

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXI

№ 9

1979

УДК 541.64:547(538.141+315.3+256.2)

## О ПРИРОДЕ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ В СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА С БУТАДИЕНОМ, ИНИЦИИРУЕМОЙ КОМПЛЕКСОМ *n*-БУТИЛЛИТИЙ — ТЕТРАМЕТИЛЭТИЛЕНДИАМИН

*Меленевская Е.Ю., Згонник В.Н., Денисов В.М.,  
Долинская Э.Р., Калничьюш К.К.*

Для оценки факторов, определяющих поведение системы *n*-BuLi — тетраметилэтилендиамин при сополимеризации стирола с бутадиеном, в частности, для оценки констант перекрестного роста была получена константа скорости роста полимеризации стирола, инициированной этим комплексом ( $k_p=0,08\pm 0,02$  л/моль·сек, бензол, 20°). Эта величина меньше соответствующей — для полимеризации стирола под действием BuLi в бензole ( $k_p'=0,5$  л/моль·сек). Это свидетельствует о меньшей активности полистириллития, закомплексованного с тетраметилэтилендиамином. Спектроскопические исследования в сочетании с измерением относительной вязкости растворов полистириллития в отсутствие и в присутствии катализитических количеств тетраметилэтилендиамина свидетельствуют о существовании мономерной формы полистириллития, закомплексованной одной молекулой тетраметилэтилендиамина.

Полимеризацию стирола проводили при 20° в двухкамерных дилатометрах объемом 20 мл с мешалкой. Одну из камер при прогревании откачивали до  $10^{-6}$  torr, заполняли раствором стирола в бензоле; последняя стадия освобождения стирола от следов влаги состояла в форполимеризации его раствора на ПСЛ. Концентрацию стирола определяли методом ИК-спектроскопии по полосе 1630 см<sup>-1</sup> при использовании калибровочной кривой, полученной на основании данных для растворов стирола с различной массовой концентрацией. Во второй камере, подготовленной таким же образом, смешивали заранее заготовленные дозировки растворов BuLi и ТМЭД, термостатировали, разбивали перегородку, перемешивали растворы и снимали кинетические кривые; индукционный период отсутствовал. Подготовка образцов и получение спектров ПМР описаны в работе [1]. ПМР-спектры высокого разрешения сняты на приборе Брукер-270. ИК-спектры получены по методике, описанной в работе [2]. Вязкость бензольных растворов исходного ПСЛ ( $M_{\text{теор}}=50\,000$ ), ПСЛ с последовательно введенными порциями ТМЭД и дезактивированного полимера измеряли в вакууме при 20° и исходной концентрации ПСЛ= $1,6 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

В работе [3] показано, что при сополимеризации стирола с бутадиеном на комплексе *n*-BuLi — ТМЭД в толуоле происходит сближение констант сополимеризации по сравнению с процессами, протекающими в углеводородной среде в отсутствие электронодонора или, напротив, в электронодонорном растворителе. Эффект, аналогичный отмеченному для комплекса BuLi — ТМЭД может быть достигнут при использовании в качестве комплексообразующего соединения ТГФ, но концентрация последнего должна при этом превышать 1 моль/л (табл. 1).

Известно, что бидентатные электронодоноры, в частности ТМЭД, образуя комплексы с диениллитиевыми растущими цепями, увеличивают суммарную скорость полимеризации диенов и вызывают изменение порядка реакции по инициатору (0,25—1) [9, 10]. Недавно аналогичные результаты были получены при полимеризации стирола в циклогексане [11]. Найденная при этом  $k_p=0,15$  л/моль·сек оказалась несколько больше, чем установленное нами значение для полимеризации стирола на комплексе BuLi — ТМЭД в бензole ( $k_p=0,08$  л/моль·сек). Для удобства сравнения

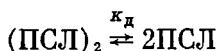
Таблица 1

**Влияние типа активных центров на относительные активности мономеров при анионной сополимеризации стирола с бутадиеном**

Инициатор	Растворитель	Дополнительный агент	$r_1$	$r_2$	Литера-тура
<i>n</i> -BuLi	Бензол	—	0,035	10	[4]
Смесь ОСЛ и ОБЛ	Толуол	—	0,004	12,7	[5]
<i>n</i> -BuLi	ТГФ	—	8,0	0,2	[6]
<i>n</i> -BuLi	Бензол	ТГФ, 1,1 моль/л	0,74	1,03	[7]
<i>n</i> -BuLi	Толуол	ТМЭД, 5·10 <sup>-3</sup> моль/л	0,91 *	0,86 *	[3]

\* Приведенные значения пересчитаны по методу Тюдёша — Келена [8].

величин  $k_p$  для процессов, протекающих в системах с участием комплексов (где скорость пропорциональна концентрации инициатора), с процессами в системах без донора (где скорость пропорциональна концентрации в степени 0,5), в последнем случае была рассчитана концентрация мономерной формы ПСЛ с учетом величины  $K_d = 7,04 \cdot 10^{-4}$ , характеризующей по данным работы [5] равновесие



Из полученных значений концентрации мономерной формы ПСЛ и скорости полимеризации стирола на BuLi в бензole была найдена величина  $k_p' = 0,50 \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$ , существенно более высокая, чем значения констант, относящихся к полимеризации в бензole и циклогексане под действием комплексов BuLi — ТМЭД. Следовательно, активность мономерной формы

Таблица 2

**Константы скорости дезактивации  $k$  ПСЛ  
(Растворитель бензол)**

$[ПСЛ]_0 \cdot 10^3$ , моль/л	Мольное отношение ПСЛ : ТМЭД	$k, \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$	$\lambda, \text{ нм}$
2	В отсутствие ТМЭД	$3 \cdot 10^{-7} *$	337
2	1 : 1	$9 \cdot 10^{-4}$	342
1	1 : 4	$6 \cdot 10^{-2}$	346

\*  $\text{сек}^{-1}$ .

ПСЛ, закомплексованной ТМЭД, в несколько раз ниже активности мономерной формы, свободной от электронодонора.

В связи с необходимостью учитывать возможность расходования рассматриваемых комплексов на реакцию металлизации [12], мы оценили стабильность этих комплексов в бензole при комнатной температуре (табл. 2), используя для этой цели изменение интенсивности полосы  $\lambda_{\max}$  342 нм. Как видно, увеличение отношения ТМЭД : ПСЛ (1—4) вызывает увеличение константы скорости гибели активных центров почти на два порядка. Поэтому для проведения полимеризации было выбрано отношение ТМЭД : ПСЛ = 1, хотя полное превращение всего ПСЛ в мономерную форму в использованных условиях требует отношения ТМЭД : ПСЛ = = 2 (рис. 1). На основании данных рис. 1 можно считать, что изменение порядка реакции по ПСЛ (0,5—1) под действием электронодонора (ЭД) происходит в случае ТМЭД при гораздо меньшем отношении ЭД : ПСЛ, чем в случае ТГФ; для последнего порядок, равный 0,5, сохраняется вплоть до отношения ТГФ : ПСЛ = 20 : 6 [13].

Установленная ранее [2] методом ИК-спектроскопии стехиометрия комплекса олигостириллитий (ОСЛ) — ТМЭД, равная 1 : 1, подтверждена в настоящей работе уже отмеченными вискозиметрическими данными и спектрами ПМР. В последнем случае оценивалось изменение расстояния  $\Delta$  между сигналами метильных и метиленовых протонов ТМЭД в свободном  $\delta_0$  и закомплексованном  $\delta$  доноре в зависимости от соотношения ОСЛ : ТМЭД (рис. 2). При этом для метиленовых протонов наблюдается более сильное смещение в область сильных полей (0,84 м.д.) по сравне-

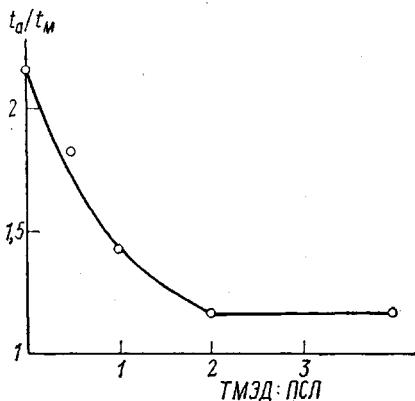


Рис. 1

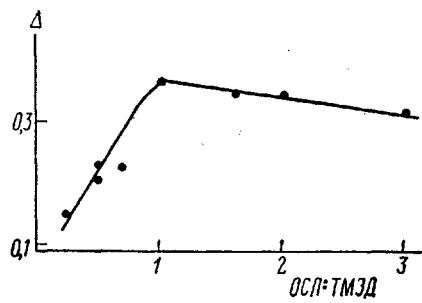


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость отношения времени истечения растворов активного  $t_a$  и дезактивированного  $t_m$  ПСЛ от количества ТМЭД в исходной системе; концентрация ПСЛ  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л; растворитель бензол

Рис. 2. Изменение расстояния между сигналами от метильных и метиленовых протонов ТМЭД в свободном  $\delta_0$  и закомплексованном  $\delta$  доноре в зависимости от соотношения ОСЛ : ТМЭД; концентрация ТМЭД 0,2 моль/л

нию с метильными (0,47 м.д.). В соответствии с работой [12], эквимольный состав комплекса указывает на его хелатное строение.

В ПМР-спектре ОСЛ высокого разрешения (средняя степень олигомеризации равна трем; отсутствие примеси исходного инициатора — втор- $BuLi$  было обеспечено) наблюдаются два сигнала, отсутствующие в спектре гидролизата (рис. 3) при 2,04 и 2,68 м.д., отнесенные нами к  $\beta$  и  $\alpha$ -протонам концевого звена  $\sim CH_2(Ph)CHLi$  (отношение площадей сигналов 2 : 1). Химические сдвиги ароматических протонов концевого звена приведены в табл. 3. Если, согласно работе [14], принять, что заряд на углеродном атоме, равный одному электрону, вызывает смещение сигнала соответствующего протона на 10,7 м.д. к высоким полям, то можно вычислить суммарный заряд, распределенный на фенильном ядре. Как видно из табл. 3, продукт, содержащий одно стирольное звено (образец 1 и 4), имеет несколько иные характеристики, чем ОСЛ с большим числом внутренних звеньев (образец 2). Добавление избытка инициатора (в качестве которого при синтезе ОСЛ был использован втор- $BuLi$ ) к уже готовому ОСЛ (образец 3) мало изменяет заряд фенильного ядра. Добавление ЭД к ОСЛ изменяет состояние концевого звена (образец 5 и 6), причем ТМЭД оказывает более сильное действие, чем ТГФ. Падение суммарного заряда на фенильном ядре в этом случае, очевидно, связано с влиянием специфического для ЯМР-спектроскопии растворителя — бензола. При удалении бензола, в среде ЭД (образец 7), как и следовало ожидать, заряд ароматического ядра, а также, вероятно, и всего аниона возрастает.

Из табл. 3 следует, что добавление ТМЭД к ОСЛ вызывает смещение  $\alpha$  и  $\beta$ -протонов концевого звена к слабым полям. При этом кроме сигнала  $\alpha$ -протона 3 м.д. (рис. 4), отнесенного нами к закомплексованной ТМЭД мономерной форме ОСЛ (на основании измерения времени истечения

Таблица 3

**ПМР-характеристики концевого звена ОСЛ, полученного под действием втор-BuLi в бензоле**

Образец №	Объект	Число звеньев мономера в ОСЛ	Раство-ритель	Алифатиче- ские протоны		Ароматические протоны (хим. сдвиг, м.д.) **			Суммарный за- ряд фенильного ядра (в долях электрона)	Литера- турा
				α	β	ортο	мета	пара		
1	ОСЛ	1	Бензол	—	—	5,98 (0,11)	6,53 (0,06)	5,52 (0,16)	0,51	[15]
2	ОСЛ	3	»	2,68	2,04	5,72 (0,14)	6,40 (0,07)	5,30 (0,18)	0,60	Настоя- щая работа
3	ОСЛ : втор- BuLi (1 : 2)	3	»	2,61 (3,24)	2,01	5,72 (0,14)	6,43 (0,07)	5,39 (0,17)	0,59	То же
4	ОСЛ *	1	»	2,70	2,04	5,92 (0,12)	6,49 (0,06)	5,42 (0,16)	0,52	»
5	ОСЛ : ТГФ (1 : 2)	1	»	3,02	2,06	6,00 (0,11)	6,62 (0,08)	5,32 (0,18)	0,50	[15]
6	ОСЛ : ТМЭД (1 : 1)	1	»	3,00 (3,24)	2,45	5,92 (0,12)	6,88 (0,02)	5,38 (0,17)	0,45	Настоя- щая работа
7	ОСЛ	1	ТГФ	2,36	1,85	5,87 (0,12)	6,32 (0,08)	5,12 (0,19)	0,61	[15]

\* Получен при избытке втор-BuLi.

\*\* В скобках — заряд на соответствующих С-атомах (в долях электрона).

ПСЛ при добавлении ТМЭД), в ПМР-спектре наблюдается также сигнал 3,24 м.д. Такой же сигнал имеется в спектре смеси ОСЛ : втор-BuLi = 1 : 2. Отнесение этого сигнала в настоящее время не представляется возможным. Добавление ОСЛ (образец 3) или стирола (в соотношении 1 : 1,3) ко втор-BuLi (образец 4) вызывает нарушение симметрии сигналов α-протона во втор-BuLi (рис. 5), что, по нашему мнению, связано с образованием смешанных ассоциатов  $(\text{ОСЛ})_n \cdot (\text{втор-BuLi})_m$ , где  $n+m \leq 4$ . Руверс [16] также отмечал влияние избытка инициатора (он использовал трет-BuLi) на положение максимума поглощения ПСЛ в УФ-спектре (325 вместо 333 нм).

Ранее [2] на основании сопоставления ИК-спектров ОСЛ, его гидролизата и полистирола, а также олигобутадиениллития (ОБЛ) в области 400–600  $\text{cm}^{-1}$  основная полоса поглощения концевого звена «живой» цепи 505  $\text{cm}^{-1}$  была отнесена к деформационным колебаниям в α-СН-группе.

Положение полос поглощения валентных колебаний связи С-литий в ИК-спектре ОСЛ окончательно не установлено. Сравнение спектров ОСЛ<sup>7</sup> и ОСЛ<sup>6</sup> (рис. 6) показывает несимметричность полосы 505  $\text{cm}^{-1}$  в ОСЛ<sup>7</sup> слева (485  $\text{cm}^{-1}$ ), а в ОСЛ<sup>6</sup> — справа (527  $\text{cm}^{-1}$ ). Смещение при замене <sup>7</sup>Li на <sup>6</sup>Li дает изменение отношения положения полосы поглощения 1,08 (близкое к приведенному Глейзом — 1,052 [17]), однако нельзя однозначно утверждать, что эти изменения сооответствуют изотопному сдвигу  $v_{C-Li} \rightarrow v_{C-^6Li}$ .

Поскольку ТГФ и ТМЭД не поглощают в области 400–600  $\text{cm}^{-1}$ , то изменения спектра при комплексообразовании (рис. 7, а, б) отвечают изменениям, происходящим с ОСЛ. Как следует из рис. 7, только трехкратный избыток ТГФ приводит к некоторой диссоциации димера на мономерную форму ОСЛ·ТГФ (полоса поглощения 455  $\text{cm}^{-1}$ ). С другой стороны,

ТМЭД, уже будучи взятым в количествах, менее эквимольных, вызывает диссоциацию димера ОСЛ (рис. 1). Поэтому полосы поглощения 445 и  $485 \text{ см}^{-1}$ , вероятно, могут быть отнесены к мономерной и ассоциированной формам ОСЛ, закомплексованным с ТМЭД. Высокочастотный сдвиг полосы  $505-511 \text{ см}^{-1}$ , аналогичный высокочастотному сдвигу полосы  $1580 \text{ см}^{-1}$ , наблюдавшемуся в комплексах с ТГФ и ТМЭД [2], характеризующей колебания в фенильном ядре концевого звена (рис. 7, *в*), отнесен нами к эффекту нарушения непосредственного взаимодействия атома Li с фенильным ядром, вызываемому введением ЭД [2].

Таким образом, приведенные в настоящей работе спектроскопические и вискозиметрические данные согласуются с результатами кинетических

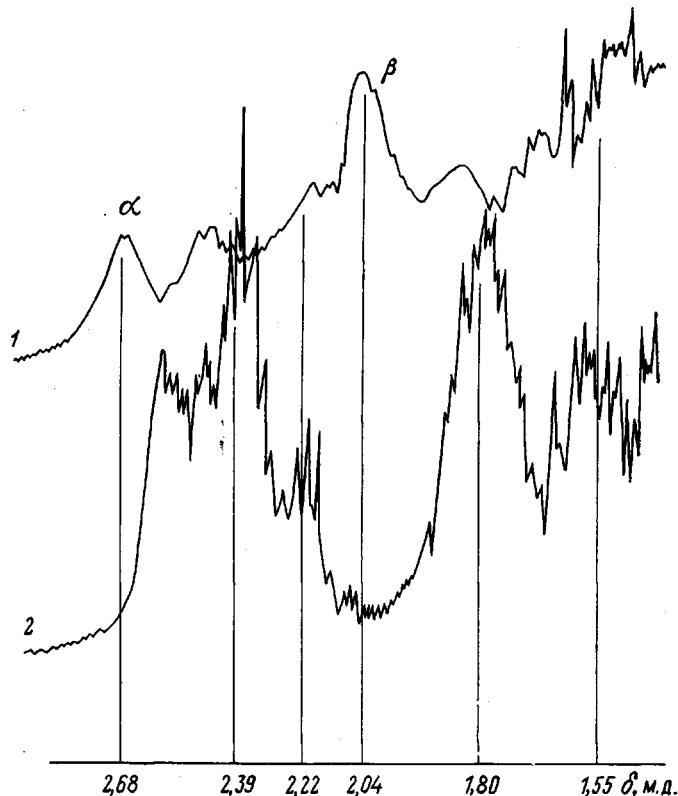


Рис. 3. Спектры ПМР высокого разрешения ОСЛ, содержащего три мономерных звена (1) и продукта его гидролиза (2); концентрация ОСЛ 0,5 моль/л; растворитель бензол, стандарт тетраметилсилил

исследований по полимеризации стирола в присутствии ЭД [11, 12], свидетельствующими о протекании соответствующих процессов на неассоциированных активных центрах. Значения констант скорости роста на комплексах активных центров с ТМЭД и константы роста, отвечающей незакомплексованной мономерной форме (см. выше), отражают меньшую реакционную способность растущих цепей, связанных с ЭД. Это еще раз подтверждает заключение о том, что возрастание общей скорости анионной полимеризации, часто вызываемое малыми количествами ЭД в углеводородных средах [9, 10, 13], обусловлено увеличением числа активных центров, работающих в единицу времени, а не повышением их реакционной способности [10, 18, 19]. Отмеченное выше различие в эффективности действия ТМЭД и ТГФ можно пояснить с помощью упрощенного равновесия



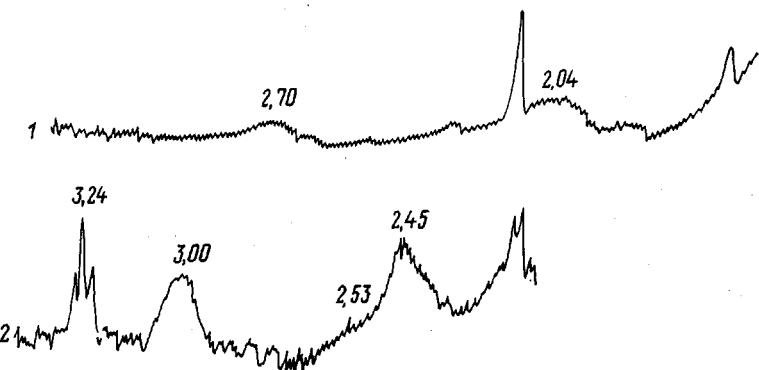


Рис. 4. Спектры ПМР высокого разрешения продукта взаимодействия втор-*BuLi* со стиролом (1) и комплекса этого продукта с ТМЭД (2); мольные соотношения: стирол : втор-*BuLi* = 1,3 : 1, втор-*BuLi* : ТМЭД = 1:1; концентрация втор-*BuLi* 0,2 моль/л; растворитель бензол. Химические сдвиги указаны на рисунке

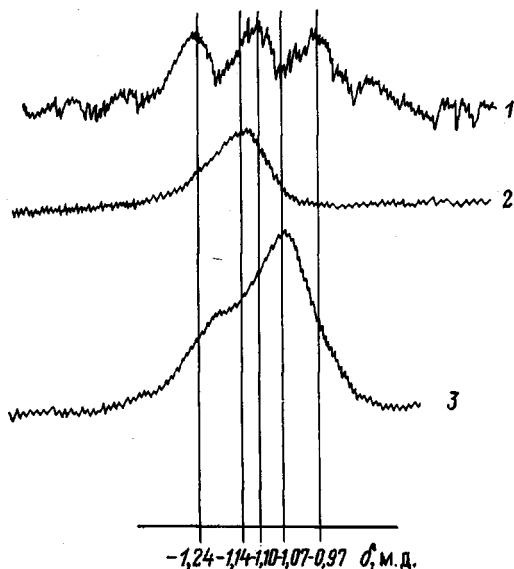


Рис. 5

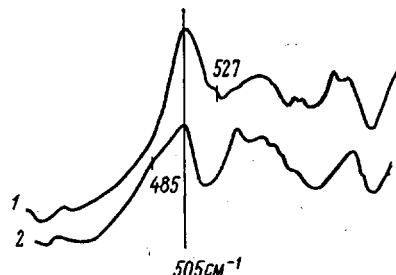


Рис. 6

Рис. 5. Сигналы  $\alpha$ -протонов втор-*BuLi* в спектрах ПМР высокого разрешения в исходном соединении (1), в продукте реакции втор-*BuLi* со стиролом, полученным при избытке втор-*BuLi* (2), и в смеси ОСЛ (три звена) с втор-*BuLi* (3)

Концентрация втор-*BuLi*, моль/л: 1 — 0,5; 2 — 0,2; 3 — 1,0; мольные отношения: втор-*BuLi* : стирол = 1,3 : 1 (2), ОСЛ : втор-*BuLi* = 1 : 2 (3); растворитель бензол

Рис. 6. Влияние изотопного эффекта на ИК-спектры ОСЛ, содержащего три мономерных звена: 1 — ОСЛ<sup>6</sup>, 2 — ОСЛ<sup>7</sup>, концентрация, моль/л: 1 — 0,6; 2 — 0,5;  $T^{\circ}$  С: 1 — 6, 2 — 7; кювета 100 мкм

При эквимольном отношении ЭД : ПСЛ ТМЭД обеспечивает гораздо более сильный сдвиг равновесия вправо, чем ТГФ, поскольку для последнего изменения в спектрах начинают наблюдаться только при ТГФ : ПСЛ = 3 (рис. 7). Вероятно, что причина этого различия состоит не только в относительной активности сравниваемых ЭД как комплексобразующих соединений. Более существенной кажется способность бидентатных ЭД к образованию хелатных комплексов, что может особенно благоприятствовать расщеплению ассоциатов на мономерные формы. С этой точки зрения необходимость избытка монодентатного донора для дости-

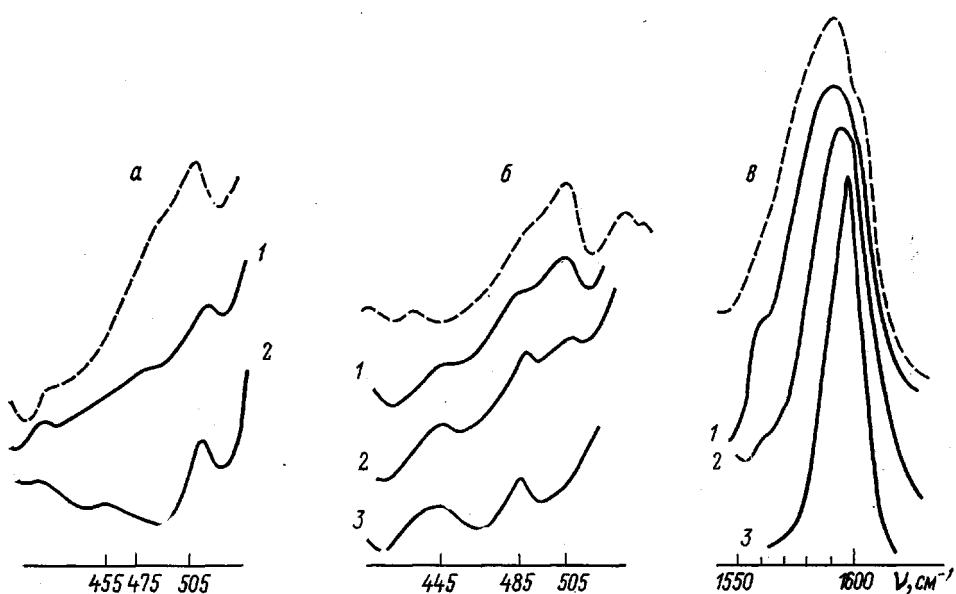


Рис. 7. ИК-спектры ОСЛ (пунктир) и его комплексов (сплошные линии) с ТГФ (а) и с ТМЭД (б, в)

Концентрация ОСЛ 0,4 моль/л (а), ТМЭД 0,2 моль/л (б, в); мольные отношения: ОСЛ : ТГФ = 1 : 1 (1), 1 : 3 (2); ОСЛ : ТМЭД = 3 : 1 (1), 2 : 1 (2), 1 : 1 (3); Т, °С: а — 6, б, в — 7; кюветы, мм: а — 100, б, в — 100—200

жения сходного эффекта допустимо рассматривать как условие, обеспечивающее образование комплексов с повышенной мольной стехиометрией лиганд : литий, т. е. совпадающей со стехиометрией бидентатных комплексов.

На гораздо большую прочность комплексов ОСЛ · ТМЭД по сравнению с ОСЛ · ТГФ указывает тот факт, что в одинаковых условиях ( $RLi = 0,01$  моль/л и  $RLi/D = 2$ ) в реакционной смеси нет свободного ТМЭД, тогда как около 40% диметилового эфира (сходный с ТГФ по прочности комплексов донор) находится в свободном состоянии [17]. Кроме того, комплексообразование в случае ТМЭД уже при эквимольном соотношении реагентов смещает максимум поглощения в УФ-спектре ПСЛ до 342 нм (рис. 8), т. е. до положения, отвечающего максимуму в спектре полистиролнитрия в среде ТГФ [20], в то время как в случае комплекса ПСЛ : ТГФ = 1 : 1 в бензole наблюдается лишь уширение, но не сдвиг полосы поглощения ПСЛ [16].

В заключение заметим, что изученная нами система занимает промежуточное положение между случаями анионной сополимеризации стирола с бутадиеном в неполярных и полярных средах. Возвращаясь к табл. 1 и используя полученные нами величины  $r_1$  и  $r_2$ , а также значения констант гомополимеризации стирола (0,08 л/моль · сек) и бутадиена (0,12 л/моль · сек [9]) на комплексе  $n\text{-BuLi} : \text{TMED} = 1 : 1$ , мы получили константы перекрестного роста  $k_{12} = 0,09$  л/моль · сек и  $k_{21} = 0,14$  л/моль · сек. Эти значения указывают на выравнивание относительной активности всех реагентов (и мономеров, и растущих цепей) при сополимеризации стирола с бутадиеном на комплексе  $n\text{-BuLi} : \text{TMED}$ . Различие в реакционной способности этих мономеров при сополимеризации под действием  $BuLi$  в углеводородной среде в отсутствие ЭД связывают с различием в их сольватирующей активности [4]. Введение в углеводородную среду каталитических количеств слабых ЭД (таких, как ТГФ, диэтиловый эфир) мало изменяет соотношение активностей мономеров [21]. Как полагают авторы работы [22], причина этого заключается в том, что диен способен изменять рав-

новение между закомплексованными растущими цепями и свободным ЭД. Использование же ТГФ в количествах, достаточных для образования мономерной формы, закомплексованной двумя молекулами ЭД, так же как и эквимольное количество бидентатного ЭД, такого, как ТМЭД, сближает относительные активности диена и стирола (табл. 1). Переход к ТГФ как растворителю, вызывающий обращение активностей мономеров, очевидно связан с дальнейшим изменением природы активных центров. Полное экранирование противоиона приводит к образованию разделенных

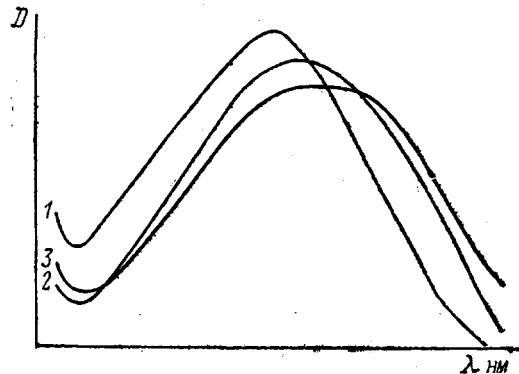


Рис. 8. Электронные спектры ПСЛ (1) и его комплексов с ТМЭД (2, 3).

Концентрация ПСЛ  $2 \cdot 10^{-3}$  моль/л; мольные отношения ПСЛ : ТМЭД: 2 — 1 : 1, 3 — 1 : 4; растворитель бензол; кювета 500 мкм

ионных пар и свободных анионов, т. е. к переходу от координационно-ионной полимеризации к собственно анионной, в которой, как следует из данных табл. 1, относительная активность стирола выше, чем бутадиена.

Существование разных типов активных центров проявляется и в микроструктуре диенов, полученных в соответствующих условиях. В полярных средах, согласно Салле [23], присоединение диена к ионной паре (менее сольватированный объект) вызывает *цис-транс* переход в концевом звене, что дает, кроме винильных групп, смешанную структуру 1,4-(*транс*-и *цис*-), тогда как диеновые полимеры, полученные на «свободных ионах» не содержат *цис*-звеньев. При сополимеризации стирола с бутадиеном на комплексе BuLi : ТМЭД диеновая часть сополимера содержит меньше 1,2-звеньев, чем гомополимер (до 85% 1,2-, остальное 1,4-*транс*-) [9], причем по мере увеличения содержания стирола в сополимере доля 1,4-звеньев возрастала за счет 1,2-звеньев, 1,4-звенья содержали около 20% *цис*.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
3 VII 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Денисов, Е. Ю. Меленевская, В. Н. Згонник, Изв. АН СССР, серия химич., 1976, 1988.
2. Е. Ю. Меленевская, В. Н. Згонник, К. К. Калниньш, Высокомолек. соед., Б19, 869, 1976.
3. В. Н. Згонник, Н. И. Николаев, Е. Ю. Шадрина, Л. В. Никонова, Высокомолек. соед., Б15, 684, 1973.
4. А. А. Коротков, Internationale Symposium on Macromolec. Chemie, Praha, 1957, p. 66.
5. R. Ohlinger, Dissertation, Hamburg, 1974.
6. Ю. Л. Спирин, Д. К. Поляков, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 139, 899, 1961.
7. С. П. Миценгендлер, К. М. Алиев, А. А. Коротков, Высокомолек. соед., 5, 212, 1963.
8. F. Tüdös, T. Kelen, React. Kinetics and Catal. Letters, 2, 439, 1975.

9. Л. В. Виноградова, Н. И. Николаев, В. Н. Згонник, Высокомолек. соед., А18, 1756, 1976.
10. А. А. Давидян, Н. И. Николаев, В. Н. Згонник, Б. Г. Беленький, В. В. Нестеров, Б. Л. Ерусалимский, Makromolek. Chem., 177, 2469, 1976.
11. M. Fontanille, G. Helary, Internationale Symposium on Macromolecules, Dublin, 1, 49, 1977.
12. А. Лангер, Химия и технол. полимеров, 1967, 25.
13. S. Bywater, D. J. Worsfold, Canad. J. Chem., 40, 1564, 1962.
14. T. Schaefer, W. G. Schneider, Canad. J. Chem., 41, 966, 1963.
15. S. Bywater, D. J. Worsfold, J. Organomet. Chem., 33, 273, 1971.
16. J. E. Roovers, S. Bywater, Macromolecules, 8, 251, 1975.
17. R. West, W. H. Glaze, J. Amer. Chem. Soc., 83, 3580, 1961.
18. F. Bandermann, H. Sinn, Makromolek. Chem., 96, 150, 1966.
19. А. А. Давидян, В. Н. Згонник, Б. Г. Беленький, Н. И. Николаев, Б. Л. Ерусалимский, Makromolek. Chem., 179, 2155, 1978.
20. S. Bywater, A. F. Johnson, D. J. Worsfold, Canad. J. Chem., 42, 1255, 1964.
21. Т. В. Талалаева, К. А. Кочешков, Методы элементоорганической химии, кн. 2, «Наука», 1971, стр. 936.
22. V. M. Sergutin, V. N. Zgonnik, Makromolek. Chem., 179, 2997, 1978.
23. R. Salle, Q.-T. Pham, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 15, 1799, 1977.

**ON THE NATURE OF ACTIVE CENTERS IN THE COPOLYMERIZATION  
OF STYRENE WITH BUTADIENE INITIATED  
BY THE *n*-BUTYL LITHIUM — TETRAMETHYLETHYLENE DIAMINE COMPLEX**

*Melenevskaya E. Yu., Zgonnik V. N., Denisov V. M., Dolinskaya E. R.,  
Kalininsh K. K.*

Summary

For the estimation of factors defining the behavior of the *n*-BuLi — tetramethylethylene diamine system at the copolymerization of styrene with butadiene, in particular, for the estimation of cross-sectioned propagation constants, the propagation rate constant has been obtained at styrene polymerization initiated by this complex ( $k_p=0,08\pm\pm0,02$  l/mole·sec, benzene, 20°). This value is lower than that correspondent to styrene polymerization under the action of BuLi in benzene ( $k_p=0,5$  l/mole·sec). It testifies the lower activity of polystyryllithium formed a complex with tetramethylethylene diamine. Spectroscopic investigations in combination with the measurement of the relative viscosity of polystyryllithium solutions in the absence and presence of catalytic quantities of tetramethylethylene diamine testify the existence of a monomeric polystyryllithium form formed a complex by single tetramethylethylene diamine molecule.