

РАЗДЕЛЬНАЯ И СОВМЕСТНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ИЗОПРЕНА,  
ИНИЦИРОВАННАЯ ЛИТИЙЭТИЛОМ

*Ю. Л. Спирин, Д. Е. Поляков, А. Р. Гантмахер,  
С. С. Медведев*

В предыдущей работе [1] показано, что механизм полимеризации стирола этиллитием резко меняется при переходе от углеводородного растворителя к смеси триэтиламина и толуола, и рассмотрены особенности механизма полимеризации в присутствии литийорганических соединений.

В настоящей работе исследованы закономерности полимеризации и сополимеризации изопрена и стирола этиллитием в разных условиях,

**Методика эксперимента**

**Очистки веществ.** Изопрен. Перегнанный изопрен двукратно обрабатывали 10%-ным раствором едкого натра, промывали водой, сушили хлористым кальцием и металлическим натрием (в виде проволоки) и перегоняли в вакууме в ампулы. Затем изопрен обрабатывали 10—15 мин. порошком этиллития и перегоняли в ампулу, герметически связанную с дозирующей установкой, через металлический кран.

Стирол обрабатывали аналогично изопрену, исключая обработку этиллитием. Перед опытом стирол в вакууме на гребенке перегоняли в градуированные ампулы (3—5 мл), из которых путем надлома кончика ампулы в вакууме стирол перегоняли в дилатометр.

Толуол марки ч. д. а. обрабатывали серной кислотой для удаления тиофена, промывали водой, сушили и обезгаживали. Затем толуол обрабатывали порошком этиллития, снова обезгаживали и хранили в ампуле, герметически соединенной с дозирующей установкой через металлический вентиль.

Триэтиламин технический перегоняли, многократно обрабатывали проволокой натрия, обезгаживали и перегоняли на порошок литийэтила. Хранили в вакууме с растворенным литийэтилом.

Этиллитий синтезировали взаимодействием металлического лития с хлористым этилом в бензоле [2]. После перекристаллизации приготовляли толуольный раствор этиллития, фильтровали в вакууме и разливали в ампулы. Из ампул раствор переводили в прибор, изображенный на рис. 1. Необходимое для реакции количество раствора отмеряли в мернике *а* и затем переливали в тонкостенный шарик, который после этого отпаивали.

**Проведение опыта.** Полимеризацию проводили в дилатометре, изображенном на рис. 2; объем дилатометра ~ 20 мл. Все вещества вводили в дилатометр путем перегонки в вакууме. Катализатор вводили в виде раствора, запаянного в шарике. После заполнения дилатометра (для избежания вскипания раствора) в дилатометр вводили очищенный азот или аргон. Дилатометр терmostатировали с точностью до  $\pm 0,05^\circ$  и разбивали при помощи электромагнита и бойка из железа, запаянного в стекло, шарик с катализатором. Скорость полимеризации определяли по изменению объема реагирующей системы с точностью до  $\pm 0,001$  мл.

(Контракции стирола и изопрена были найдены равными 17,3 и 25 мл-соответственно, на моль мономера.) При проведении полимеризации в толуоле в присутствии малых концентраций катализатора температурную зависимость скорости полимеризации определяли путем измерения скорости в одном опыте при разных степенях превращения (последнюю определяли по сокращению объема), что обеспечивало хорошую точность определения энергии активации.

Из полученных растворов полимеры высаживали метанолом. При выделении полизопрена к метанолу добавляли антиоксидант

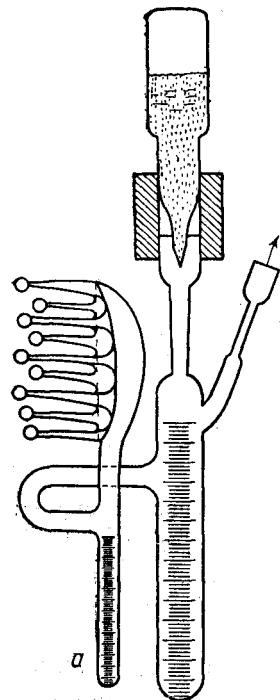


Рис. 1

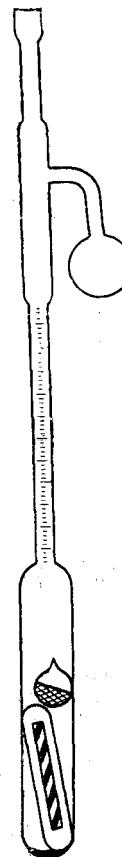


Рис. 2

Рис. 1. Прибор для объемной дозировки растворов катализатора

Рис. 2. Дилатометр с бойком и шариком с раствором катализатора

(неозон-Д). Полимеры сушили в вакууме. Вязкость полистирола определяли в бензоле [1], а полизопрена — в толуоле при 30°. Во избежание деструкции полизопрена растворение вели в токе азота.

Составы сополимеров определяли по содержанию в них водорода и углерода, а также при помощи ИК-спектров и рефрактометрии, полагая, что удельная рефракция является аддитивной величиной. Расхождения между величинами, найденными различными методами, не превышали  $\pm 2,5\%$ .

### Результаты опытов

**Раздельная полимеризация.** Исследовалась скорость полимеризации изопрена при различных концентрациях мономера и катализатора. Зависимость скорости полимеризации изопрена от концентрации мономера в среде толуола приведена на рис. 3, а. Из рисунка видно, что в широком диапазоне концентраций мономера скорость пропорциональна концен-

трации мономера. Ранее пропорциональная зависимость скорости от концентрации мономера была получена и для стирола [1, 3].

Зависимость скорости полимеризации от концентрации катализатора различна для различных сред. Ранее при полимеризации в углеводородных средах было найдено, что для стирола [3] и изопрена [4] возрастание

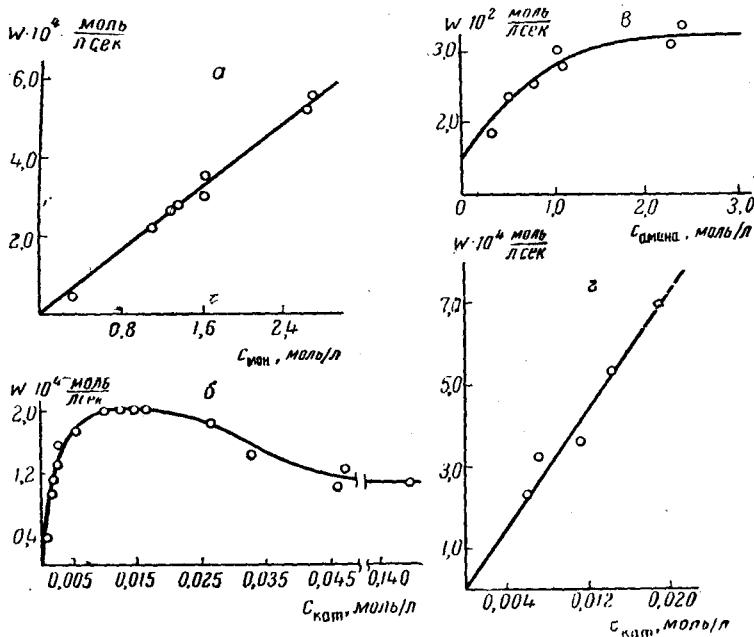


Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации изопрена: а — от концентрации мономера в толуоле; концентрация катализатора 0,010 моль/л; б — от концентрации этиллития в толуоле; в — от концентрации триэтиламина; г — от концентрации катализатора в смеси толуола и триэтиламина (концентрация амина 2,3 моль/л)

скорости полимеризации с ростом концентрации алкиллития наблюдается только при малых концентрациях катализатора. В наших опытах эта закономерность была исследована в широком интервале концентраций. При этом оказалось, что зависимость скорости от концентраций катализатора является несколько более сложной (рис. 3, б). При малых концентрациях катализатора (до 0,006 моль/л) скорость возрастает с ростом концентрации этиллития. В области от ~ 0,006 до ~ 0,03 моль/л скорость практически мало меняется с ростом концентрации катализатора. При дальнейшем возрастании концентрации литийэтила скорость даже понижается. Кинетические кривые полимеризации изопрена и стирола с 0,003 моль/л раствором литийэтила в толуоле и в смеси толуола с амином приведены на рис. 4. Из рисунка видно, что для изопрена скорость полимеризации значительно ниже, чем для стирола. При введении в систему амина скорость полимеризации стирола резко возрастает, а скорость полимеризации изопрена мало меняется.

При более высоких концентрациях катализатора скорость полимеризации изопрена возрастает при введении в толуол добавок триэтиламина. Возрастание скорости наблюдается до достижения определенной концентрации амина. При концентрации катализатора — 0,01 моль/л предельная концентрация амина для изопрена выше (2 моль/л, рис. 3, в), чем для стирола [1] (0,2 моль/л). В присутствии избытка амина (2,5 моль/л) толуоле скорость полимеризации изопрена была пропорциональна концентрации мономера и катализатора.

Температурные зависимости скорости полимеризации изопрена в толуоле и в смеси толуола с амином приведены на рис. 5 и 6. Значения энергий активации и констант скоростей роста цепи при полимери-

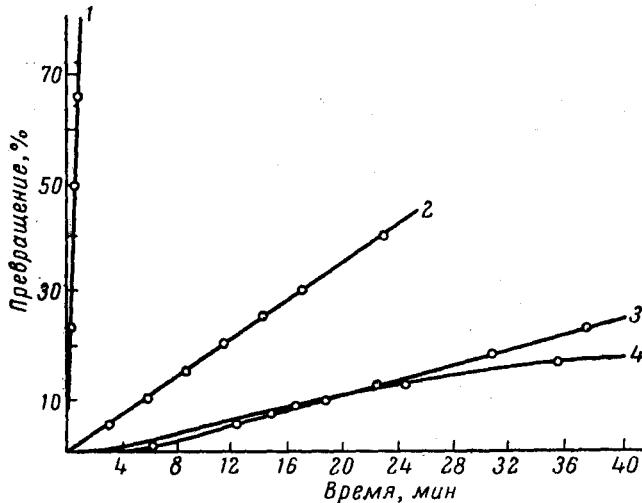


Рис. 4. Зависимость выхода от среды при 27°. Концентрация липтийэтата 0,003 моль/л, концентрация мономера 1 моль/л:

1 — стирол в смеси толуола с триэтиламином (кривая рассчитана по данным табл. 1); 2 — стирол в толуоле; 3 — изопрен в толуоле;  
4 — изопрен в смеси толуола с амином

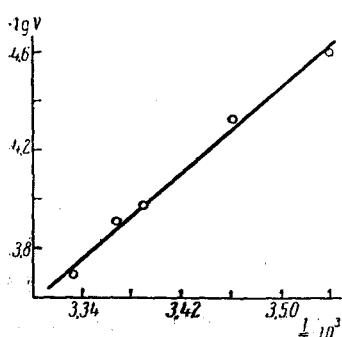


Рис. 5

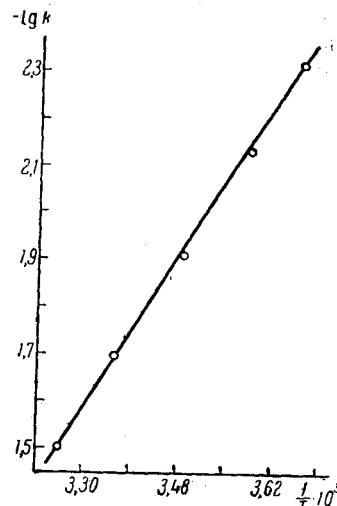


Рис. 6

Рис. 5. Температурная зависимость скорости полимеризации изопрена в толуоле. Концентрация LiR 0,015 моль/л

Рис. 6. Температурная зависимость константы скорости полимеризации изопрена в смеси толуола и триэтиламина

$c_{\text{амина}} = 2,3 \text{ моль/л}; c_{\text{кат}} = 0,0115 \text{ моль/л}$

зации изопрена и стирола даны в табл. 1. Для сравнения в таблице также приведены данные по энергиям активации и константам скорости роста цепи при радикальной полимеризации стирола и изопрена.

Значения  $E$ , равные 19,7 и 19,2 ккал/моль (графа 4, табл. 1), полученные для стирола и изопрена, соответственно, в области высоких концен-

траций катализатора ( $0,015$  и  $0,03$  моль/л), представляют собой сумму энергий активаций роста и теплового эффекта  $Q$  ассоциации. Вычитая

Таблица 1

## Энергии активации и константы скоростей реакции роста цепи стирола и изопрена

Мономер	Катализатор, моль/л	Среда	$E$ , ккал/моль	$A$ , л/моль·сек	$K$ при $30^\circ$ л/сек·моль
Стирол	Этиллитий 0,008	Толуол	16	$5 \cdot 10^{10}$	0,13
То же	То же 0,03	То же	19,7	—	—
» »	» 0,008	Толуол + амин	13,6	$6,2 \cdot 10^{10}$	8,5
» »	Радикальная полимеризация [5]	—	7,25	$10^7$	50
Изопрен	Этиллитий 0,0004	Толуол	14,3	$10^{10}$	0,5
То же	То же 0,015	То же	19,2	—	—
» »	» 0,010	Толуол + амин	9,2	$1,4 \cdot 10^5$	0,03
» »	Радикальная полимеризация [5]	—	9,8	$1,2 \cdot 10^8$	11

из  $Q + E = 19,2$  энергию активации роста цепи  $E = 14,3$ , получаем, что тепловой эффект ассоциации литийполизопрена  $Q \approx 5$  ккал/моль. Было показано, что в области концентраций катализатора  $0,008 - 0,015$  моль/л значение  $(Q + E)$  для изопрена не зависило от концентрации катализатора. При концентрациях катализатора порядка  $0,001 - 0,002$  моль/л величина  $(Q + E)$  изменялась с изменением концентрации катализатора. Анало-

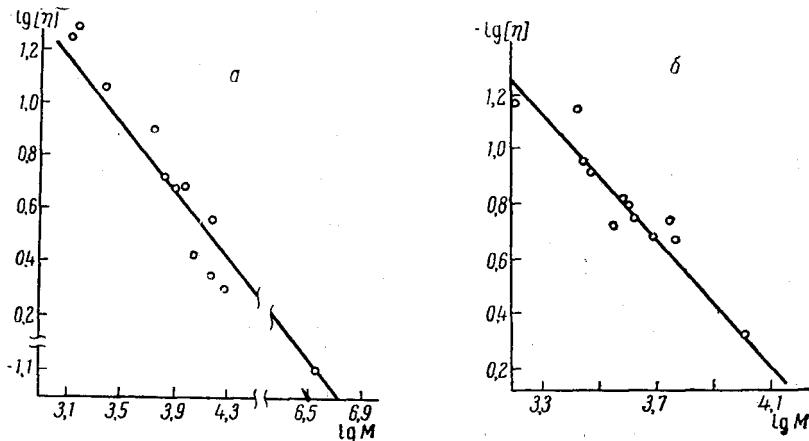


Рис. 7. Зависимость  $\lg [\eta]$  от  $\lg M$  для полизопрена, полученного:  
а — в толуольном растворе; б — с добавками триэтиламина

гичным образом оценивается тепловой эффект ассоциации литийполистирола.

Из этих данных видно, что энергия активации зависит как от среды, так и от концентрации катализатора.

Согласно данным, полученным методом ИК-спектроскопии, полизопрен, синтезированный в присутствии этиллития в углеводородной среде, содержит значительное количество 1,4-структур и некоторое количество 3,4 структур. При введении в углеводородный растворитель амина доля 3,4-структур сильно возрастает.

Было установлено, что молекулярный вес полизопрена увеличивается с глубиной превращения. Из полученных данных следует, что при поли-

меризации изопрена, так же как и при полимеризации стирола, образуются так называемые «живущие» полимеры. Молекулярный вес полизио-

Таблица 2  
Составы сополимеров изопрена со стиролом

В толуоле		В 2,5 моль/л растворе триэтиламина в толуоле	
Содержание изопрена, мол. %			
в исходной смеси	в сополимере	в исходной смеси	в сополимере
51	89	79	
34,2	80	67	70
23,3	64,4	50	52
16	59,2	33,4	40

прена, полимеризованного в толуоле, рассчитанный из данных вязкости по формуле  $\eta = 5,02 \cdot 10^4 \cdot M^{0,667}$  для НК [6] (прямая на рис. 7, а), совпадает со значением молекулярного веса, рассчитанного из соотношения  $M = m/a$  (рис. 7), где  $m$  — количество полимеризованного мономера,  $a$  — количество молей катализатора.

В области относительно высоких концентраций катализатора наблюдается некоторое отклонение от зависимости  $M = m/a$ . Так, например, при концентрации катализатора 0,145 моль/л молекулярный вес, определенный из данных вязкости, в 1,5 раза выше молекулярного веса, рассчитанного по формуле  $M = m/a$ , т. е. в этих условиях не весь катализатор участвует в одинаковой степени в полимеризации.

На рис. 7, б прямая линия, характеризующая зависимость  $\lg [\eta]$  от  $\lg M$  для полизиопрена, полученного в смеси амина с толуолом, проведена по экспериментальным точкам.

**Совместная полимеризация изопрена и стирола.** Составы сополимеров изопрена со стиролом, полученных в разных средах при 27°, приведены в табл. 2.

Из данных о составах сополимеров были рассчитаны константы сополимеризации этой системы:

$$\begin{array}{ll} \text{В толуоле . . . . .} & r_1 (\text{изопрен}) = 9,5; r_2 (\text{стирол}) = 0,25. \\ \text{В смеси амина с толуолом . .} & r_1 (\text{изопрен}) = 1; r_2 (\text{стирол}) = 0,8. \end{array}$$

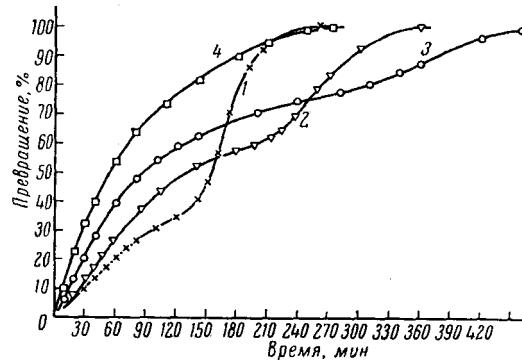


Рис. 8. Зависимость скорости сополимеризации изопрена со стиролом от соотношения компонентов

Номера на кривых соответствуют номерам опытов

Кинетические кривые сополимеризации этой системы в разных условиях приведены на рис. 8. Здесь показана зависимость скорости сополимеризации изопрена со стиролом от соотношения компонентов при концентрации катализатора 0,008 моль/л в толуоле (опыты № 1, 2, 3) и в смеси 60% толуола и 40% амина при концентрации катализатора 0,003 моль/л (опыт № 4).

№ опыта	1	2	3	4
Молярное отношение изопрена к стиролу	1 : 2	1 : 1	2 : 1	1 : 1
Суммарная концентрация мономеров, моль/л	2,25	1,8	2,0	2,6

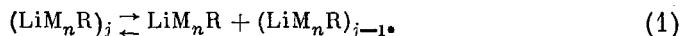
В опытах № 1, 2, 3 в области перегиба кривых наблюдалось появление окраски, соответствующей карбаниону полистирола. При сополимеризации в среде толуола на кинетических кривых наблюдается перегиб, обусловленный тем, что после исчерпания большей части изопрена начинает полимеризоваться стирол. При проведении опытов в точках перегиба наблюдается постепенный переход от практически бесцветного раствора к окрашенному раствору, цвет которого характерен для литийполистирола. Ордината кривой в точке перегиба приблизительно соответствует исходному количеству изопрена. При сополимеризации в смеси амина и толуола скорость меняется монотонно и раствор имеет окраску, соответствующую карбаниону литийполистирола.

### Обсуждение результатов

При полимеризации стирола и изопрена в присутствии этиллития исходное металлоорганическое соединение трансформируется в более полярное литийорганическое соединение, и карбанионный характер компоненты R в LiR возрастает. В связи с этим при малых концентрациях катализатора уже в начальной стадии процесса весь исходный этиллитий переходит в литийполистирол или литийполизопрен и, благодаря отсутствию реакции обрыва цепи («живущие» полимеры), общая скорость процесса равна скорости роста цепи.

Как указывалось, при полимеризации стирола и изопрена в толуоле в определенной области концентраций катализатора скорость полимеризации не зависит от концентрации этиллития. Всех при исследовании раздельной полимеризации стирола пришел к заключению, что такая зависимость обусловлена ассоциацией активных центров [3]. Он предположил, что наблюдаемая им зависимость хорошо описывается при допущении существования ассоциатов из 6—7 молекул. Явление ассоциации для растворов литийорганических соединений в углеводородных средах было установлено рядом авторов [7—9]. Мы также полагаем, что отсутствие зависимости скорости полимеризации от концентрации этиллития в определенной области концентраций обусловлено образованием ассоциатов литийполистирола и литийполизопрена, не активных в полимеризации. Активной в полимеризации является только часть катализатора — его мономерная форма. Предельная концентрация литийэтила, выше которой не наблюдается возрастания скорости полимеризации для стирола (0,02 моль/л), выше, чем для изопрена (0,006 моль/л), что, по-видимому, связано с большей степенью ассоциации литийполизопрена.

Концентрация мономерной формы литийполизопрена определяется равновесием (предполагается, что в системе имеется набор ассоциатов):



При малых концентрациях катализатора  $c \approx [LiM_nR]$  скорость полимеризации определяется соотношением:

$$W = kc[M],$$

где  $[M]$  — концентрация мономера;  $c$  — концентрация катализатора. Начиная с определенной концентрации катализатора, зависящей от величин констант равновесия реакций (1),  $[LiM_nR]$  мала по сравнению с  $c$  и при больших  $j$  практически не зависит от  $c$ . При этом скорость полимеризации  $W = k' [M]$ . Из полученных данных видно, что при  $c >$

$>0,02$  моль/л наблюдается даже понижение скорости полимеризации изопрена (рис. 3, б). Можно думать, что это снижение обусловлено образованием более сложных и прочных ассоциатов в этих условиях.

При введении в систему электронодонорной добавки триэтиламина скорость полимеризации изопрена (концентрация катализатора 0,01 моль/л) и стирола возрастает до определенной концентрации амина, при которой все молекулы  $\text{LiM}_n\text{R}$  связанны в комплекс с амином. При этом, при одной и той же исходной концентрации катализатора  $\sim 0,01$  моль/л предельная концентрация амина, выше которой не наблюдается возрастание скорости, для стирола (0,2 моль/л) ниже, чем для изопрена (2 моль/л).

Это различие в кинетике полимеризации стирола и изопрена связано с тем, что для полной диссоциации ассоциатов литийизопрена в этих условиях необходимо значительное количество амина. При наличии избытка амина скорость полимеризации пропорциональна концентрации катализатора и мономера  $W = k'c [M]$ .

Наличие ассоциации обуславливает большую температурную зависимость скорости полимеризации стирола и изопрена в области высоких концентраций катализатора по сравнению с низкими концентрациями этиллития, где ассоциация активных центров представлена в незначительной степени (табл. 1). Значения 14,3 ккал/моль для изопрена и 16 ккал/моль для стирола, полученные в отсутствие ассоциатов, равны энергии активации соответствующих реакций роста цепи. Из данных табл. 1 видно, что энергия активации роста цепи при полимеризации в толуоле для изопрена ниже, чем для стирола. Соответственно, константа скорости роста цепи в случае изопрена выше, чем в случае стирола. Более низкая скорость полимеризации изопрена при концентрации этиллития 0,003 моль/л (рис. 4) обусловлена низким значением эффективной концентрации катализатора (его мономерной формы) в этих условиях. При увеличении концентрации катализатора возрастает и разница в скоростях полимеризации изопрена и стирола в толуоле.

Значительной ассоциацией литийизопрена обусловлен также эффект возрастания скорости при совместной полимеризации стирола и изопрена в толуоле при концентрации катализатора 0,01 моль/л (рис. 8). Из данных о составах сополимеров следует, что сополимеры в этих условиях сильно обогащены изопреном. В соответствии с этим в начальный период полимеризуется преимущественно изопрен. После исчерпывания значительной части изопрена наблюдается преимущественная полимеризация стирола. Возрастание скорости при исчерпании изопрена обусловлено возрастанием действующей концентрации катализатора в связи с переходом литийполизопрена в литийполистирол.

При введении амина в толуол, в связи с возрастанием карбанионного характера компонента R в  $\text{LiR}$ , скорость полимеризации стирола возрастает в 65 раз (рис. 4), соответственно возрастает и константа скорости роста цепи (табл. 1). Скорость полимеризации изопрена (концентрация катализатора 0,01 моль/л) при введении добавок амина возрастает в 2 раза (рис. 3, б) вследствие возрастания действующей концентрации катализатора.

При совместной полимеризации также наблюдается резкое различие во влиянии добавок амина на относительную реакционную способность стирола и изопрена. Из вышеприведенных значений констант сополимеризации следует, что относительная реакционная способность изопрена в углеводородной среде в 9,5 раз выше относительной реакционной способности стирола. В смеси амина с толуолом, в согласии с данными Келая и Тобольского [10], наблюдается резкое изменение соотношения активностей.

Как указывалось в предыдущей работе [1], наблюдаемая зависимость относительной реакционной способности от характера среды обусловлена различным механизмом реакции роста цепи в разных средах. При поли-

меризации в присутствии литийалкилов в углеводородной среде реакция роста цепи определяется не только электронодонорными свойствами группы  $\text{RM}_n$  активного центра  $\text{LiM}_n\text{R}$ , но и электроноакцепторными свойствами литиевой компоненты. В смеси амина с толуолом, вследствие образования комплексов амина с литиевой компонентой катализатора, взаимодействие мономера с ней ослаблено и рост цепи определяется в значительной степени взаимодействием мономера с карбанионной компонентой катализатора. При этом влияние электроноакцепторных свойств мономера на его реакционную способность возрастает. В соответствии с этим и содержание мономера, обладающего большей электронной плотностью на двойной связи, при сополимеризации, инициируемой алкиллитием, в углеводороде выше, чем при сополимеризации в среде амина, эфира или при инициировании сополимеризации натрий- и калийорганическими катализаторами [1].

Необходимо отметить, что при полимеризации, инициированной литийалкилами в углеводородной среде, особенно высокой реакционной способностью обладают мономеры диенового ряда. Так, например, при сополимеризации изопрена со стиролом и  $\alpha$ -метилстирола со стиролом при замене смеси амина с толуолом на толуол относительная доля изопрена в сополимере со стиролом возрастает более резко, чем относительная доля  $\alpha$ -метилстирола. Эта высокая реакционная способность диеновых молекул при полимеризации в присутствии  $\text{LiR}$  обусловлена, вероятно, тем, что в росте цепи этих мономеров участвуют две сопряженные двойные связи, из которых одна (в изопрене связь 1, 2) взаимодействует с литиевой, а вторая с карбанионной компонентой катализатора. При этом сопряженные  $\pi$ -электроны смещаются в сторону литиевой компоненты, что увеличивает способность второй двойной связи к взаимодействию с карбанионной компонентой катализатора.

Наблюдаемая в углеводородной среде высокая реакционная способность изопрена по сравнению со стиролом, а также понижение константы скорости роста цепи изопрена при введении амина в раствор также обусловлены вышеуказанными особенностями полимеризации диеновых мономеров в углеводородной среде.

Согласно данным о радикальной полимеризации (при отсутствии полярных и стерических влияний) ряд мономеров, расположенный по возрастанию скорости роста цепи, антибатен ряду реакционной способности мономеров по данным о совместной полимеризации. Можно думать, что аналогичная антибатность должна наблюдаться и в ионной полимеризации. Однако при раздельной и совместной полимеризации изопрена и стирола, инициируемой литийэтилом в углеводородной среде и в присутствии амина, наблюдается отклонение от этой зависимости (табл. 1 и 2). При полимеризации литийалкилом в углеводородной среде это отклонение может быть обусловлено вышеуказанным различием в механизме полимеризации диеновых и виниловых мономеров. При проведении процесса в среде амина более низкое значение константы скорости роста цепи для изопрена обусловлено низкой величиной предэкспонента (табл. 1).

Как указывалось, структура полизопрена, полученного полимеризацией в присутствии этиллития, в значительной степени зависит от среды. Возрастание доли 3,4- и 1,4-транс-структур при введении амина связано с возрастанием влияния карбанионной компоненты катализатора на акты роста цепи. Согласно последним данным Тобольского и Роджерса [11] при типично анионном механизме полимеризации (инициатор  $\text{NaR}$  в тетрагидрофуране) в полизопрене содержится 13% 1,2-, 49% 3,4- и 38% транс-1,4-структур. Такое строение полизопрена связано, вероятно, с тем, что в этом случае с карбанионом катализатора преимущественно реагирует четвертый углеродный атом молекулы изопрена. При этом вновь образующийся карбанион при последующем присоединении молекул изо-

прена локализуется на третьем или первом углеродном атоме, что и приводит к образованию 3,4- и 1,4-форм присоединения.

Как следует из данных, полученных при полимеризации изопрена в присутствии этиллития в смеси толуола с амином, карбанионная компонента активного центра  $\text{LiM}_n\text{R}$  в какой-то степени связана с литиевой компонентой и соединение  $\text{LiM}_n\text{R}$  не является типичной ионной парой (скорость полимеризации стирола и изопрена этиллитием в амине ниже, чем при типично анионной полимеризации; составы сополимеров также отличны от составов сополимеров, полученных анионной полимеризацией [10]).

Интересно отметить (табл. 1), что энергия активации и предэкспонент константы скорости роста цепи стирола в среде амина с толуолом выше, чем при радикальной полимеризации. Константа роста цепи стирола по радикальному механизму в  $\sim 6$  раз больше константы роста цепи при полимеризации в присутствии этиллития в среде амина и в 400 раз выше соответствующей константы при полимеризации в среде толуола. При полимеризации изопрена этиллитием в толуоле константа роста в 20 раз ниже константы роста при радикальном механизме (табл. 1).

Таким образом, в работе изучены закономерности раздельной и совместной полимеризации стирола и изопрена, инициированной этиллитием в углеводородной среде и в смеси толуола с амином. Предложен механизм, объясняющий особенности полимеризации диеновых и виниловых мономеров под воздействием литийорганических соединений.

### Выводы

1. Исследована кинетика раздельной полимеризации изопрена при инициировании этиллитием в толуоле и в смеси триэтиламина с толуолом. Показано, что скорость полимеризации пропорциональна концентрации мономера.

2. В смеси толуола с амином скорость полимеризации пропорциональна концентрации катализатора. В углеводородной среде, в связи с ассоциацией литийизопрена, зависимость от концентрации катализатора является более сложной.

3. Определены константы скорости и энергии активации реакций роста цепи. При полимеризации изопрена в толуоле  $E = 14,3 \text{ ккал/моль}$ ,  $k_{30^\circ} = 0,5$ ; в смеси амина с толуолом  $E = 9,2 \text{ ккал/моль}$  и  $k_{30^\circ} = 0,03$ .

4. Изучена кинетика совместной полимеризации изопрена (1) со стиролом (2) в толуоле и в смеси амина с толуолом. Из данных о составах сополимеров рассчитаны константы совместной полимеризации: в толуоле  $r_1 = 9,5$  и  $r_2 = 0,25$ ; в смеси толуола с амином  $r_1 = 1$ ,  $r_2 = 0,8$ .

5. На основании полученных результатов предложен механизм, объясняющий особенности полимеризации виниловых и диеновых мономеров в присутствии этиллития в различных условиях.

Физико-химический  
институт им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
17 III 1960

### ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Л. Спирин, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 1, 1258, 1959.
2. Т. В. Талалаева, К. А. Кочешков, Ж. общ. химии, 23, 392, 1953.
3. F. Welch, J. Amer. Chem. Soc., 81, 1345, 1959.
4. А. А. Коротков, Н. Н. Чеснокова, Л. Б. Трухманова, Высокомол. соед., 1, 46, 1959.
5. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд. АН СССР, 1959, стр. 196.
6. W. C. Sager, R. Scott, M. Magat, J. Amer. Chem. Soc., 68, 1480, 1946.
7. T. Broun, M. Rogers, J. Amer. Chem. Soc., 79, 1859, 1957.

8. А. Н. Родионов, Д. Н. Шигорин, Т. В. Талалаева, К. А. Кочешков. Докл. АН СССР, 123, 113, 1958.
9. А. Н. Родионов, В. Н. Васильева, Т. В. Талалаева, Д. Н. Шигорин, Е. Н. Гурьянова, К. А. Кочешков. Докл. АН СССР, 125, 562, 1959.
10. D. J. Kelley, A. V. Tobolsky, J. Amer. Chem. Soc., 81, 1957, 1959.
11. A. V. Tobolsky, C. E. Rogers, J. Polymer. Sci., 40, 73, 1959.

## THE ETHYLLITHIUM INITIATED POLYMERIZATION AND COPOLYMERIZATION OF ISOPRENE

*Yu. L. Spirin, D. K. Poljakov, A. R. Gantmakher, S. S. Medvedev*

### S u m m a r y

A study has been made of the ethyllithium induced polymerization and copolymerization of isoprene in toluene and in toluene-amine mixture. The polymerization rate has been shown to be proportional to the monomer concentration. In the toluene - amine mixture proportionality is observed between the polymerization rate and the ethyllithium concentration. In the hydrocarbon medium the relation between the rate and catalyst concentration is more complicated, owing to association of the lithiumpolyisoprene.

The activation energies and the propagation rate constants have been determined; in toluene  $E = 14.3$  kcal/mole,  $k_{30^\circ} = 0.5$  and in the toluene - amine mixture  $E = 9.2$  kcal/mole,  $k_{30^\circ} = 0.03$ . The propagation rate constant in the hydrocarbon medium has been shown to be higher for the case of isoprene than of styrene.

The lower polymerization rate for isoprene than for styrene at catalyst concentrations 0.003 mole/l and above is due to the lower active concentration of the catalyst, resulting from the considerable association of the lithiumpolyisoprene.

The copolymerization kinetics of the system isoprene(1)-styrene(2) in toluene and toluene - amine mixture have been investigated. The copolymer composition and monomer reactivity ratios have been determined for the system; in toluene  $r_1 = 9.5$ ,  $r_2 = 0.25$ , in toluene - amine mixture  $r_1 = 1$ ,  $r_2 = 0.8$ .

A mechanism has been suggested, explaining the specific features of alkylolithium initiated polymerization of vinyl and diene monomers.