

УДК 541.64:547.253.4

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПО ТИПАМ ФУНКЦИОНАЛЬНОСТИ ГИДРОКСИОЛИГОБУТАДИЕНОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ДИВТОРИЧНЫХ ДИЛИТИЙАЛКАНОВ В УГЛЕВОДОРОДНЫХ СРЕДАХ

© 1997 г. Я. И. Эстрин, Л. Т. Касумова, А. А. Грищук

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

Поступила в редакцию 26.12.95 г.

Принята в печать 26.03.96 г.

Показано, что гидроксиолигобутадиены, получаемые под действием дивторичных дилитийалканов в углеводородных средах, содержат наряду с целевой бифункциональной фракцией моно- и трифункциональную, а также разветвленную бифункциональную фракцию. Установлено, что формирование распределения по типам функциональности происходит на начальной стадии процесса и связано с побочными реакциями, протекающими параллельно реакции инициирования. Показана возможность повышения степени молекулярной однородности олигомеров (до 90 мол. % и более бифункциональной фракции) путем двустадийного проведения процесса с выделением на первой стадии нерастворимого "живого" олигомера, обогащенного бифункциональной фракцией, и использовании его в качестве "вторичного инициатора" на второй стадии.

В недавно опубликованной статье [1] мы привели основные молекулярные характеристики некоторых образцов гидроксиолигобутадиенов (ГОБД), полученных при полимеризации бутадиена под действием растворимых в углеводородах дивторичных дилитийалканов (ДВДЛА). По этим данным олигомеры имеют среднюю функциональность, весьма близкую к двум. Однако известно (см., например, работу [2]), что средняя функциональность не отражает реальной структуры макромолекул и определяется из соотношения среднечисленной и эквивалентной ММ с весьма невысокой точностью (не лучше, чем  $\pm 15\%$ ). Действительно, первые же попытки анализа РТФ полученных олигомеров показали, что они содержат весьма значительные количества монофункциональной фракции [3], а ступенчатым элюированием некоторых образцов на силикагеле были выделены не только моно- и бифункциональная фракции, но и трифункциональная [4]. Если предположить, что причины образования монофункциональной фракции тривиальны (наличие в реакционной смеси дезактивирующих примесей, частичное разложение исходного бифункционального инициатора), то образование фракции с функциональностью больше двух с этой точки зрения необъяснимо.

Ситуация подобна той, с которой мы столкнулись при изучении РТФ олигомеров, полученных под действием инициаторов на основе 2,4-гексадиена, описанных Morton с соавторами [5]: олигомеры также содержали моно-, би- и трифункцио-

нальные макромолекулы при близкой к двум средней функциональности [2]. В данной работе приведены результаты изучения РТФ и обсуждаются варианты механизма его формирования при синтезе ГОБД под действием ДВДЛА.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методики очистки растворителей и мономеров, а также синтеза инициаторов и олигомеров подробно описаны в статье [1], методики анализа РТФ – в работе [6].

#### Взаимодействие 2-литийгексана с бутадиеном

10 мл бензольного раствора 2-литийгексана (концентрация 0.6 моль/л) помещали в сосуд с магнитной мешалкой, присоединенный к высоковакуумной установке. Раствор дегазировали, растворитель вместе с летучими примесями отгоняли в высоком вакууме при 30°C, в сосуд намораживали ~1 мл хроматографически чистого сухого бензола. При интенсивном перемешивании и термостатировании (30°C) в сосуд быстро добавляли 2.5 г бутадиена из газовой фазы. После завершения полимеризации летучие продукты конденсировали в приемник. По данным ГЖХ-анализа бензол из приемника содержит менее 1% непреагировавшего бутадиена и ~0.1% гексана, примеси гексенов практически отсутствуют.

### Синтез ГОБД с разделением фаз

Раствор ДВДЛА помещали в реактор, без добавления растворителя вводили бутадиен из расчета 5–10 молей на 1 моль лития, реакционную смесь перемешивали при 20–30°C в течение 15–20 мин, затем перемешивание прекращали. После отстаивания смеси прозрачный раствор сливал с поверхности вязкого осадка, определяли содержание в растворе активного лития. В реактор при перемешивании подавали растворитель и мономер (из расчета получения заданной ММ с учетом количества оставшегося в реакторе активного лития). Дальнейшую полимеризацию, введение концевых групп, удаление остатков инициатора и выделение олигомеров проводили аналогично работе [1].

Стабильность нерастворимого “живого” олигомера изучали в стеклянных цельнопаянных со-

судах, снабженных отводами с разбиваемыми перегородками. После разделения реакционной смеси на две фазы раствор переливали во вспомогательный сосуд и отпивали. Сосуд с осадком выдерживали при комнатной температуре, затем соединяли с вакуумной установкой и дегазировали отвод. После разбивания перегородки осадок вспенивали в вакууме, после чего его замораживали и конденсировали в сосуд окись этилена, сосуд отпивали и после выдержки при комнатной температуре вскрывали. Полученные олигомеры обрабатывали как обычно.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 и 2 представлены типичные РГФ-хроматограммы образцов ГОБД, полученных под действием 2,5-дилитийгексана в бензole и в алифатическом растворителе, а в таблице приведены результаты анализа РГФ некоторых олигомеров (образцы 1–7). Обращает на себя внимание тот факт, что практически все образцы содержат наряду с целевой бифункциональной фракцией как моно-, так и трифункциональные макромолекулы, причем при полимеризации в бензole доля последних весьма невелика (не более 3 мол. %, образцы 7 и 8), в то время как в алифатических растворителях она достигает 10–14 мол. % (образцы 1–3). Доля монофункциональной фракции всегда существенно выше, чем доля трифункциональной. Отличия РГФ олигомеров, получаемых в разных растворителях, не должны быть связаны с различием в структуре инициатора и определяются скорее всего особенностями протекания побочных реакций в ходе формирования макромолекул.

При использовании бифункционального инициатора в случае “живой” полимеризации возможны различные пути формирования дефектных по функциональности макромолекул. Рассмотрим вероятность протекания реакций, которые могут приводить к уменьшению функциональности, а именно: обрыв цепи на примесях, передача цепи на примеси, мономер, растворитель, спонтанная гибель цепи (эlimинирование гидрида металла), а также неоднозначное протекание реакции взаимодействия “живого” полимера с агентом формирования функциональных групп.

При синтезе ГОБД с ММ до 10000 концентрация активных центров (АЦ) составляет 0.05–0.1 моль/л, в то время как очистка всех реагентов производится до содержания активных примесей существенно ниже, чем 0.001 моль/л. В связи с этим доля АЦ, прореагировавших с примесями, должна быть намного меньше 1% от их общего числа.

Вклад реакций передачи цепи на мономер и растворитель также не может быть существен-

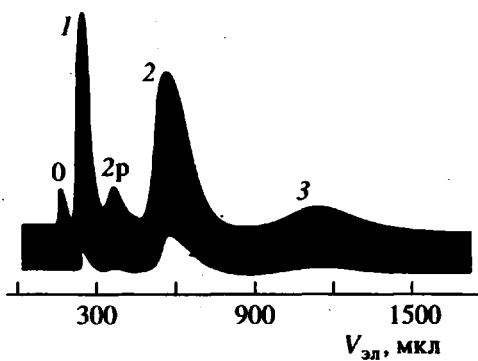


Рис. 1. Типичная РГФ-хроматограмма ГОБД, полученного в алифатическом растворителе,  $\alpha$ -нафтилуретановая форма. Хроматограф “Милликром”, колонка  $60 \times 2$  мм, сорбент Lichrospher Si 500; температура  $60^{\circ}\text{C}$ , элюент диоксан : гептан (3.2 : 96.8), 100 мкл/мин, режим детектирования двухволновой: верхний контур 200 нм, нижний – 220 нм. 0 – бесфункциональная фракция, 1 – монофункциональная, 2 – бифункциональная линейная, 2р – бифункциональная разветвленная, 3 – трифункциональная.

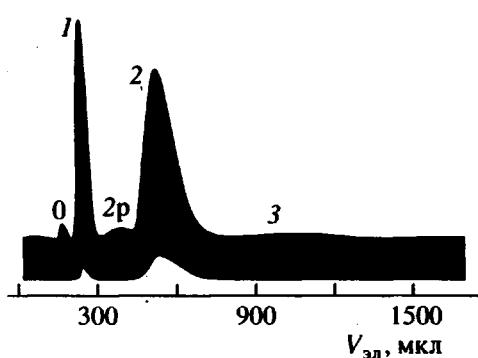


Рис. 2. Типичная РГФ-хроматограмма ГОБД, полученного в бензole,  $\alpha$ -нафтилуретановая форма. Условия и обозначения – как на рис. 1.

РТФ некоторых ГОБД, полученных с использованием 2,5-дилитийгексана в качестве инициатора

Образец №	Растворитель	$\bar{M}_n$ (ГПХ)	$\bar{f}_n$ (хим. анализ)	Mол. доля	Mол. доля	ММ	Mол. доля	ММ	Mол. доля	ММ	$\bar{f}_n$ (РТФ-анализ)
				$f=0$	$f=1$	$f=2$		$f=3$			
1	Бензин	5580	1.67	0.007	0.246	8600	0.640	6360	0.106	9640	1.84
2	»	3630	1.97	0.011	0.286	4400	0.562	3940	0.137	5010	1.83
3	»	5520	2.20	0.005	0.234	8010	0.656	5200	0.103	7920	1.86
4	»	7560	1.80	0.014	0.231	3610	0.753	7670	—	—	1.74
5	»	9060	1.65	0.050	0.291	6890	0.620	7360	0.037	10850	1.64
6	Бензол	6100	1.47	0.016	0.234	8470	0.714	6900	0.031	14500	1.77
7	»	6350	1.66	0.007	0.185	12100	0.778	6700	0.028	13000	1.83
8*	Гептан	5420	1.82	0.001	0.044	17960	0.927	6320	0.027	9540	1.98
9*	Бензол	7800	2.34	0.004	0.100	11720	0.896	7990	—	—	1.89
10*	»	9200	1.73	0.015	0.095	10300	0.890	8860	—	—	1.87
11*	»	11300	1.93	0.008	0.084	13380	0.894	9860	—	—	1.87

\* ГОБД получены по методике с разделением фаз.

ным, поскольку относительные константы передачи цепи для "живых" полимеров с литиевым противоионом не превышают  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  [7, 8], тогда как степень полимеризации на одном АЦ при синтезе ГОБД составляет как правило величину порядка 100 и менее.

Вклад побочных реакций в ходе функционализации "живого" олигомера не должен быть сколько-нибудь заметным. Это следует из РТФ-хроматограмм соответствующих монофункциональных ГОБД, которые были получены под действием *втор*-бутиллития с обрывом окисью этилена и использованы нами при подборе критических условий элюирования и калибровки в работе [6]: во всех случаях доля бесфункциональной фракции не превышала 1%.

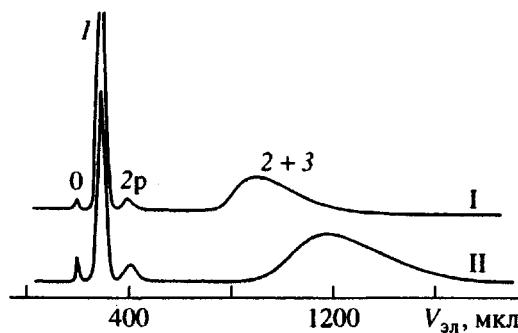
Монофункциональные макромолекулы могут образовываться за счет присутствия монофункциональных литийорганических соединений, возникающих при распаде бифункционального инициатора. Так как скорость распада ДВДЛА составляет около 4% в сутки при 20°C [1], максимальный вклад этого процесса при использовании свежего инициатора, хранившегося при 10°C не более 12 ч, не должен превышать 1–2%. Итак, образование монофункциональной фракции в количестве более 20 мол. % не может быть обусловлено перечисленными тривиальными причинами, тем более этими причинами нельзя объяснить образование трифункциональной фракции.

Одной из главных особенностей полимеризации углеводородных мономеров под действием дилитиевых инициаторов в углеводородных сре-

дах является бимодальность ММР образующихся полимеров [1, 9–11], которая связана, очевидно, с тем, что присутствующие с самого начала процесса монофункциональные макромолекулы растут быстрее, чем бифункциональные. Это, по нашему мнению, является следствием того, что рост монофункциональной фракции происходит в растворе, в то время как основная доля бифункциональной фракции образует нерастворимый осадок, в котором макромолекулы растут намного медленнее (до тех пор, пока реакционная смесь не гомогенизируется) [12].

В результате ММ монофункциональной фракции оказывается намного выше, чем ММ бифункциональной, как видно из таблицы (образцы 1–3) и отмечается в упомянутых выше работах при полимеризации под действием других дилитиевых инициаторов. Это косвенно подтверждается результатами анализа образцов 4 и 5 (таблица) с пониженной функциональностью, которые были синтезированы с использованием состаренного инициатора, вследствие чего исходная функциональность инициатора оказалась заметно ниже двух. Растворение осадка в проведенных опытах произошло на более ранней стадии процесса, поэтому бифункциональная фракция "догнала и перегнала" монофункциональную по ММ, так же как добавки электронодоноров или монофункциональные примеси приводят к "исчезновению" бимодальности (см. работы [9, 10]).

Таким образом, причины формирования РТФ нужно искать, очевидно, в особенностях протекания процессов зарождения цепей под действием



**Рис. 3. РТФ-хроматограммы растворимой и нерастворимой фракций ГОБД, выделенный на начальной стадии, ОН-форма. Хроматограф "Милихром", колонка 60 × 2 мм сорбент Lichrospher Si 500-NH<sub>2</sub>, обработанный AgCl; температура 50°C, элюент диоксан : гептан (5.5 : 94.5), 100 мкл/мин, детектирование при 200 нм. I – раствор, II – осадок. Отнесение пиков – как на рис. 1.**

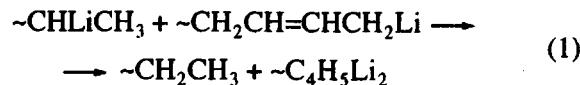
дилитиевых инициаторов. Это подтверждается проведенными нами экспериментами по функционализации "живых" олигомеров на начальной стадии, когда возможно разделение двух фаз. На рис. 3 представлены РТФ-хроматограммы полученных таким образом олигомеров. На хроматограммах присутствуют те же пики, что и на хроматограммах конечных продуктов, при этом доля монофункциональной фракции в олигомере, выделенном из раствора, существенно выше, а из осадка – существенно ниже, чем в среднем.

Одновременное образование трифункциональной и монофункциональной фракций при полимеризации под действием бифункционального инициатора можно объяснить лишь реакцией передачи цепи на полимер. В то же время обычные процессы передачи цепи на полимер имеют, как уже отмечалось, слишком низкие относительные константы скорости и практически не проявляются при полимеризации под действием монодилитиевых инициаторов в тех же условиях проведения реакции.

Основное отличие в поведении реакционных смесей при полимеризации с использованием моно- и бифункциональных инициаторов состоит, как уже отмечалось, в образовании в последнем случае нерастворимого осадка низкомолекулярного бифункционального "живого" олигомера, концентрация активных центров в котором на начальной стадии должна быть чрезвычайно высока (вплоть до 10 моль/л). Именно на этой стадии скорее всего и происходит перераспределение функциональности, причем конкретный механизм такого перераспределения должен зависеть от природы инициатора.

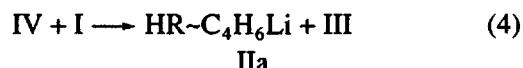
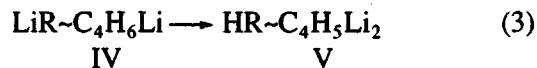
В случае ДВДЛА можно предположить механизм диспропорционирования, основанный на

взаимодействии вторичного литийалкана с растворимым активным центром по схеме



Возможность протекания такой реакции в мягких условиях была показана в работах [13, 14] при взаимодействии 2-литийгексана с олигобутадиениллитием (ОБЛ), причем было найдено, что в алифатическом растворителе скорость реакции имеет второй порядок по концентрации ОБЛ. С "мертвым" олигобутадиеном в тех же условиях (~30°C) реакция практически не идет. Учитывая способность литийорганических соединений к образованию смешанных ассоциатов, вполне логично допустить, что в осадке, образующемся при взаимодействии ДВДЛА с мономером, может присутствовать еще непрореагировавший инициатор, а также молекулы, в которых инициатор присоединил мономер только по одному из атомов лития.

Поскольку в осадке концентрация активных центров исключительно высока, реакции по схеме (1) могут стать вполне конкурентоспособными по отношению к реакциям инициирования, особенно если учесть возможность диффузионных ограничений для приближения молекул мономера к активным центрам в твердой или высоковязкой фазе осадка. В этом случае наряду с процессами инициирования и роста цепей возможно параллельное протекание следующих реакций:



Здесь R – алкильный остаток инициатора, ~ – олигомерная цепь без концевых звеньев.

Очевидно, что реакции (2) и (4) приводят к образованию эквивалентных количеств моно- и трифункциональных макромолекул, в то время как внутримолекулярная реакция (3) дает разветвленные бифункциональные макромолекулы. Не исключено, конечно, взаимодействие продуктов реакций (2)–(4) друг с другом и с исходными молекулами по аналогичным схемам с образованием молекул различной функциональности, однако вклад таких реакций не должен быть очень заметным, исходя из вероятностных соображений.

Нетрудно объяснить тот факт, что при полимеризации в алифатических растворителях доля монофункциональной фракции существенно выше, чем трифункциональной. Дело скорее всего в

том, что процесс металлизации ОБЛ *втор-литийалканом* сопровождается параллельной реакцией элиминирования LiH, причем скорости этих реакций соизмеримы [14]. Очевидны, что реакция элиминирования приводит к уменьшению функциональности, т.е. в реакциях (2) и (4) вместо трифункциональных молекул образуются бифункциональные (наряду с монофункциональными), а в реакции (3) – монофункциональные вместе разветвленных бифункциональных.

В то же время остается непонятным факт образования значительного количества монофункциональных макромолекул при полимеризации в бензоле при весьма низком содержании трифункциональных. Калориметрическое изучение модельной реакции взаимодействия ОБЛ с 2-литийгексаном в бензоле показало, что кинетические закономерности в этом случае резко отличаются от кинетических закономерностей реакции в гептане. Скорость взаимодействия имеет первый порядок по литийгексану, а с ростом концентрации ОБЛ запределяется (рис. 4). Если принять во внимание, что скорость иницирования вторичным литийалканом в бензоле значительно выше, чем в алифатическом растворителе [15], то соотношение скоростей реакций металлизации и иницирования должно быть существенно меньшим в бензоле. Этим можно объяснить низкое содержание трифункциональной и разветвленной бифункциональной фракций при полимеризации в бензоле. Соответственно для образования основного количества монофункциональной фракции в бензоле нужно искать, по-видимому, другие причины.

Одним из возможных механизмов образования дефектных по функциональности макромолекул при иницировании дилитиевыми инициаторами может быть аномальное взаимодействие с мономером, в частности реакция металлизации мономера



Протеканием подобного рода реакций можно было бы объяснить тот факт, что при иницировании дилитиевыми инициаторами на основе двойных дифенилэтиленовых соединений [10] "живой" полимер содержит значительно больше монофункциональной фракции, чем количество монофункциональной примеси в инициаторе (6 и 0.4 мол. % соответственно).

Нам удалось обнаружить, что при взаимодействии 2-гексиллития (~1.5 моль/л) в бензоле с бутадиеном (5 : 1 по отношению к литию) в летучих продуктах реакции помимо непрореагировавшего мономера и растворителя содержится гексан в количестве около 0.2 мол. % от исходного инициатора. Столь незначительная степень металлизации не могла бы привести к заметному нарушению РТФ в случае бифункциональных инициаторов.

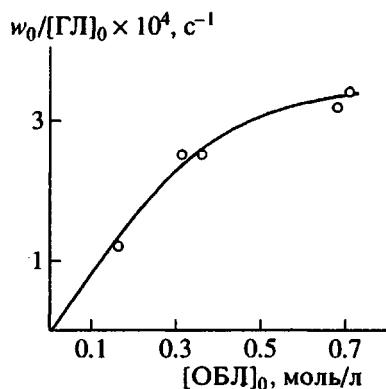


Рис. 4. Зависимость приведенной скорости взаимодействия ОБЛ с 2-литийгексаном (ГЛ) в бензоле от концентрации ОБЛ при 30°C.

Однако, если монофункциональный инициатор в принципе способен металлизировать мономер параллельно с его присоединением, то не исключено, что активность бифункциональных инициаторов в подобных аномальных реакциях может достаточно сильно отличаться от активности аналогичных по строению монофункциональных, в том числе и в большую сторону. Во всяком случае, структура ассоциатов дилитиевых производных по данным ЯМР <sup>7</sup>Li (несколько пиков разной интенсивности) существенно отличается от структуры их монофункциональных моделей (один узкий пик) [16, 17], что не может не сказываться на их относительной реакционной способности.

Кроме того, скорость иницирования на 2,5-дилитийгексане примерно в 20 раз ниже, чем на 2-литийгексане, что следует из сравнения кинетических кривых, приведенных в работах [1] (инициатор 2,5-дилитийгексан) и [18] (инициатор 2-литийгексан). Это обстоятельство увеличивает вероятность протекания побочной реакции. Однако для бифункциональных инициаторов невозможен столь простой способ идентификации реакции металлизации мономера, как обнаружение летучего алканда, поэтому вопрос остается открытым; для его решения необходимо проведение специального исследования.

Гетерогенность полимеризационной смеси на начальной стадии, приводящая к появлению разных видов молекулярной неоднородности олигомеров и неустранимая, по-видимому, без применения достаточно сильных комплексообразователей, может быть использована для улучшения характеристик РТФ олигомеров. Действительно, поскольку осадок сильно обеднен монофункциональной фракцией, он может быть использован в качестве "вторичного инициатора" после отделения его от раствора. В таблице даны характеристики некоторых ГОБД, полученных таким образом (образцы 8–11). Из приведенных данных видно,

что вполне возможно получение ГОБД, содержащих 90% и более бифункциональной фракции.

Интересно отметить, что в некоторых случаях полимеризации под действием нерастворимой фракции низкомолекулярного "живого" полимера (в частности, при полимеризации в гептане, образец 8 в таблице) не происходило гомогенизации реакционной смеси до конца полимеризации, соответственно не наблюдалось резкого нарастания вязкости реакционной смеси, по внешнему виду и консистенции напоминающей не слишком густую манную кашу на воде. Это явление подтверждает наше предположение о том, что в отсутствие монофункциональных примесей, а также электронодоноров и других соединений, уменьшающих степень ассоциации "живых" цепей, бифункциональные живые полидиены нерастворимы в углеводородах до весьма высоких значений ММ. Аналогичное наблюдение сделали Sanderson с сотр. [19] при полимеризации бутадиена в изооктане под действием инициатора на основе *m*-дивинилбензола и *втор*-бутиллития.

Использование осадка в качестве вторичного инициатора имеет дополнительное преимущество. Дело в том, что в отличие от ДВДЛА, нестабильных при обычных условиях, низкомолекулярный нерастворимый "живой" олигомер достаточно устойчив. Заметные изменения РТФ-хроматограмм начинаются не ранее чем через две недели хранения осадка при комнатной температуре перед введением окиси этилена. Поэтому наиболее целесообразно непосредственно после синтеза инициатора обрабатывать его небольшим количеством мономера, отделять образовавшийся осадок от раствора, а затем использовать этот осадок для синтеза олигомеров заданной ММ по мере надобности.

Таким образом, степень молекулярной однородности функциональных олигодиенов, получаемых под действием бифункциональных дилитиевых инициаторов, оказывается существенно ниже, чем в случае олигомеров, получаемых по механизму "живой" анионной полимеризации под действием монолитиевых инициаторов. Это относится как к параметрам ММР, так и в еще большей степени к характеристикам РТФ. Проведенные нами исследования позволяют сделать вывод о том, что формирование РТФ происходит на начальной стадии процесса и связано со способностью бифункциональных инициаторов участвовать в некоторых побочных процессах, протекающих параллельно основной реакции присоединения мономера.

Относительная интенсивность этих побочных процессов возрастает вследствие нерастворимости бифункциональных "живых" олигомеров, образующих отдельную фазу с чрезвычайно высокой концентрацией активных центров и затруд-

ненной диффузией молекул мономера к этим центрам. Не исключено также, что на относительную реакционную способность связи С-Li в бифункциональных инициаторах оказывает влияние структура образуемых ими агломератов, существенно отличающаяся от структуры ассоциатов монолитиевых соединений. В то же время нерастворимость бифункциональных "живых" олигомеров позволяет получать ГОБД с высокой степенью бифункциональности и достаточно узким ММР при проведении синтеза в две стадии с разделением фаз, хотя и в этом случае не удается полностью избежать наличия монофункциональной фракции и бимодальности ММР.

Авторы выражают благодарность Е.О. Атовмян за полезное обсуждение статьи и ценные замечания.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эстрин Я.И., Касумова Л.Т., Батурина С.М., Радугин В.С. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 8. С. 1273.
2. Эстрин Я.И., Касумова Л.Т., Кольтовор В.К. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 11. С. 2425.
3. Горшков А.В., Веренич С.С., Эстрин Я.И., Евреинов В.В., Энтелис С.Г. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 5. С. 945.
4. Кузнецов А.И., Колесникова С.Д., Лодыгина В.П., Комратова В.В., Батурина С.М. Неопубликованные данные.
5. Morton M., Fetters L.J., Inomata J., Rubio D.S., Jung R.N. // Rubber Chem. and Technol. 1976. V. 49. № 2. P. 303.
6. Эстрин Я.И., Касумова Л.Т. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 10. С. 1784.
7. Gehrke K., Roth Ch., Hunnerbein G. // Plaste und Kautschuk. 1973. В. 20. № 9. С. 667.
8. Эренбург Е.Г., Еремина М.А., Згонник В.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 9. С. 682.
9. Quirk R.P., Ma J.-J. // Polym. Int. 1991. V. 24. № 4. P. 197.
10. Bredeweg C.J., Gatzke A.L., Lo G.Y.-S., Tung L.H. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 8. P. 2225.
11. Jacovic M.S., Favier J.S., Janah H. // Makromol Chem., Rapid Commun. 1989. V. 10. P. 217.
12. Эстрин Я.И. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 5. С. 748.
13. Барзыкина Р.А., Касумова Л.Т., Эстрин Я.И. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 9. С. 643.
14. Барзыкина Р.А., Касумова Л.Т., Лодыгина В.П., Эстрин Я.И. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 7. С. 1442.
15. Worsfold D.J., Bywater S. // Can. J. Chem. 1964. V. 42. P. 2884.
16. ElMadani A., Bellene J., Favier J.-C., Hemery P., Sigwalt P. // Polym. Int. 1993. V. 31. № 2. P. 169.
17. Getzke A.L., Green D.P. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 8. P. 2249.

18. Радугин В.С., Барзыкина Р.А., Эстрин Я.И. // Вы-  
сокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 2. С. 350.
19. Sanderson R.D., Roediger A.H.A., Summers G.J. //  
Polym. Int. 1994. V. 35. № 3. P. 263.

## The Distribution of Functionality Types in Hydroxyoligobutadienes Obtained in Hydrocarbon Media under the Action of Di-Secondary Dilithium Alkanes

Ya. I. Estrin, L. T. Kasumova, and A. A. Grishchuk

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

**Abstract**—It was found that hydroxyoligobutadienes, obtained in hydrocarbon solvents via reactions initiated by di-secondary dilithium alkanes, contain, in addition to the target bifunctional fraction, the mono- and trifunctional fractions and a branched bifunctional fraction. It was established that a distribution of the functionality types is formed in the initial stage of the process and is caused by the side reactions accompanying the initiation reaction. It is demonstrated that the degree of molecular homogeneity of the oligomers can be increased (with the bifunctional fraction reaching up to 90% and above) by conducting the process in two stages. An insoluble “living” oligomer, enriched by the bifunctional fraction, is isolated in the first stage and is used as a “secondary initiator” in the second stage.