

УДК 541.64:547(538.141+315.2+672)

ВЛИЯНИЕ АНТРАЦЕНА НА ЛИТИЙИНИЦИИРОВАННУЮ
ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ ИЗОПРЕНА И СТИРОЛА

Д. К. Поляков, А. Р. Гантмажер, С. С. Медведев

Хорошо известно, что антрацен и его производные являются ингибиторами радикальной полимеризации винильных мономеров. Опубликован ряд работ, посвященных изучению ингибирующего действия антрацена на полимеризацию стирола [1—3], метилметакрилата [4, 5], метилакрилата [6], винилацетата [7] и винилхлорида [8]. Однако более стабильные полимерные радикалы, образующиеся в результате присоединения антрацена к растущей цепи, не теряют способности к дальнейшему присоединению молекул мономера, и в ряде случаев возможно получение сополимеров на основе антрацена. Такие сополимеры получены для 1,3-бутадиена [9, 10], стирола [4, 11] и *n*-хлорстирола [2], однако содержание антрацена в них не превышало 10—12%.

Высокое ингибирующее действие антрацена отмечалось при натрийиницированной полимеризации бутадиена в углеводородной среде [12]. Еще более резкое снижение скорости натрийиницированной полимеризации наблюдается в полярных средах [13, 14]. Так, при полимеризации стирола в тетрагидрофуране при 20° скорость снижается в 10³ раз при соотношении стирол:антрацен = 30 и в 10⁵ раз при уменьшении этого соотношения до 6. Ингибирующее действие антрацена на полимеризацию бутадиена, мономера менее активного в анионных процессах, чем стирол, выражено очень резко, и полимеризация практически останавливается уже при отношении бутадиен:антрацен = 30 [13]. Однако, в отличие от радикальной полимеризации, проведение процесса по анионному механизму в присутствии антрацена не приводит к заметному уменьшению молекулярных весов, которые определяются соотношением молекулярный вес $M = M/c$ (M — количество мономера, г, c — число молей инициатора) [13].

Необходимо подчеркнуть, что всевозрастающий интерес к полимерационным процессам с участием антрацена (а также его винильных производных) связан с возможностью повышения термостойкости полимеров. Однако опубликованные данные по термостойкости сополимеров противоречивы, так как измерения проведены, по-видимому, на низкомолекулярных образцах с небольшим содержанием антрацена [2]. Введение же небольших добавок антрацена и дигидроантрацена в готовые полимеры оказывает несомненно стабилизирующее действие. Так, понижалась термодеструкция поли-*α*-метилстирола и его сополимеров в присутствии небольших добавок антрацена [14], а также термодеструкция полиалканов в присутствии 9,10-дигидроантрацена [15].

Антрацен применяется также для синтеза люминесцирующих пластиков [10, 15—17]. Отметим, что методы радикальной полимеризации, которые обычно используются для введения люминесцирующей компоненты в полимерную цепь, позволяют получать относительно невысокий ее процент даже при использовании специально подобранных для этой цели соединений (например 2-винил-9,10-дифенилантрацена) [17].

В задачу данной работы входило изучение влияния антрацена на процесс полимеризации стирола и изопрена в углеводородной среде под действием литийорганических катализаторов и выявление возможности получения сополимеров этих мономеров с антраценом в указанных условиях.

Экспериментальная часть

Антрацен применяли марки «сцинтилляционный». Для введения антрацена в полимеризующуюся систему его рассыпали по предварительно взвешенным стеклянным ампулам со шлифами, вакуумировали до 10⁻³ мм и ампулы отпаивали от шлифов, затем определяли по разности навеску антрацена. В дальнейшем эту навеску уточняли

по спектрофотометрическим измерениям раствора антрацена в толуоле ($357,5 \text{ мкм}$ $\lg \epsilon = 3,92$), предполагая, что коэффициент экстинкции ϵ не изменяется в широком интервале концентраций (от $5 \cdot 10^{-2}$ до $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$).

Стирол после предварительной очистки, сушки гидридом кальция и разгонки на вакуумной ректификационной колонке обрабатывали этиллитием, и незаполимеризованную часть собирали в градуированные ампулы с тонкостенными стеклянными перегородками. В отдельных опытах, в которых предполагалось совместное использование для реакции стирола и антрацена, при очистке стирола этиллитием в реакционную массу добавляли антрацен. Это позволяло получить очищенный стирол практически без потерь, но с небольшим количеством антрацена, которое колебалось в зависимости от условий очистки, переконденсации и т. д., но всегда могло быть оценено при дальнейшем использовании.

Изопрен обрабатывали так же, как стирол. Антрацен в этом случае не применяли, так как потери мономера при очистке невелики.

Толуол марки «специтализационный» сушили гидридом кальция, вакуумировали, дегазировали и обрабатывали этиллитием. Хранили с растворенным этиллитием на вакуумной дозировочной установке.

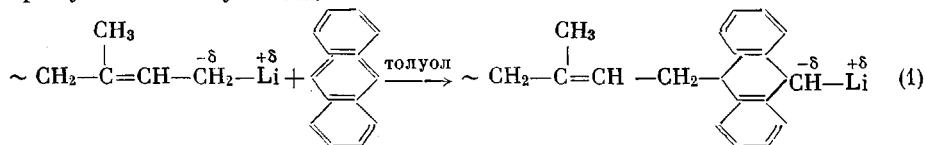
Спектрофотометрические измерения проводили на спектрофотометре СФ-4 с использованием кварцевых кювет с толщиной поглощающего слоя от $0,2 \text{ мм}$ до 5 см в зависимости от применяемых условий. Кюветы имели специальные переходы, позволяющие припаивать их к установке.

Кинетические измерения проводили при помощи дилатометрической методики.

Результаты и их обсуждение

Влияние антрацена на полимеризацию изопрена. При проведении полимеризации изопрена в толуоле и циклогексане под действием этиллития при 25° было показано, что введение добавок антрацена (после завершения периода инициирования) не приводит к сколько-нибудь заметному снижению наблюдаемой скорости (рис. 1). После введения антрацена в полимеризующуюся систему появляется желтая постепенно усиливающаяся окраска, и к концу полимеризации раствор приобретает интенсивный оранжевый цвет. Наибольший рост оптической плотности при 420 мкм наблюдается после 4–5 час., т. е. когда мономер исчерпан на 90–95 %.

Присоединение антрацена к «живущему» полимеру происходит, по-видимому, в наиболее реакционных 9,10-положениях, по мезо-связям, причем образуется металлоорганическое производное 9,10-дигидроантрацена, которому соответствует $\lambda_{\max} = 420 \text{ мкм}$



Анализ изменения электронного спектра во времени при проведении реакции между полизопрениллитием и антраценом в растворе толуола показывает, что возрастание максимума при 420 мкм сопровождается расходованием свободного антрацена (рис. 2). Было найдено также, что проведение реакции до значительной глубины приводит в дальнейшем к уменьшению максимума 420 мкм , хотя расходование свободного антрацена продолжается. Таким образом, зависимость пиковой интенсивности при $\lambda = 420 \text{ мкм}$ от времени при больших степенях конверсии полизопрениллития носит экстремальный характер вследствие протекания побочных

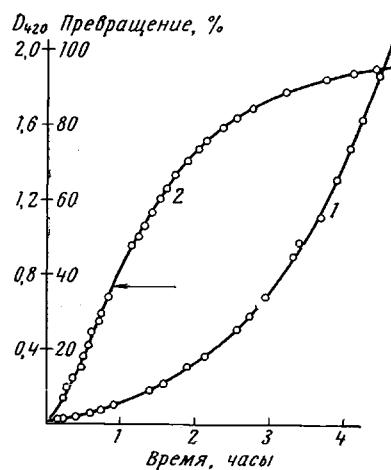


Рис. 1. Спектрофотометрические (антрацен введен в начале опыта) (1) и дилатометрические измерения (момент введения антрацена отмечен стрелкой) (2) полимеризации изопрена под действием этиллития в толуоле с добавками антрацена при 25° ; $[\text{LiR}] = 0,013$ (1), $0,0069$ (2); [антрацен] = $7,2 \cdot 10^{-3}$ (1), $40 \cdot 10^{-3}$ (2); [изопрен] = $1,0$ (1) и $1,3 \text{ моль/л}$ (2)

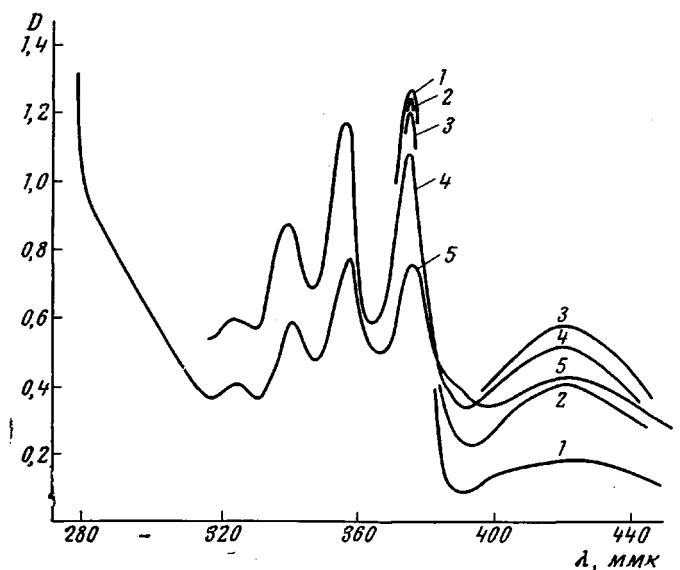


Рис. 2. Изменение спектра системы полиизопрениллитий — антрацен — толуол при 20° за 30 мин. (1), 4,5 (2) и 24 часа (3), 2 (4) и 5 суток (5); $[LiR] = 7,2 \cdot 10^{-3}$; [антрацен] = $7,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

реакций. При этом вместо исчезающих полос поглощения свободного антрацена ($\lambda_{\text{макс}} = 309,4; 324,6; 340,6; 357,5$ и $376,5 \text{ мкм}$ в растворе толуола) появляются новые, менее интенсивные, сдвинутые в длинноволновую сторону ($\lambda_{\text{макс}} = 318; 333; 350; 368$ и 387 мкм ; растворитель — толуол) и при- надлежащие, очевидно, замещенному антрацену (ср. рис. 2 и 3).

Вследствие обнаруженных особенностей процесса, изучение элементарных реакций присоединения антрацена к литийполиизопрену в толуоле возможно, по-видимому, только в начальной стадии процесса, когда доля побочных реакций невелика.

Следует отметить, что гомополимеризация антрацена имеет место,

видимо, только при температурах, превышающих 200° [18], а присоединение этиллития к антрацену в толуоле при комнатной температуре идет крайне медленно и останавливается на очень небольших степенях превращения (по данным спектрофотометрического контроля). Гомополимеризация изопрена в углеводородной среде под действием этиллития изучена довольно хорошо. Представлялось интересным оценить скорости перекрестных реакций живущего полимера и антрацена, а также живущего полимера, оканчивающегося антраценовым звеном, и изопрена при различных соотношениях концентраций компонентов.

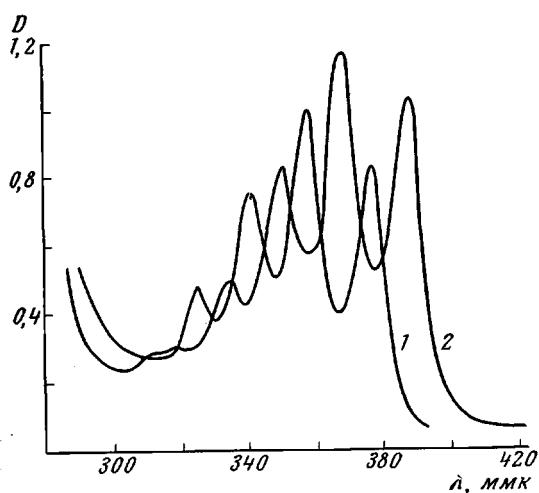


Рис. 3. Спектр раствора антрацена в толуоле (1) и раствора полиизопрена, полученного под действием этиллития с добавками антрацена (2).

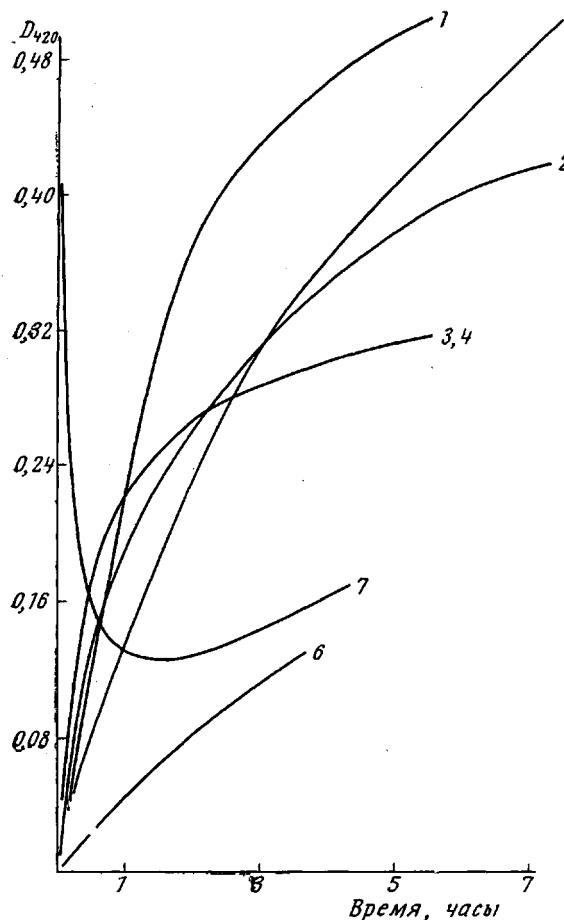


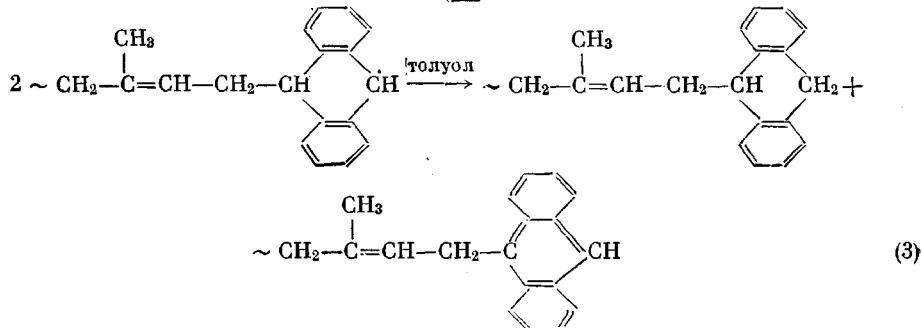
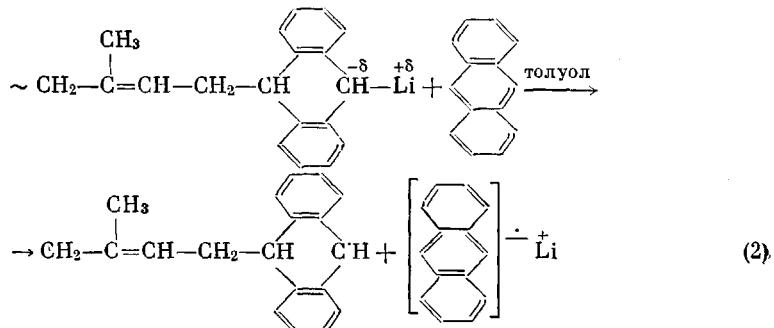
Рис. 4. Спектрофотометрическое измерение кинетики взаимодействия между полиизопрениллитием и антраценом в толуоле, температура комнатная. $[LiR] \cdot 10^{-3} = 8,8$ (1), $7,2$ (2), $7,8$ (3), $8,4$ (4), $7,8$ (5) и $6,8$ моль/л (6); [антрацен] $\cdot 10^{-3} = 7,2$ (1), $7,3$ (2), $6,5$ (3), $2,0$ (4), $0,49$ (5) и $0,015$ моль/л (6); толщина кюветы $0,20$ (1), $0,34$ (2), $1,00$ (3), $1,08$ (4), $5,00$ (5) и $50,0$ мм (6); $w = 4,4$ (1), $21,5$ (2), $23,0$ (3), $20,0$ (4), $12,8$ (5) и $11,6$ л/мин·моль·см (6); 7 — то же, что (1) с изопреном в системе несвязанного изопрена

На рис. 4 показаны кинетические кривые, полученные путем измерения оптической плотности на длине волнны 420 мк при взаимодействии полиизопрениллития с антраценом. В этих условиях, в отличие от случая, когда в системе имеется свободный изопрен (рис. 1), реакция протекает без индукционного периода и наибольшая скорость w наблюдается в начальный период. Кроме того, как показывает анализ кинетических кривых, довольно быстрое уменьшение скорости реакции наблюдается в период, когда компоненты еще далеко не исчерпаны. Расчет констант скорости в этом случае затруднителен, так как не известен коэффициент экстинкции образующегося продукта, а, кроме того, как показали специально проведенные эксперименты, его значение, по-видимому, изменяется в ходе реакции. Скорости, рассчитанные по начальным участкам кинетических кривых, приведены в подписи к рис. 4. (Скорость рассчитана по отношению $w = \Delta D_{420} / \Delta t \cdot \delta[A]$, где $\Delta D_{420} / \Delta t$ — приращение оптической плотности)

ности на длине волны 420 мкм, δ — толщина кюветы, см, [A] — концентрация антрацена, моль/л. Для кривой 1 дана загруженная концентрация антрацена, действующая концентрация соответствовала растворимости антрацена при данной температуре —0,04 моль/л). Видно, что скорость реакции пропорциональна концентрации антрацена в интервале $\sim 10^{-2} - 10^{-3}$ моль/л и несколько отклоняется от пропорциональности ниже и выше этой области. Возможные причины таких отклонений будут обсуждены ниже.

Согласно данным [19, 20], в полярных средах имеют место реакции перехода электронов от карбанионов живущих полимеров к многоядерным ароматическим соединениям, в частности к антрацену. В результате такого перехода образуется полимерный радикал и анион-радикал ароматического соединения. Вероятно, аналогичные реакции имеют место и в неполярных средах. Для проверки этого предположения было проведено сопоставление кинетики взаимодействия полизопрениллита и антрацена с ЭПР-спектрами этой системы. Было показано, что сигнал ЭПР, полностью отсутствующий в начале реакции, появляется после 3–4 час. взаимодействия компонент и усиливается при дальнейшем проведении процесса *.

Полимерные радикалы, образующиеся в результате отрыва электрона от литийантраценильного конца цепи молекулой антрацена, исчезают по реакции диспропорционирования. Следовательно, реакция (1), по-видимому, сопровождается следующими побочными процессами:



Приведенные реакции (1) и (2) между полизопрениллитом и антраценом ответственны за отмечавшуюся экстремальную зависимость оптической плотности на длине волны 420 мкм от времени (D_{420} сначала возрастает, потом уменьшается, по-видимому, в результате реакции (2), рис. 2). Дальнейшим подтверждением предложенного механизма является отсутствие каких-либо изменений молекулярного веса и молекулярно-весового распределения (МВР) литийполизопрена до и после его реакции с антраценом [21].

* Авторы выражают благодарность И. Г. Ахледиани, который проводил измерения спектров ЭПР.

Изучена также кинетика взаимодействия полизопрениллития и антрацена в толуоле с промежуточным отбором и анализом проб раствора в ходе реакции. Пробы отбирали в тонкостенные стеклянные ампулы, которые затем отпаивали от кюветы и дезактивировали небольшим количеством спирта. Полимер в каждой пробе многократно (6–7 раз) переосаждали из тетрагидрофурана для удаления остатков напрореагировавшего антрацена и толуола (контроль спектрофотометрический). Из каждой пробы приготавливали 3–5 растворов различной концентрации (растворитель тетрагидрофуран). Съемку спектра производили в области 200–400 мк.

Раскрытие связей в мезо-положениях антраценового ядра ведет к уничтожению антраценовой структуры, исчезновению флуоресценции в видимой области и длинноволновых полос спектра (300–400 мк). Поэтому, если антрацен присоединяется к полизопрениллитию, в полимере при отсутствии побочных реакций должны быть только 9,10-дигидроантраценовые звенья, имеющие относительно слабое поглощение в коротковолновой области спектра (λ_{\max} 252 мк, $\lg \epsilon = 3,33$; 264 мк, $\lg \epsilon = 3,10$; 271 мк, $\lg \epsilon = 3,09$ [22]). При наличии в полимере хотя бы очень небольшой доли звеньев замещенного антрацена определение 9,10-дигидроантраценовых звеньев осложнено вследствие исключительно высокой интенсивности поглощения антраценовых ядер в этой области спектра (например, 9-метилантрацен имеет $\lambda_{\max} = 250$ мк и $\lg \epsilon = 5,18$ [24]). В этом случае концентрацию звеньев замещенного антрацена можно определять в области 300–400 мк, а концентрацию дигидроантраценовых звеньев оценивать по разности оптических плотностей в области 230–275 мк ($\lambda_{\max} = 234$ и 271 мк).

Результаты определения концевых групп обоих видов, получающихся в ходе реакции между полизопрениллитием и антраценом, приведены в таблице. На рис. 5 показано, как меняется спектр дезактивированного полимера (растворитель тетрагидрофуран), пробы которого отобраны по ходу реакции. Видно, что в начальный период реакции в спектре полимера представлены максимумы 234, 252 и 271 мк, характерные для 9,10-дигидроантрацена, образующегося в результате дезактивации продуктов реакции (1). В пробах полимера, отобранного через более длительные промежутки времени, появляется очень интенсивная полоса поглощения с $\lambda_{\max} = 256$ мк, характерная для антраценовых звеньев, получающихся в результате реакции (2) и (3) и вследствие высокого значения E , определяющая характер полученного спектра.

В таблице даны результаты расчетов концентраций концевых групп обоих видов. Как видно из таблицы, при большом времени выдержки (почти 2 недели) сумма концентраций концевых групп обоих видов приближается к начальной концентрации живущих концов ($9,64 \cdot 10^{-3}$ моль/л), т. е. в системе не остается непрореагировавшего живущего полимера. Была проведена оценка коэффициента экстинкции соединения, возникающего

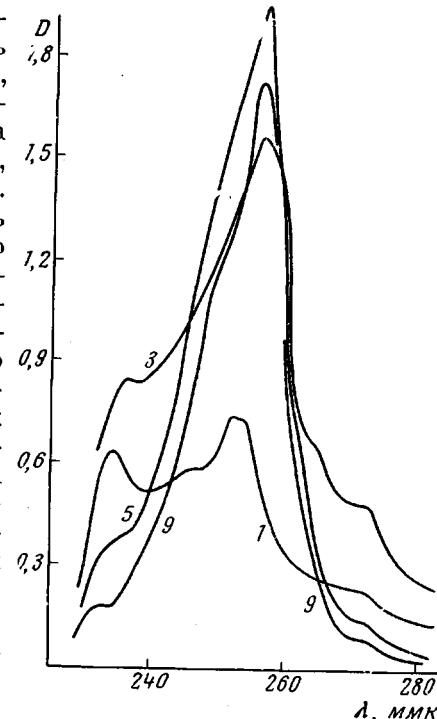


Рис. 5. Изменение спектра дезактивированного полимера, отобранного в ходе реакции между полизопрениллитием и антраценом в толуоле, температура комнатная. Номера кривых соответствуют номерам проб в таблице

по реакции (1) и имеющего $\lambda_{\text{макс}} = 420 \text{ мкм}$, по значению оптической плотности в момент дезактивации и концентрации 9,10-дигидроантраценовых звеньев, получающихся при анализе дезактивированного полимера (за вычетом количества, получающегося по реакции (3)). Как видно из таблицы, коэффициент экстинкции не постоянен (сначала повышается, достигает максимума и затем снижается). Его значение ниже, чем величина E близкого по строению полизопренил-1,4-дифениллития в среде ароматического растворителя ($\lambda_{\text{макс}} = 425 \text{ мкм}$, $E = 16\,000$). Изменение значения E металлоорганического соединения в ходе реакции является несколько

Кинетика взаимодействия полизопрениллития и антрацена в толуоле
(Спектрофотометрический контроль концентраций концевых групп)

Проба, №	Время отбора пробы, сутки	D в момент дезактивации пробы	$n_1 \cdot 10^3$, моль/л *	$n_2 \cdot 10^3$, моль/л	$N \cdot 10^3$, моль/л **	ε продукта реакции (1)
1	0,9327	0,55	1,04	—	1,04	5300
2	0,111	1,235	1,83	0,036	1,866	6860
3	0,25	1,815	2,39	0,063	2,45	7790
4	0,60	2,13	3,18	0,22	3,40	7160
5	1,60	2,55	3,99	0,49	4,48	7280
6	2,60	2,50	5,33	1,02	5,35	5780
7	3,50	2,45	6,73	1,54	8,27	4720
8	7,08	1,645	6,90	1,70	8,60	3170
9	13,1	1,145	7,5	2,07	9,57	2660

* Концентрация дигидроантраценовых (n_1) и антраценовых (n_2) концевых групп приведена к концентрации живущего полимера 179 г/л (по полимеру) или $9,64 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ (по активным концам).

** N — сумма концентраций концевых групп обоих видов.

неожиданным. Возможно, что оно обусловлено наличием комплексообразования между продуктом реакции (1) и полизопрениллитием или полизопрениллитием и получающимися ион-радикалами антрацена. Косвенным подтверждением этого предположения может служить тот факт, что при определенном соотношении исходных веществ (например, $[\text{LiR}] = 7,9 \cdot 10^{-3}$, [антрацен] = $4,9 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$) можно получить раствор, имеющий яркий фиолетовый цвет, в котором наряду с максимумом $420\text{--}430 \text{ мкм}$ имеется интенсивный дополнительный (540 мкм). Аналогичные результаты получаются при растворении суспензии литийантрацена в толуоле путем прибавления полизопрениллития. При некотором соотношении этих компонентов можно получить совершенно гомогенный раствор, имеющий фиолетовый цвет (суспензия литийантрацена была синтезирована при длительном встряхивании антрацена и кусочков металлического лития в толуоле; непрореагировавший антрацен удален многократной промывкой толуолом).

Отмечавшееся отклонение от первого порядка по антрацену реакции между полизопрениллитием и антраценом, вероятно, обусловлено как протеканием побочных реакций (2) и (3), так и образованием указанных выше комплексов. Таким образом, вследствие непостоянства коэффициента экстинкции спектрофотометрический контроль числа активных центров, оканчивающихся антраценовым звеном, при кинетических измерениях является сложным.

Полизопрениллитий, имеющий на конце антраценовое звено, может с достаточной скоростью присоединить изопрен. Как показано на рис. 4, кривая 7, если сначала на некоторую глубину провести реакцию между полизопрениллитием и антраценом (1 : 1), а затем ввести изопрен, оптическая плотность на длине волны 420 мкм начинает резко уменьшаться,

а затем в силу того, что в системе не израсходован антрацен, снова повышается. Последовательным введением нескольких порций изопрена можно добиться полного израсходования антрацена. Аналогичные результаты можно получить, если осуществить медленную подачу изопрена из газовой фазы (например, через тонкий капилляр). В спектре полученного полимера четко заметны максимумы, характерные для 9,10-дигидропроизводного антрацена.

Влияние антрацена на полимеризацию стирола. В отличие от изопрена, полимеризация стирола под действием литийорганических катализаторов в углеводородной среде резко замедляется добавками антрацена. Так, при введении небольших добавок ($3,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л) антрацена в раствор полимеризующегося под действием этиллития стирола ($[LiR] = 5,6 \cdot 10^{-3}$, [стирол] = 1,2 моль/л) наблюдается уменьшение скорости в 3 раза (рис. 6). Оранжевый цвет раствора, характерный для живущего полистирола, быстро переходит в красный. Спектрофотометрический контроль оптической плотности на длине волны 420 мкм показывает, что при одинаковой концентрации литийорганического соединения присоединение антрацена идет значительно быстрее к литийполистиролу, чем к литийполиизопрену. Точная оценка скорости присоединения затруднена, как вследствие некоторого перекрывания полос поглощения живущего полистирола ($\lambda_{\text{макс}} = 335$ мкм) и продукта, образующегося в результате присоединения к нему антрацена ($\lambda_{\text{макс}} = 420$ мкм), так и из-за очень быстрого протекания реакции. Прибавление новых порций стирола к полистириллитию, имеющему на конце антраценовое звено, не вызывает значительного уменьшения интенсивности на длине волны 420 мкм, как это имеет место в случае полизопрениллития. Это показывает, что разница в перекрестных константах роста $k_{1,2}$ и $k_{2,1}$ системы стирол – антрацен – этиллитий – толуол весьма велика ($k_{1,2} \gg k_{2,1}$), и, очевидно, возможно получение сополимеров, в которых содержание антрацена будет достаточно высоким, несмотря на относительно малую растворимость антрацена.

Были получены два образца такого сополимера с молекулярными весами 6200 и 200 000. Содержание антрацена в образцах рассчитывали по разнице концентраций мономеров (определенных спектрофотометрически) до и после полимеризации. Рассчитанное содержание антрацена (в виде 9,10-дигидроантраценовых звеньев) в обоих образцах было приблизительно одинаковым и составляло 35 мол. %. Интересно отметить, что несмотря на довольно низкую концентрацию активных центров ($[LiR] = 10^{-4}$ моль/л), имевшую место при получении образца с высоким молекулярным весом, рассчитанный молекулярный вес (200 000) практически совпал с определенным осмометрическим методом (194 000). Это показывает, что процесс близок к полимеризации по типу живущих полимеров, несмотря на то, что побочные реакции (2) и (3), о которых говорилось выше, пред-

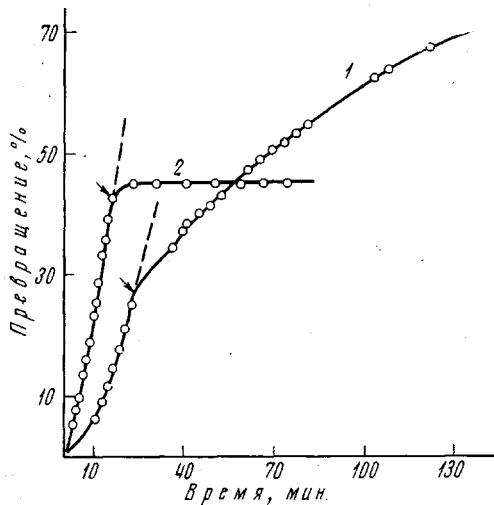


Рис. 6. Кинетические кривые полимеризации стирола под действием этиллития в толуоле с добавками антрацена при 13,5 (1) и 20° (2); $[LiR] = 5,6 \cdot 10^{-3}$ (1), $5,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л (2); [антрацен] = $3,7 \cdot 10^{-3}$ (1), $30,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л (2); [стирол] = 1,2 (1); 0,85 моль/л (2). Стрелками показан момент введения в систему антрацена

ставлены и в этом случае, так как в сополимере обнаруживаются звенья с сохраненной антраценовой структурой.

УФ-спектры обоих образцов представлены на рис. 7. Видно, что длинноволновые полосы поглощения (300–400 мк) имеют максимумы, отличные от тех, которые наблюдаются в случае изопрена. Это объясняется, по-видимому, различием типов заместителей в антраценовом ядре (1,4-изопренильное в случае изопрена и стирольное в случае стирола). О высокой чувствительности полос антрацена к типу заместителей уже сообщалось в литературе [23].

При протекании сополимеризации образующиеся при реакции (2) ион-радикалы антрацена дают начало новым реакционным цепям. В этом слу-

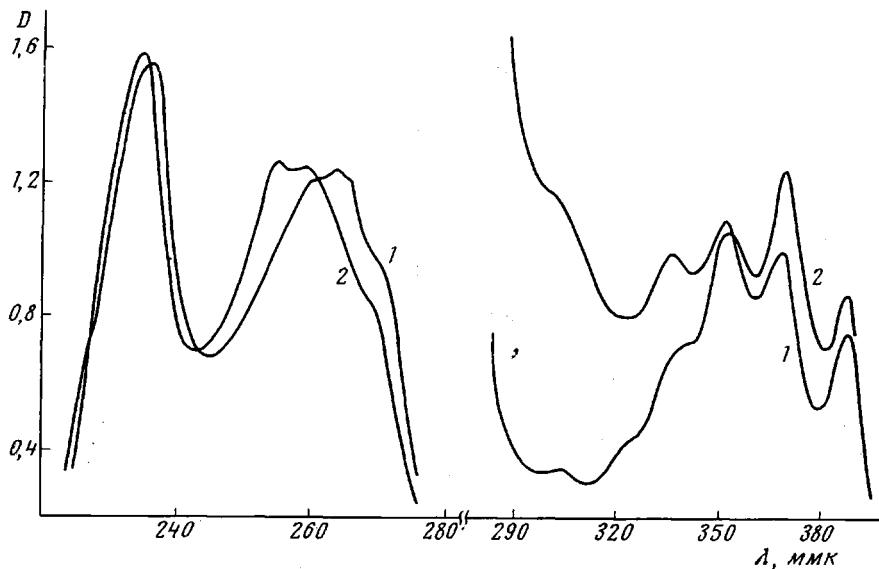


Рис. 7. УФ-спектр сополимеров стирола с антраценом молекулярного веса 6200 (1) и 200 000 (2) в тетрагидрофуране

чае реакцию (2) можно рассматривать как вырожденную передачу цепи через антрацен, своеобразие которой состоит в том, что в результате каждого такого акта передачи образуется новый активный центр, растущий уже с двух концов. Этот факт, очевидно, должен способствовать некоторому сужению МВР по сравнению с обычным типом передачи цепи. Качественно показано, что образец с молекулярным весом 200 000 имел относительно неширокое МВР.

Выводы

1. Показано, что введение добавок антрацена оказывает сильное ингибирующее действие на скорость полимеризации стирола под действием этиллития в толуоле, в то время как скорость полимеризации изопрена в аналогичных условиях остается практически неизменной.

2. При комнатной температуре в толуоле скорость присоединения антрацена к литийполистиролу значительно выше, чем к литийполиизопрену.

3. Выявлено наличие побочных реакций, сопровождающих процесс сополимеризации стирола и изопрена с антраценом; на основании полученных данных предложен механизм этих побочных процессов.

4. Показана возможность получения сополимеров стирола и антрацена с высоким (около 35 мол. %) содержанием антрацена.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Magat, R. Boneme, Compt. rend., **232**, 1657, 1951.
2. C. S. Marvel, B. D. Wilson, J. Organ. Chem., **23**, 1479, 1958.
3. Ф. Тюдёш, Т. Бережных, Б. Турчани, Высокомолек. соед., **4**, 1584, 1962.
4. Т. Я. Смирнова, Г. П. Гладышев, С. Р. Рафиков, Докл. АН СССР, **170**, 118, 1966.
5. Т. Я. Смирнова, С. Р. Рафиков, Г. П. Гладышев, Высокомолек. соед., **B10**, 562, 1968.
6. З. А. Синицына, Х. С. Багдасарьян, Ж. физ. химии, **32**, 2663, 1958.
7. З. А. Синицына, Х. С. Багдасарьян, Ж. физ. химии, **34**, 1110, 1960.
8. T. Eishun, M. Jasuhiko, Enka Biniius to Porima (Japan), **8**, 24, 1958.
9. C. S. Marvel, W. S. Anderson, J. Amer. Chem. Soc., **75**, 4600, 1953.
10. C. S. Marvel, W. S. Anderson, J. Amer. Chem. Soc., **76**, 5434, 1954.
11. Е. В. Ануфриева, М. В. Волькенштейн, М. М. Котон, Ж. физ. химии, **31**, 1532, 1957.
12. C. S. Marvel, W. J. Bailey, G. E. Inskoer, J. Polymer Sci., **1**, 275, 1946.
13. А. А. Арест-Якубович, А. Р. Гантмакер, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, **139**, 1351, 1961.
14. Япон. пат. 222288, 1964.
15. Chem. Abstrs, **66**, 19254, 1967.
16. А. С. Черкасов, К. Г. Волдайкина, Высокомолек. соед., **3**, 570, 1961.
17. А. С. Черкасов, К. Г. Волдайкина, Высокомолек. соед., **5**, 79, 1963.
18. А. А. Берлин, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 59.
19. А. А. Арест-Якубович, Высокомолек. соед., **6**, 247, 1964.
20. J. Jagur-Grodzinski, M. Szwarc, J. Amer. Chem. Soc., **91**, 7594, 1969.
21. Г. Р. Полякова, Н. А. Правикова, Высокомолек. соед., **A15**, 128, 1973.
22. G. M. Badger, M. L. Jones, R. S. Pearce, J. Chem. Soc., 1950, 1700.
23. А. С. Черкасов, Оптика и спектроскопия, **6**, 496, 1959.

EFFECT OF ANTHRACENE ON LITHIUM-INITIATED POLYMERIZATION OF ISOPRENE AND STYRENE

D. K. Polyakov, A. R. Gantmakher, | S. S. Medvedev |

Summary

It is shown with the use of kinetic and spectrophotometric measurements that anthracene, which acts as inhibitor in most radical polymerization reactions, does not inhibit the anionic-coordination polymerization of isoprene. Unlike radical processes, the copolymerization of anthracene with styrene according to the anionic-coordination mechanism can be carried out to a high conversion degree to form copolymer with high anthracene content. It is shown, as exemplified by the reaction of lithium polyisopropenyl with anthracene that the electron transfer to aromatic hydrocarbon, described earlier only for polar media, is possible also in hydrocarbon ones.