

**ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИЕНОВ
С 2,4-ДИМЕТИЛСТИРОЛОМ ПОД ВЛИЯНИЕМ ЛИТИЙ-
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В УГЛЕВОДОРОДНЫХ СРЕДАХ**

**С. И. Бейлин, Е. Л. Воллерштейн, М. П. Тетерина,
М. Н. Шварц, Б. А. Долгоплоск**

Известно [1—3], что при сополимеризации диенов со стиролом в углеводородных средах под влиянием литийорганических соединений сначала в основном полимеризуется диен, и только после его исчерпания начинает полимеризоваться стирол с образованием блок-сополимеров. Однако в состав диеновой части цепи входит некоторое количество стирола в соответствии с константами сополимеризации указанных мономеров.

В настоящей работе изучены закономерности сополимеризации диенов с 2,4-диметилстиролом (ДМС).

Экспериментальная часть

Бутадиен (концентрация 99,7%) сушили свежепрокаленной Al_2O_3 и перед полимеризацией дважды переконденсировали в вакууме. Изопрен (концентрация 99,8%) отмывали щелочью, сушили последовательно CaCl_2 , Al_2O_3 и CaH_2 . Перед полимеризацией изопрен переконденсировали в реакционный объем с форполимером, полученного на $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ (БЛ). 2,4-Диметилстирол (концентрация 99,9%) сушили свежепрокаленными цеолитами и перед полимеризацией разгоняли над KOH непосредственно в реакционную емкость. Анализ всех указанных мономеров осуществляли хроматографически.

Аценафтилен очищали четырехкратной возгонкой в вакууме с последующей перекристаллизацией из бензола; т. пл. 92°.

Растворители очищали по методике, принятой при работе с металлоорганическими инициаторами [4]. Перед применением растворители досушивали БЛ и переконденсировали в вакууме в реакционный объем.

κ -БЛ синтезировали по методу [5], содержание его в растворе определяли методом двойного титрования [6].

Таблица 1

Частоты аналитических полос поглощения и их коэффициенты
экстинкции для поли-ДМС и полибутадиенов

v , cm^{-1}	поли-ДМС	$\epsilon_{\text{макс}}$, $\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$		
		полибутадиен		
		1,2-	1,4-транс	1,4-цис
820	95,83	5,47	1,63	2,50
910	0,59	144,6	1,38	3,86
967	11,90	15,67	124,9	7,31
740	7,14	3,90	0,56	32,67

Кинетику сополимеризации изучали дилатометрически. Все операции по загрузке дилатометра проводили в условиях, исключающих попадание влаги и воздуха. По достижении необходимой глубины полимеризации дилатометр помещали в жидкий азот, затем вскрывали и раствор полимера выливали в метанол.

Определение состава сополимера проводили на приборе СФ-4. Предварительно был снят спектр поли-ДМС в области от 250 до 290 мкм и построен градуировочный график для растворов поли-ДМС в хлороформе по характерным полосам поглощения $\lambda=269$ и 277,8 мкм . В области указанных длин волн полидиены прозрачны. Описанную методику проверяли на искусственных смесях гомополимеров.

Методом ИК-спектроскопии определяли микроструктуру бутадиеновой части цепи, а также в ряде случаев состав сополимера. Для этой цели предварительно были сняты ИК-спектры поли-ДМС, 1,2-полибутадиена, 1,4-цис- и транс-полибутадиена в сероуглероде при концентрации раствора 0,1 $\text{моль}/\text{л}$. В табл. 1 приведены частоты

аналитических полос поглощения и коэффициенты экстинкции поли-ДМС и полибутадиена.

Данные по составу сополимеров ДМС с бутадиеном, полученные методами ИК- и УФ-спектроскопии, находятся в хорошем соответствии.

Обсуждение результатов

Следует отметить, что в координационно-ионных процессах, к которым относится полимеризация, инициируемая БЛ, константы сополимеризации имеют условный характер и их значения в сильной степени зависят от среды и условий сополимеризации. В табл. 2 приведены константы сополимеризации ДМС с бутадиеном в гексане и с изопреном в гексане и толуоле в сопоставлении с константами сополимеризации указанных диенов со стиролом, полученными другими авторами.

Таблица 2
Константы сополимеризации ДМС и стирола с бутадиеном и изопреном

Мономеры		Растворитель	Содержание ДМС		r_1	r_2	Литература
M_1	M_2		в смеси мономеров	в полимере			
Бутадиен	ДМС	Гексан	90	22,6	16,65	0,06	[7]
			75	16,8			
			60	7,6			
			50	5,6			
Бутадиен Изопрен	Стирол ДМС	Гексан	80	26	7	0,09	[7]
			70	17,7			
			60	14,4			
			50	9,3			
Изопрен	ДМС	Толуол	80	32	9,1	0,09	[8]
			70	18			
			50	10,8			
Изопрен	Стирол	Толуол			9,5	0,25	[8]

При сополимеризации диенов с ДМС константы сополимеризации близки к константам для соответствующих пар мономеров диен — стирол. Содержание ДМС в сополимере для пары ДМС — изопрен возрастает, и константы сополимеризации сближаются по сравнению с парой ДМС — бутадиен.

На рисунке приведены зависимости начальной скорости полимеризации от соотношения мономеров в смеси. Из характера зависимостей на

Таблица 3
Микроструктура полученных сополимеров ДМС с бутадиеном

в смеси мономеров	Содержание ДМС, %		Содержание звеньев, %		
	в сополимере по данным спектров		1,4-цис	1,4-транс	1,2-
	ИК	УФ			
94	43	45	36,5	54,3	9,2
97,2	81	80	47	46	7
0	--	--	46	45	9

рисунке следует, что добавление к ДМС небольших количеств ($\sim 1\%$) значительно более активного мономера (диена) приводит к резкому ингибированию процесса полимеризации. В этом случае кинетика процесса определяется в основном содержанием диена в смеси, а ДМС играет пре-

имущественно роль растворителя, что связано с очень большой скоростью присоединения бутадиена к диметилстирольному активному центру и значительно меньшей скоростью присоединения ДМС к бутадиеновому активному центру. Для пары мономеров стирол — бутадиен соотношение скоростей указанных актов равно ~ 2000 [9].

По мере увеличения количества диена в смеси мономеров скорость полимеризации возрастает. При добавлении малых количеств ДМС к диенам наблюдается некоторое увеличение скорости полимеризации. Это связано, по-видимому, с возрастанием скорости инициирования, так же как и для пары бутадиен — стирол, где взаимодействие БЛ с мономером осуществляется преимущественно через стадию стириллития [10].

Ниже приведены данные о влиянии растворителя на микроструктуру полибутадиена, полученного в различных растворителях.

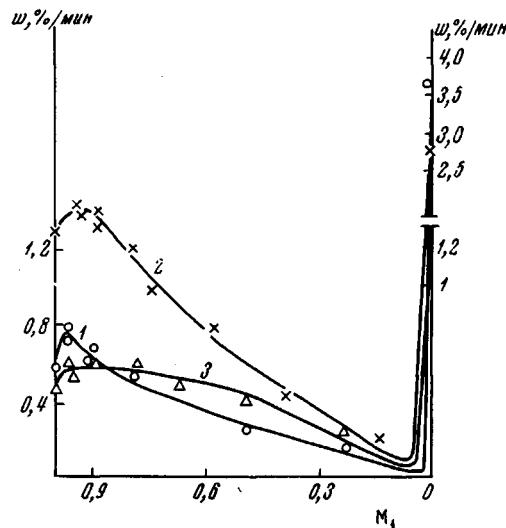
Растворитель	гексан	бензол	толуол	тристетрагидрофуран
Содержание звеньев, %				
1,4-цик	45,5	45,5	45,0	46,5
1,4-транс	47,0	43,5	43,5	41,5
1,2-	7,5	11,0	11,5	12,0

В среде ароматических растворителей наблюдается некоторое увеличение содержания 1,2-звеньев, что, по-видимому, связано с сольватирующей способностью этих растворителей, играющих роль слабых электрondonоров. Аналогичные эффекты наблюдали ранее и другие авторы [11].

Представлялось интересным выяснить влияние стирильного аниона на структуру следующего за ним бутадиенового звена. С этой целью был синтезирован статистический сополимер, содержащий от 45 до 80% звеньев ДМС. Состав смеси мономеров для синтеза такого сополимера задавали исходя из констант сополимеризации.

Согласно приведенным в табл. 3 данным, структура бутадиеновой части цепи мало отличается от структуры гомополимера. Следовательно, структура бутадиенового звена не зависит от природы предпоследнего звена.

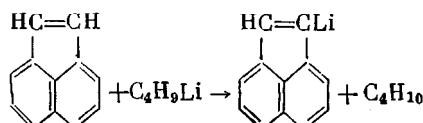
Нами была также исследована возможность сополимеризации бутадиена с аценафтиленом. Оказалось, что небольшие количества аценафтилена (1 моль/моль БЛ) вызывает полное ингибирование процесса полимеризации. Было выяснено, что ингибирование обусловлено протеканием процесса металлизации аценафтилена. При изучении реакции взаимодействия БЛ с аценафтиленом в толуоле при 30° было установлено, что через 1 час выделяется 20% бутана от теоретического количества. Спектроскопическое исследование продукта карбонизации металлизированного соединения аценафтилена дает основание пола-



Зависимость начальной скорости полимеризации (w) от соотношения мономеров в смеси. M_1 — мольная доля диена в смеси мономеров
[БЛ] = $0,5 \cdot 10^{-2}$, $[M_1 + M_2] = 0,1$ моль/л:

- 1 — бутадиен + ДМС; растворитель — гексан, 40°;
2 — изопрен + ДМС; растворитель — толуол, 30°;
3 — изопрен + ДМС, растворитель — гексан, 30°

тать, что Li замещает водород непосредственно у двойной связи:



Выводы

1. Исследована зависимость начальных скоростей сополимеризации бутадиена и изопрена с 2,4-диметилстирилом в углеводородных растворителях в широком интервале соотношений мономеров. Определены константы сополимеризации для указанных мономеров.

2. Показано, что стирильный анион не оказывает влияния на структуру следующего за ним бутадиенового звена.

3. Показано, что ингибирующее действие небольших добавок аценафтилена на процесс полимеризации бутадиена связано с металлированием аценафтилена бутиллитием.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
6 VIII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Коротков, Н. Н. Чеснокова, Высокомолек. соед., **2**, 365, 1960.
2. А. А. Коротков, Г. В. Ракова, Высокомолек. соед., **3**, 1482, 1961.
3. D. I. Kelley, A. V. Tobolsky, J. Amer. Chem. Soc., **81**, 1597, 1959.
4. А. А. Коротков, Л. А. Шибаев, Л. М. Пырков, В. Г. Алдошин, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., **1**, 443, 1959.
5. H. Gilman, W. Landham, E. Moore, J. Amer. Chem. Soc., **62**, 2327, 1940.
6. H. Gilman, F. K. Cartledge, S. Y. Synn, J. Organ. Chem., **1**, 8, 1963.
7. I. Kuntz, J. Polymer Sci., **54**, 569, 1961.
8. Ю. Л. Спирин, Д. К. Поляков, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., **2**, 1082, 1960.
9. M. Morton, F. R. Ellis, J. Polymer Sci., **61**, 25, 1962.
10. А. Х. Багдасарьян, В. М. Фролов, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, **174**, 587, 1967.
11. H. L. Hsih, J. Polymer Sci., **A3**, 153, 1965.

УДК 66.095.26

ИССЛЕДОВАНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ РАДИАЦИОННОЙ ТВЕРДОФАЗНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ

В. Г. Нехорошев, А. П. Шейнкер, А. Д. Абкин

В последние годы внимание многих исследователей привлекает изучение твердофазной полимеризации ряда мономеров в бинарных системах. Особенно интересные эффекты были обнаружены в системах, образующих эвтектику: высокая скорость полимеризации и образование полимера иного молекулярного веса по сравнению с полимеризацией мономера без добавки. Представляло интерес исследовать полимеризацию мономера в системе, вторым компонентом которой является вода. Известно из отдельных работ, что присутствие кристаллов льда способно значительно влиять на скорость некоторых химических реакций в твердом состоянии [1—4].

В данной работе изучены закономерности радиационной полимеризации акриламида в присутствии воды в твердом состоянии.