

9. J. C. Verrgi, J. Polymer Sci., 5, A-2, 1, 1967.
 10. T. G. Tox, R. Y. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 73, 1909, 1951.
 11. Л. В. Дубровина, С. А. Павлова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., 8, 1608, 1966.
 12. R. Y. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Ithaca, 1953.
 13. C. Rossi, E. Bianci, C. Spiniberti, E. Pedemonte, Preprints of Scientific Papers, Tokio-Kyoto, 1966.
 14. В. М. Меньшов, В. В. Коршак, Г. И. Тимофеева, С. А. Павлова, Высокомолек. соед., А14, 1766, 1972.
 15. W. R. Krigbaum, J. Polymer Sci., 18, 315, 1955.
 16. K. Kamide, T. Kawai, Chem. High Polymers Japan, 20, 506, 1963.
 17. K. Kamide, Makromolek. Chem., 128, 193, 1969.
 18. M. Kurata, H. Yamakawa, J. Chem. Phys., 29, 311, 1958.
 19. В. Н. Цветков, Успехи химии, 38, 1674, 1969.
 20. Г. И. Тимофеева, С. А. Павлова, С. В. Виноградова, Д. Р. Тур, Высокомолек. соед., А13, 2653, 1971.
 21. С. А. Павлова, Г. И. Тимофеева, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский, С. В. Виноградова, Н. А. Чурочкина, Высокомолек. соед., А15, 2650, 1973.
-

УДК 541.64 : 547.253.1

МЕТАЛЛИРОВАНИЕ ПОЛИАРИЛЕНАЛКИЛОВ ЛИТИЙАЛКИЛАМИ

*В. С. Глуховской, Ю. А. Литвин, Б. Н. Щавлев,
Б. П. Шаталов*

Ранее [1] было показано, что полистирол, поли- α -метилстирол и сополимеры α -метил-*n*-метилстирола с пропиленом металлируются комплексом *n*-бутиллитий — N, N, N', N'-тетраметилэтilenдиамин (ТМЭДА) с высоким выходом литийсодержащих полимеров. Металлирование литийалкилами насыщенных полимеров с заменой атома водорода на литий эффективно протекает только при наличии подвижного атома Н в молекуле полимера. К таким полимерам относятся, в частности, полиариленалкилы, содержащие в цепи бензольные кольца, разделенные метиленовыми группами.

Представляет интерес выяснить возможность литирования полибензила (ПБ) и полидифениленэтила (ПДЭ) *n*- и втор-бутиллитием в отсутствие полярных веществ. Сведений о взаимодействии полиариленалкилов с литийалкилами в литературе не имеется.

Результаты и их обсуждение

ПБ был получен поликонденсацией хлористого бензола в присутствии TiCl₄ [2], имел молекулярный вес 2300 и плавился при 85°. ПДЭ синтезирован из дифенила и 1,2-дихлорэтана по методике [3] в атмосфере аргона. Полимер с молекулярным весом 1170 имел т. пл. 82°. Молекулярные веса полимеров определяли криоскопически. Литийалкилы (*n*- и втор-бутиллитий) получены из нормального и вторичного хлористого бутила [4]; их применяли в виде 0,5—1 *n*. растворов в бензине (растворителе для полизтилена низкого давления). Металлирование ПБ и ПДЭ проводили в среде бензола в атмосфере аргона. Реакция сопровождалась выделением бутана и изменением окраски раствора от светло-розовой до темно-коричневой. По окончании реакции металлирования полимер осаждали и промывали безводным гептаном от остатков непрореагировавшего литийалкила. Содержание лития в растворе металлизированных полимеров в бензоле определяли методом двойного титрования [5]. Для подтверждения наличия лития в полимерах литийполибензил (ЛПБ) и литийполидифениленэтил (ЛПДЭ) подвергали карбонизации [5] с последующим определением кислородсодержащих групп с помощью ИК-спектров (спектрофотометр UR-10).

С целью выяснения структуры металлизированных полимеров были сняты спектры ЯМР ПБ, ПДЭ, ЛПБ, ЛПДЭ и втор-бутиллития на спектрометрах IEOL INM-4H-100 и VARIAN DA60-1L на рабочих частотах 100

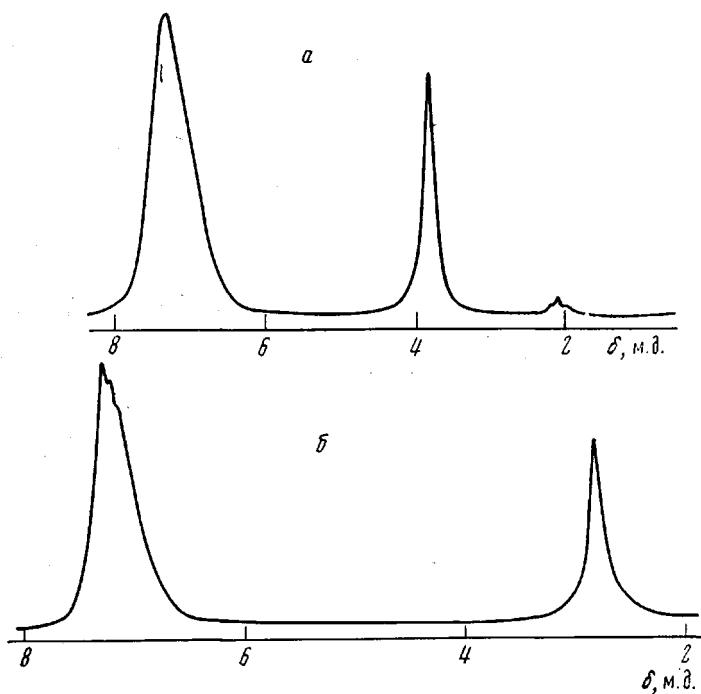


Рис. 1. ЯМР-спектры ПБ (а) и ПДЭ (б). Растворитель CCl_4 , концентрация полимеров 0,3 г./м.л.; частота 100 (а) и 60 Мгц (б)

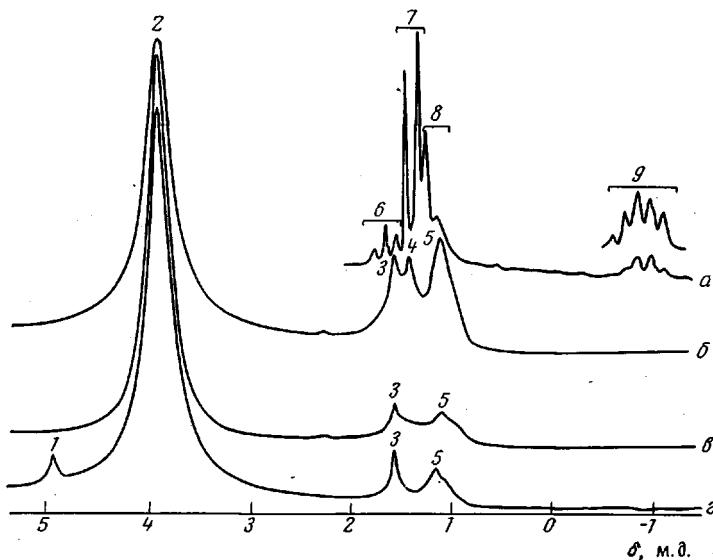


Рис. 2. ЯМР-спектры:

а — 1 н. раствора втор-бутиллития в бензоле: $\delta = 1,55$ ($-\text{CH}_2-$); 7 — 1, ξ : ($>\text{CH}-\text{CH}_3$); 8 — 1,20 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) и 9 — 1 м. д. ($>\text{CHLi}$); б — ЛПБ в бензоле; концентрация полимера 0,4 г./м.л., литий — 0,3 н.; 2 — 3,80 ($-\text{CH}_2-$); 3 — 1,55 ($-\text{CH}_2-$); 4 — 1,38 ($>\text{CHLi}$) и 5 — 1,20 м. д. (CH_2-CH_3); 6 и 2 — то же дезактивированного H_a воздухе и карбонизованного соответственно; 1 — 4,96 м. д. (кислородсодержащая группировка)

и $60 M_2C$ соответственно. В спектрах ЯМР ПБ имеются сигналы с $\delta = 7,23$ (протоны ароматического ядра), 3,8 (протоны метиленовой группы) и 2,1 м. д. (группировка CH_2-Cl) (рис. 1, а). Наличие хлора в ПБ подтверждается и данными [6]. Соотношение площадей максимумов поглощения $S_{-CH_2}/S_{\text{аром}} = 0,44$ указывает на то, что полученный ПБ является разветвленным, а не линейным полимером. Количество хлора, судя по соотношению площадей $S_{CH_2Cl}/S_{-CH_2} = 0,072$, невелико и составляет не более 0,1%.

ЯМР-спектр ПДЭ (рис. 1, б) обнаруживает два максимума с $\delta = 7,18$ и 2,83 м. д., принадлежащие протонам ароматического ядра и метиленовым группам мостика соответственно. Соотношение их площадей (0,382) свидетельствует о том, что ПДЭ, так же как и ПБ, имеет разветвленную структуру, но в ПДЭ хлор отсутствует. Как видно из рис. 1, максимум метиленовых мостиков в ПДЭ смещен в более сильное поле.

В ЯМР-спектре ЛПБ (рис. 2, б) исчезает пик в области 2,1 м. д. и появляется группа новых пиков с $\delta = 1,54, 1,38$ и $1,03$ м. д. При дезактивации ЛПБ на воздухе максимум в области 1,38 м. д. полностью исчезает, а относительная интенсивность пиков 3 и 5 уменьшается (рис. 2, в). В спектре ЯМР карбонизованного ЛПБ (рис. 2, г) обнаруживается новый сигнал 1 с $\delta = 4,96$ м. д., который относится к протонам кислородсодержащей группировки.

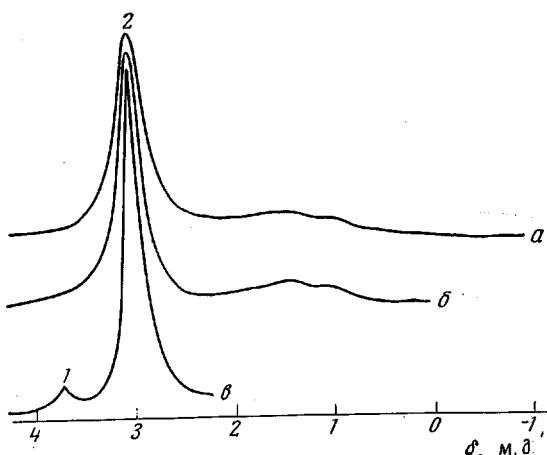
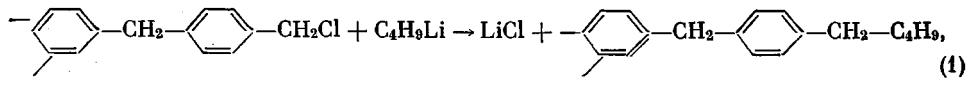


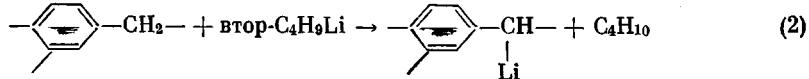
Рис. 3. ЯМР-спектры:

a — ЛПДЭ в бензоле, концентрация полимера 0,4 г/мл; лития — 0,2 н.; *2* — 2,38 м. д. ($-CH_2-$); *b*, *c* — то же дезактивированного на воздухе и карбонизованного соответственно; *1* — 4,70 м. д. (кислородсодержащая группировка)

группировки. Сохраняются также пики 1,54 и 1,03 м. д. Такое расположение сигналов в спектрах ЯМР можно объяснить следующим. Благодаря наличию хлора в молекуле ПБ часть бутиллития расходуется на реакцию Вюрца



а образование ЛПБ происходит по реакции

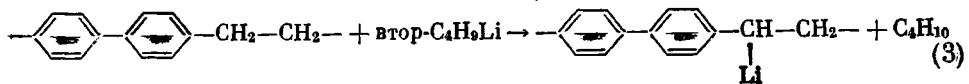


На протекание реакции (1) указывает исчезновение максимума с 2,1 м. д. и появление сигналов в области 1,54 и 1,03 м. д., которые принадлежат остатку втор- C_4H_9 .

Достоверность отнесения указанных максимумов подтверждена сравнением со спектром ЯМР втор- C_4H_9Li (рис. 2, а). Наличие лития в метиленовой группе ПБ приводит к смещению сигнала группы CH в сильное поле на 2,5 м. д., так же как и в случае втор- C_4H_9Li (рис. 2, а).

В ЯМР-спектре ЛПДЭ (рис. 3) не удалось обнаружить группу CHLi , но появление в спектре карбонизованного ЛПДЭ пика в области 4,7 м. д., относящегося к протонам кислородсодержащей группировки, дает основа-

ние считать, что литирование ПДЭ протекает по группам $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$



В ИК-спектрах карбонизованных ЛПБ и ЛПДЭ проявляются группы $-\text{OH}$ ($3600-3400 \text{ см}^{-1}$) и C=O ($1700-1690 \text{ см}^{-1}$). Взаимодействием ПДЭ с n - и втор-бутиллитием выяснено, что степень превращения при использовании втор- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ выше, чем в случае $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ (рис. 4). Наибольший

Рис. 4. Зависимость степени превращения втор- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ при 60 (1) и 40° (2) и $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ при 60° (3) при металлизации ПДЭ от времени реакции

Рис. 5. Зависимость степени превращения втор- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ (1) и $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ (2) при металлизации ПДЭ от температуры

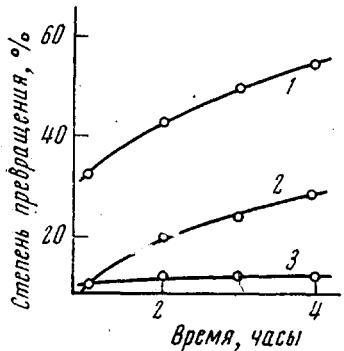


Рис. 4

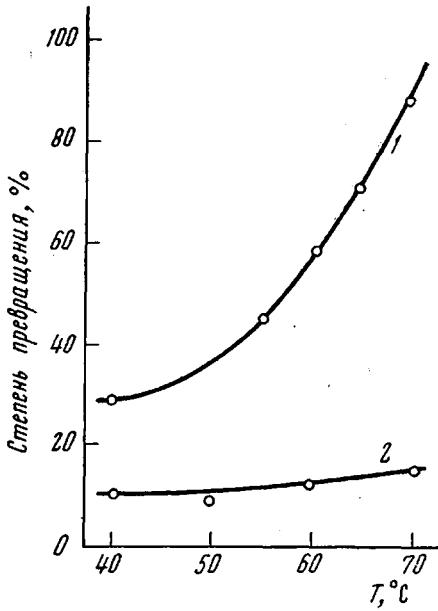


Рис. 5

выход металлизированного втор- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ полимера достигается при 70° (рис. 5). Металлизование ПБ втор-бутиллитием также протекает до значительной степени превращения литийалкила. Так, при 50° за 6 час. превращение втор- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ составляет 45%.

В процессе металлизации молекулярный вес ПДЭ практически не изменяется (таблица). Некоторое увеличение молекулярного веса ПДЭ

**Условия и результаты металлизации ПДЭ *n*- и втор-бутиллитием
(На металлизование брали 18 г ПДЭ и 20 мл бензола)**

Количество лития, г	T, °C	Время реакции, часы	Мол. вес ПДЭ		Среднее число атомов Li в молекуле ЛПДЭ
			исходного	после металлизации	
<i>n</i> -Бутиллитий					
0,8229	40	4	650	740	0,40
0,7726	60	4	655	700	0,45
0,7599	70	4	655	710	0,56
Втор-бутиллитий					
0,7099	40	1	649	720	0,36
0,7194	40	4	649	730	1,08
0,2200	50	6	1170	980	1,38
0,6557	60	1	649	740	1,13
0,6814	60	4	649	710	1,93
0,6855	70	4	649	730	3,4

после металлизации обусловлено тем, что при выделении полимера из раствора изопропиловым спиртом частично отделяется низкомолекулярная фракция полимера. Как видно из таблицы, металлизацией втор- C_4H_9Li можно получать полиариленалкилы, содержащие больше двух атомов лития в молекуле полимера. ЛПБ и ЛПДЭ инициируют полимеризацию винилароматических углеводородов, дивинила и изопрена с получением привитых полимеров.

Авторы выражают благодарность А. Р. Самоцветову за предоставленные растворы перегнанного втор-бутиллития.

Воронежский филиал Всесоюзного
научно-исследовательского института
синтетического каучука им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
17 IV 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Ямпольская, О. Ю. Охлобыстин, С. Л. Давыдова, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., 8, 771, 1966.
2. R. V. Parker Degerk, Europ. Polymer J., 5, 93, 1969.
3. Г. С. Колесников, В. В. Коршак, Т. В. Смирнова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 85.
4. В. П. Шаталов, В. С. Глуховской, А. Ю. Штейнбок, Химич. пром-сть, 1968, № 12, 887.
5. Т. В. Талалаева, К. А. Кочешков, Методы элементоорганической химии. Литий, натрий, калий, рубидий, цезий, «Наука», 1971.
6. M. Giorgio, P. Riccardo, B. Francesco, C. Salvatore, F. Paolo, Ann. chim. (Italy), 57, 879, 1967.

УДК 541 (64 + 182)

О ПОЛУЧЕНИИ АНИЗОТРОПНЫХ СТУДНЕЙ КАПИЛЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ

B. Б. Толстогузов, А. И. Мжельский, В. Я. Гулев

Известно, что в поле сил сдвига сферические частицы эмульсии деформируются и приобретают форму эллипсоида вращения [1, 2].

При некоторых условиях [2] степень асимметрии частиц P (отношение полуосей эллипса) может превышать 100, т. е. эллипсоид может рассматриваться как цилиндр. Существование таких цилиндров объясняется наличием динамического равновесия между разрывом цилиндров на капли малого размера и их коалесценцией. Поскольку существование таких жидких цилиндров обнаружено в двухфазных системах типа полимер I — полимер II — растворитель, естественно ожидать, что при переводе непрерывной фазы полимер I — растворитель в студнеобразное состояние образуется студень (фаза полимер I — растворитель), наполненный жидкими цилиндрами (фаза полимер II — растворитель), ориентированными вдоль направления сдвига. Такой студень можно было бы назвать студнем капиллярной структуры.

Экспериментальная часть

Объектом исследования служила двухфазная система желатина — декстрран — вода, причем дисперсионной средой был раствор желатины, а дисперсной фазой — раствор декстррана. Отношение объемов обеих фаз 1 : 1. Размер частиц фазы декстррана составлял $\sim 5 \cdot 10^{-3}$ см.

В работе использовали фотожелатину (изоэлектрическая точка 4,9) с молекулярным весом 300 000 (определен по характеристической вязкости и коэффициенту диффузии [3]), очищенную по Лебу, и декстрран фирмы «Серва» (Швейцария) с молекулярным весом 65 000 (определен методом светорассеяния).