

Роль структуры раствора при полимеризации ММЭГ в воде выражается также и в том, что образованный таким образом полимер имеет микромезоморфную структуру, т. е. имеет место чередование гидрофильных и гидрофобных слоев, образованных частями цепи ПММЭГ [9], что подтверждено методом светорассеяния.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию:  
24 III 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. Kopecek, J. Jokl, D. Lim, J. Polymer Sci., C 16, 3877, 1968.
2. A. Chapiro, Pure Appl. Chem., 30, 77, 1972.
3. R. Goulobandi, A. Chapiro, Compt. rend., C280, 345, 1975.
4. E. Senogles, R. Thomas, J. Polymer Sci., Polymer Sympos., 49, 203, 1975.
5. Р. И. Езрилев, И. А. Арбузова, Авт. свид. 309016, 1971; Бюлл. изобретений, 1971, № 22.
6. K. Dusek, B. Sedlacek, Europ. Polymer J., 9, 1275, 1971.
7. С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, «Наука», 1965.
8. И. Н. Кочнев, А. И. Сидорова, Сб. Молекулярная физика и биофизика водных систем, Изд-во ЛГУ, 1974, вып. 2, стр. 29.
9. J. J. Kozak, W. S. Knight, W. Kauzmann, J. Chem. Phys., 48, 675, 1968.
10. J. H. Gonda, K. Povodatior, T. C. Warren, W. Prins, J. Polymer Sci., B8, 225, 1970.

УДК 541.64:547 (538+253.4)

#### СИНТЕЗ ДИЛИТИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ *m*-ДИЗОПРОПЕНИЛБЕНЗОЛА

**Л. С. Муравьев, Е. А. Мушина, Р. М. Насирова,  
Б. А. Кренцель**

Дилитийорганические соединения дают широкие возможности для синтеза тройных блок-сополимеров и олигомеров с концевыми функциональными группами.

Известные дилитиеевые инициаторы полимеризации в основном нерасторимы в углеводородах или требуют использования гомогенизирующего сомономера, они часто нестабильны, и их приготовление занимает много времени [1].

В литературе описаны дилитиеевые, динатриевые и дирубидиевые тетramerы  $\alpha$ -метилстирола ( $\alpha$ -МС), образующиеся при реакции щелочного металла с раствором  $\alpha$ -МС в электронодонорных средах [2, 3].

Показано [4], что винилтриорганосиланы могут давать с металлическим литием низкомолекулярные дилитиеевые соединения, растворимые в углеводородных средах, которые можно использовать для инициирования полимеризации как винилсиланов, так и других мономеров, полимеризующихся по анионному механизму (в частности, диенов).

Мы получили бифункциональный катализатор на основе *m*-дизопропенилбензола (*m*-ДИПБ).

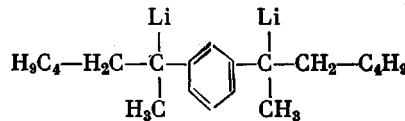
Ранее нами были изучены особенности анионной полимеризации диалкинилароматических углеводородов на примере *m*-ДИПБ и *n*-дизопропенилбензола (*n*-ДИПБ) [5]. Кинетическим, спектрофотометрическим и кондуктометрическим методами были выявлены особенности реакции роста и строения активных центров при анионной полимеризации мономеров диалкинилароматического ряда под влиянием *n*-бутиллития.

Потенциалы полуволны  $E_{1/2}$  (по отношению к насыщенному каломельному электроду)

Вещество	$-E_{1/2}, \text{в}$	$I_{\Phi C}, \text{мка/моль}$
$\alpha$ -МС	2,619	$2,3 \cdot 10^3$
$n$ -ДИПБ	2,448; 2,691	$2,15 \cdot 10^3; 2,9 \cdot 10^3$
$m$ -ДИПБ	2,617	$4,6 \cdot 10^3$

При полярографическом определении электронного средства (таблица)  $\alpha$ -МС,  $n$ - и  $m$ -ДИПБ наблюдались четкие диффузионные волны — по одной с  $n^*=2$  и  $n=4$  для  $\alpha$ -МС и  $m$ -ДИПБ соответственно, и две с  $n=2$  для  $n$ -ДИПБ. Образование одной четырехэлектронной волны в случае  $m$ -ДИПБ и близость значений  $E_{1/2}$  для  $\alpha$ -МС и  $m$ -ДИПБ практически свидетельствуют об отсутствии влияния изопренильных групп, находящихся в мета-положении. Следовательно, присоединение электронов к двум изопренильным группам в  $m$ -ДИПБ происходит независимо друг от друга. Наоборот, такое влияние сильно проявляется в случае  $n$ -ДИПБ (образование двух раздельных волн, значительный сдвиг  $E_{1/2}$  первой волны  $n$ -ДИПБ по сравнению с  $E_{1/2}$  для  $\alpha$ -МС).

Следовательно, в случае  $m$ -ДИПБ возможно присоединение  $n$ -бутиллития к двум изопренильным группам. Это явление, неизвестное ранее для данного класса соединений, было использовано нами для получения дилитиевого катализатора на основе  $m$ -ДИПБ



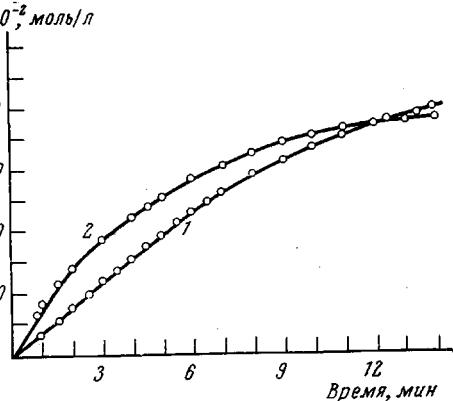
В ИК-спектре продукта карбоксилирования дилитий- $m$ -дизогексенилбензола (дилитий- $m$ -ДИГБ) наблюдалось практически полное исчезновение полосы  $890-900 \text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует о присоединении  $n$ -бутиллития одновременно по двум изопренильным группам. Замещение колец в 1,3-положение проявляется полосами  $720$  и  $805 \text{ см}^{-1}$ . Полоса  $860 \text{ см}^{-1}$  относится к группе  $\text{C}=\text{O}$  карбоксила.

Результаты элементного анализа продукта карбоксилирования дилитий- $m$ -ДИГБ следующие: вычислено, %: С 73; Н 9,4; О 17,6; найдено, %: С 73,53; Н 9,65; О 16,82.

На синтезированном катализаторе проводили полимеризацию стирола. Загрузку всех компонентов осуществляли в условиях, исключающих попадание влаги и кислорода воздуха.

Молекулярная масса ПС, определенная из значений характеристической вязкости, составляла 15 000.

Вычисленная молекулярная масса ПС из соотношения [6]  $M_n = 2M/C$ , где  $M$  — количество за-



Кинетические кривые полимеризации стирола на дилитий- $m$ -ДИГБ (1) и вторичном бутиллитии (2) при  $40^\circ$ ;  $[\text{Li}] = 3 \cdot 10^{-3}$ , стирол — 1 моль/л, растворитель — бензол.  $A$  — конверсия мономера

\*  $n$  — число электронов; определено сравнением констант диффузионного тока с двухэлектронной волной  $\beta$ -метилстирола.

полимеризованного мономера,  $\varepsilon$  (0,68),  $C$  – число молей катализатора ( $9,5 \cdot 10^{-5}$  моль), равна 14 400, т. е. активные центры представляют собой дианионы.

Нами было обнаружено, что активность дилитиевого катализатора на основе *m*-ДИПБ при полимеризации стирола близка к активности вторичного бутиллития (рисунок).

Взаимодействие *m*-ДИПБ с *n*-бутиллитием проводили в среде бензола или смеси бензола с ТГФ в среде аргона.

Реагенты вводили в следующем порядке: *n*-бутиллитий, бензол, затем при интенсивном перемешивании в течение 1 часа добавляли раствор *m*-ДИПБ в бензоле. Температура реакции 10–40°, соотношение *n*-бутиллития к *m*-ДИПБ равно 2 при концентрации *m*-ДИПБ в растворе 0,04–0,1 моль/л.

ИК-спектры продукта карбоксилирования дилитий-*m*-ДИГБ снимали на приборе UR-20; полярограммы мономеров снимали\* на полярографе 174 фирмы «РАР» по трехэлектродной схеме на фоне 0,04 М иодистого тетраэтиламмония в ДМФ.

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

Поступила в редакцию:  
21 VI 1976.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. США 3652516, 1972.
2. J. E. L. Roovers, S. Bywater, Trans. Faraday Soc., 62, 519, 701, 1966.
3. G. C. East, M. A. Harrison, Nature, 215, 273, 1967.
4. В. И. Конков, Диссертация, 1969.
5. Р. М. Насирова, Б. А. Кренцель, Е. А. Мушкина, Азерб. химич. ж., 1972, № 4, 75..
6. Г. В. Талалаева, К. А. Кочешков, Методы элементоорганической химии, кн. II, «Наука», 1971, стр. 919.

---

\* Авторы выражают благодарность В. Г. Майрановскому за проведение полярографических измерений.