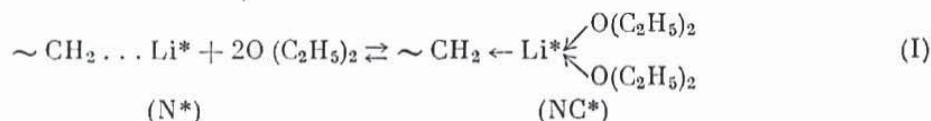


## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ЭФИРА НА ПРОЦЕСС СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА И ДИВИНИЛА БУТИЛЛИТИЕМ

*С. Н. Миценгендлер, К. М. Алеев, Л. Л. Данциг,  
А. А. Коротков*

При совместной полимеризации дивинила и стирола бутиллитием в углеводородной среде небольшая добавка диэтилового эфира приводит к повышению содержания стирола в сополимере и к повышению скорости процесса [1]. Допускалось, что влияние эфира обусловлено реакцией, приводящей к образованию активных центров полимеризации с более полярной связью углерод — металл



и что при концентрации эфира выше определенного значения  $[c]$  в системе находятся только сольватированные эфиром активные центры полимеризации ( $\text{NC}^*$ ). Замена диэтилового эфира другими эфирами может привести, с одной стороны, к изменению константы равновесия реакции (I), а с другой стороны, — к изменению свойств самого комплексного соединения. Первое приведет только к изменению величины  $[c]$ .

При отсутствии различия в свойствах комплексных соединений и при концентрации добавляемого эфира выше величины  $[c]$ , составы образую-

Таблица 1  
Сополимеризация эквимолекулярной смеси дивинила ( $B_0$ ) и стирола ( $A_0$ )  
бутиллитием (0,005 моль/л) при 30° в среде различных эфиров  
(Общая концентрация мономеров  $m_0 = 2$  моль/л)

Опыт, №	Эфир	Концентрация эфира, моль/л [c]	Глубина превращения, вес. %	Содержание в сополимере	
				стирола (A)	дивинила (B)
1	Отсутствует	0	27,0	13,6	86,4
19	Диэтиловый	1,1	29,0	30,8	69,2
63	Диоксан	1,1	24,0	30,0	70,0
46	Метилаль	1,1	33,0	30,6	69,4
3	ТГФ	1,1	24,3	45,9	54,1
100	ТГФ	3,0	75,0	48,4	51,6
44	ТГФ	1,1	78,5	48,2	51,8
86	МЭЭГ	1,1	57,0 *	47,8	52,2

\* Так как относительные активности мономеров близки между собой, то состав сополимера существенно не изменяется с глубиной полимеризации.

щихся сополимеров (или константы  $\alpha$  и  $\beta$ ) не должны зависеть от природы эфира. При различии свойств состав образующихся сополимеров должен зависеть от природы добавляемого эфира. Оказалось, что из исследованных нами эфиров при высоких их концентрациях диэтиловый эфир, метилалль и диоксан оказывают одинаковое влияние на относительную активность дивинила и стирола. При сополимеризации эквимолекулярной смеси мономеров и глубине превращения  $\sim 30\%$  в присутствии этой группы эфиров (1—3 моль/л) содержание звеньев стирола в сополимере составляет 30—31% (табл. 1, опыты 19—46).

Составы сополимеров, полученных в присутствии тетрагидрофурана (ТГФ) и диметилового эфира этиленгликоля (МЭЭГ), также близки между собой, но содержание звеньев стирола составляет  $\sim 48\%$  (табл. 1, опыты 3—86). Константы сополимеризации системы стирол — дивинил в присутствии диэтилового эфира ( $\alpha = 0,11$  и  $\beta = 1,74$ ) [1] могут быть использованы для той же системы в присутствии 1—3 моль/л метилала и диоксана (см. рис. 1, кривая 1). В присутствии ТГФ (1—3 моль/л) константы сополимеризации, рассчитанные по несколько видоизмененному интегральному уравнению\*, оказались, как и следовало ожидать, близкими между собой:  $\alpha = 0,744$ ,  $\beta = 1,030$  (см. табл. 2) и могут быть использованы при замене

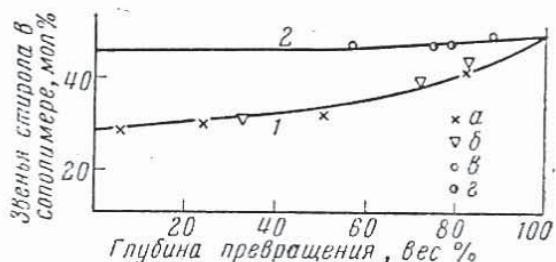


Рис. 1. Состав сополимеров, рассчитанный для различных глубин превращений:  
1 —  $\alpha = 0,1$ ,  $\beta = 1,74$ . 2 —  $\alpha = 0,744$ ,  $\beta = 1,030$ .  
Экспериментальные точки: а — получены в диоксане, б — в метилале, в — в МЭЭГ, г — в ТГФ;  
 $A_0 = B_0$ ;  $m_0 = 2$  моль/л;  $[c] = 1,1$  и 3,4 моль/л

#### Таблица 2

Сополимеризация стирола и дивинила при 30° бутиллитием (0,005 моль/л)  
в ТГФ (3 моль/л) при различном соотношении мономеров и различной  
глубине полимеризации  
( $m_0 = 2$  моль/л)

Опыт №	Содержание в исходной смеси, мол. %		Глубина полимеризации		Содержание дивинила в сополимере, мол. %	
	дивинила	стирола	вес. %	мол. %	найдено	вычислено*
97	80	20	5,9	6,0	82,4	81,4
101	80	20	33,0	34,0	81,3	81,1
100	50	50	75,3	76,0	51,6	52,1
44	50	50	78,5	79,2	51,7	51,9
103	30	70	60,2	61,9	32,6	33,0
102	30	70	65,5	67,8	33,6	32,4

\* Составы рассчитывали по видоизмененному интегральному уравнению (см. сноску).

ТГФ на МЭЭГ (рис. 1, кривая 2). На рис. 2 приведены расчетные кривые составов начальных сополимеров, образующихся в присутствии бутиллития в бензole ( $\alpha = 0,05$ ,  $\beta = 20$ ) [2], диэтиловом эфире [1] и ТГФ. Добавка

$$* \quad \beta \lg \frac{A_0}{A_0 - xy} - \lg \frac{B_0}{B_0 - (x - xy)} = \left( \frac{1}{p} + \beta \right) \lg \left( \frac{A_0}{B_0} - \frac{1}{p} \right) : \left( \frac{A_0 - xy}{B_0 - (x - xy)} - \frac{1}{p} \right)$$

где  $A_0$  и  $B_0$  — начальная концентрация мономеров ( $A_0 + B_0 = 1$ ),  $x$  — глубина полимеризации в долях единицы,  $y$  — молярная доля стирола в сополимере).

диэтилового эфира (а также метилаля и диоксана) к бензолу сближает относительную активность стирола и дивинила ( $\beta/\alpha$  равно 16 вместо 400), а добавка ТГФ (МЭЭГ) практически выравнивает их активности ( $\beta/\alpha = 1,38$ ). Соответствующее влияние оказывают обе группы эфиров на кинетику сополимеризации исследуемой пары мономеров.

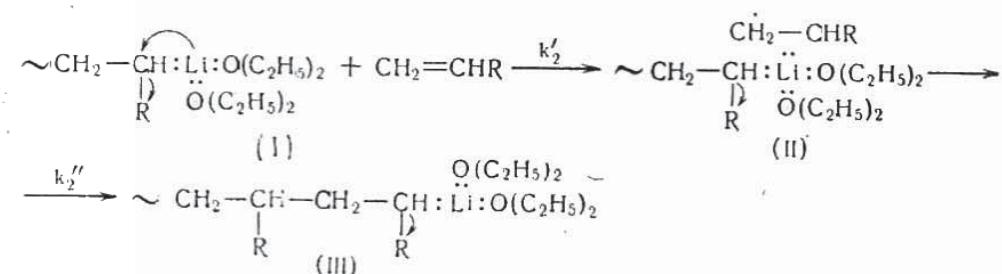
На рис. 3 приведены результаты кинетических измерений сополимеризации эквимолекулярной смеси стирола и дивинила бутиллитием (0,005 моль/л) в растворе в бензоле при 30° в присутствии добавок эфиров (1,1 моль/л). Скорость реакции сополимеризации в присутствии ТГФ и МЭЭГ в 5—6 раз больше таковой в присутствии других эфиров и примерно в 100 раз — в отсутствие эфира.

Полученные нами результаты, а также данные о сополимеризации стирола с изопропеном [3] позволяют условно разделить эфиры на две группы, так же как это сделано для случая с металлоорганическими соединениями [4]: 1) эфиры, которые вследствие отсутствия пространственных затруднений способны давать стабильные координационные соединения с металлоорганическими соединениями, например, ТГФ и МЭЭГ; 2) эфиры, не способные из-за наличия пространственных затруднений образовывать стабильные координационные соединения, например диэтиловый эфир [4].

Рис. 2. Кривые состава сополимеров при нулевом превращении:

1 — в отсутствие эфира; 2 — диэтиловый эфир; 3 — ТГФ; 4 — теоретическая кривая для систем с одинаковой активностью мономеров ( $\alpha = \beta = 1$ )

В предыдущем сообщении [5] при сополимеризации в присутствии диэтилового эфира образующиеся в актах роста цепи промежуточные соединения рассматривались как комплексные соединения лития с высшим координационным числом (II).



В таких комплексных соединениях происходит внутрикоординационная изомеризация с образованием соединения III, отличающегося от I только величиной молекулярного веса.

Более сильное влияние эфиров первой группы (ТГФ и МЭЭГ) связано с их способностью давать более стабильные комплексные соединения с литием с более высокой полярностью связи C — Li. Поэтому образуются промежуточные комплексные соединения (II), в которых координационная изомеризация протекает с большей скоростью. В этом случае суммарная скорость полимеризации лимитируется первой стадией реакции, и следовательно, мало зависит от строения мономера. Именно по этой причине активности дивинила и стирола очень близки между собой при их сополимеризации в присутствии ТГФ и МЭЭГ.

В случае эфиров второй группы, образующих менее стабильные комплексные соединения, скорость реакции изомеризации может быть соизмерима со скоростью образования соединения II. Поэтому скорости суммарной реакции сополимеризации еще зависят от отношения  $k'_2/k''_2$  для каждого мономера, и можно наблюдать еще явление «обращения» активности мономеров [1, 5]. По этой же причине сополимер, полученный в присутствии второй группы эфиров, содержит меньше звеньев стирола,

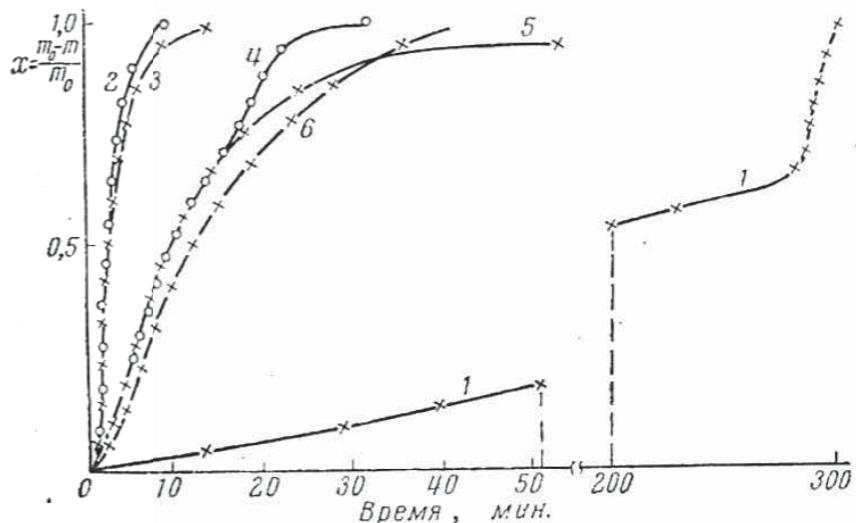


Рис. 3. Влияние природы эфиров на кинетику сополимеризации эквимолекулярной смеси дивинила и стирола бутиллитием:

$x$  — молярная доля прореагировавших мономеров: 1 — без добавки; 2 — диметиловый эфир этиленгликоля; 3 — тетрагидрофуран; 4 — диэтиловый эфир; 5 — диоксан; 6 — метилаль. Суммарная концентрация мономеров 2 моль/л

чем сополимер, полученный в присутствии эфиров первой группы. Наконец, в присутствии эфиров второй группы поляризумость концевого мономерного звена, по-видимому, более сильно сказывается на реакционной способности активных центров ( $\alpha \cdot \beta \neq 1$ ).

### Экспериментальная часть

Использованные эфиры — метилаль, диоксан, ТГФ и МЭЭГ подвергали следующей обработке: 1) кипятиению над твердым едким кали в течение нескольких часов; 2) кипятиению, а затем перегонке над металлическим натрием в токе азота; 3) дополнительной сушке бутиллитием перед употреблением.

Методика работы, анализа и расчета дана в предыдущей статье [1].

### Выводы

1. Исследовано влияние различных эфиров на кинетику сополимеризации дивинила и стирола бутиллитием и на состав образующихся сополимеров.

2. Диоксан и метилаль оказывают такое же влияние, как и диэтиловый эфир. При эквимолекулярной смеси мономеров и концентрации эфиров 1—3 моль/л содержание звеньев стирола в сополимере составляет 30—32%.

3. В среде ТГФ и МЭЭГ полимеризация протекает в 5—6 раз быстрее, чем в среде вышеупомянутых эфиров, а активность стирола практически достигает активности дивинила. Содержание звеньев стирола в сополимере увеличивается до 48%.

4. Константы сополимеризации дивинила и стирола в присутствии ТГФ составляют  $\alpha = 0,744$ ,  $\beta = 1,030$ .

5. Дано объяснение влиянию эфиров на протекание реакции сополимеризации.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Коротков, С. П. Миценгендлер, К. М. Алев, Высокомолек. соед., 2, 1811, 1960.
  2. А. А. Коротков, Н. Чеснокова, Высокомолек. соед., 2, 365, 1960.
  3. D. J. Kelley. J. Amer. Chem. Soc., 81, 1597, 1959.
  4. S. Murahashi. J. Chem. and Chem. Industr., 12, 82, 1959.
  5. А. А. Коротков, Г. А. Ракова, Высокомолек. соед., 3, 1482, 1961.
- 

## EFFECT OF ETHER SPECIES UPON THE COPOLYMERIZATION OF STYRENE AND DIVINYL BY BUTYLLITHIUM

*S. P. Mitsengendler, K. M. Aleev, L. L. Dantsig,  
A. A. Korotkov*

### Summary

The effect of various ethers in high concentrations upon the kinetics of divinyl and styrene copolymerization by butyllithium and upon the composition of the resultant copolymers has been investigated. Dioxane and methylal exert the same effect as diethyl ether. On copolymerization of equimolecular amounts of monomers to the degree of 30% the styrene unit content is 30—32% (instead of 13% in the absence of ether). Therefore the monomer reactivity ratios for the system styrene — divinyl ( $\alpha = 0.11$ ,  $\beta = 1.74$ ) obtained in the presence of diethyl ether can be utilized also on replacing the ether by dioxane or methylal. The copolymers obtained in the presence of tetrahydrofuran (THF) and the dimethyl ether of ethyleneglycol (MEEG) have similar styrene unit contents (~48%). The monomer reactivity ratios in the presence of THF are  $\alpha = 0.774$ ,  $\beta = 1.030$  and may be utilized when THF is replaced by MEEG. The polymerization rate in the presence of THF and MEEG is 5—6 fold that in the presence of the other ethers and about 100 fold that in the absence of ether. The stronger effect of THF and MEEG than methylal and dioxane is explained by the ability of the former to give more stable complexes with lithium and as a result to form a more polar C — Li bond.

---