. 219.
16. Quirk R.P., Ma J.-J. // Polym. Int. 1991. V. 24. P. 197.
17. Lo G.Y.-S., Otterbacher E.W., Gatzke A.L., Tung L.H. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 8. P. 2233.
18. Bredeweg C.J., Gatzke A.L., Lo G.Y.-S., Tung L.H. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 8. P. 2225.
19. Эстрин Я.И. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 5.
20. Юдин В.П. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 5. С. 1001.
21. Journe J., Widmaier J.M. // Eur. Polym. J. 1977. V. 13. № 5. P. 379.
22. Горшков А.В., Веренич С.С., Эстрин Я.И., Евреинов В.В., Энтелис С.Г. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 5. С. 945.
23. Эстрин Я.И., Касумова Л.Т., Грищук А.А. // Высокомолек. соед. (в печати).

**Dilithium Alkanes Soluble in Hydrocarbons as Initiators
for the Synthesis of Bifunctional Oligodiienes**

Ya. I. Estrin, L. T. Kasumova, S. M. Baturin, and V. S. Radugin

*Institute of Chemical Physics in Chernogolovka, Russian Academy of Sciences
Chernogolovka, Moscow oblast', 142432 Russia*

Abstract—Disecondary dilithium alkanes of general formula $\text{CH}_3\text{CHLi}(\text{CH}_2)_n\text{CHLiCH}_3$, which are formed by the reaction of corresponding dichlorides and lithium, are well soluble in both aromatic and aliphatic hydrocarbons. They are unstable at room temperature, but can be stored without decomposition for several months at -15°C . Unlike insoluble α,ω -dilithium alkanes, disecondary dilithium alkanes are effective initiators of the polymerization of conjugated dienes. This enables the synthesis of the oligomers of desired molecular mass, with a narrow molecular mass distribution and end group functionality close to two, and containing $>80\%$ of 1,4-units. It was shown that the initiation of polymerization is accompanied by formation of insoluble low-molecular-mass bifunctional living oligodiene. This leads to separation of the reaction mixture into two zones with different concentrations of the reagents and to appearance of molecular heterogeneity with respect to molecular mass distribution, microstructure, and functionality. It is impossible to eliminate heterogeneity by modifying the polymerization medium by adding *p*-donors (triethylamine, *tert*-butyllithium) and using unsaturated hydrocarbons, that is, π -donors (2-methyl-2-pentene, tetramethylethylene) as solvents.