

**ПОЛУЧЕНИЕ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ОЛИГОМЕРОВ ИЗОПРЕНА
ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЛИТИЙОРГАНИЧЕСКИХ ИНИЦИATOROV
НА ОСНОВЕ СТИРОЛА И ДИВИНИЛБЕНЗОЛА**

Пакуро Н. И., Рогожкина Е. Д., Поляков Д. К.

При полимеризации диенов под действием ди- и полилитиевых инициаторов возможно образование полимеров с концевыми функциональными группами, способными к последующему сшиванию бифункциональными агентами с образованием материалов со свойствами резин. Имеется большая патентная литература по применению для получения таких инициаторов дивинилбензола (ДВБ). При взаимодействии ДВБ с литийорганическими соединениями наряду с реакцией роста цепи, приводящая к гелеобразованию. Для того чтобы исключить это, авторы ряда работ применяют специальные приемы: добавление электронодоноров, постепенное введение ДВБ, изменение температурного режима [1–3]. По патентным данным [4], при синтезе инициаторов для получения звездчатых полидиенов при соотношении [ДВБ] : [Li] от 0,5 : 1 до 20 : 1 применяли сополимеризацию стирола и ДВБ с добавлением электронодоноров. Представляло интерес исследовать влияние стирола на реакцию инициирования ДВБ литийалкилами в отсутствие электронодонорных добавок при соотношении [ДВБ] : [Li] $\leq 0,5$, когда роль разветвления цепей минимальна, и использовать сополимер в качестве инициатора полимеризации изопрена.

Дозировку веществ и опыты по полимеризации проводили в вакууме в цельнопаянной стеклянной аппаратуре. ДВБ (смесь *пара*- и *мета*-изомеров в этилстироле 15 : 35 : 50) и окись пропилена осушали гидридом кальция и переконденсировали в вакууме. Стирол, изопрен и толуол осушали этиллитием. ММ полимеров определяли методом измерения тепловых эффектов конденсации на приборе фирмы «Хитачи» (модель 115). ММР оценивали методом ГПХ на хроматографе «Уотерс-200». УФ-спектры снимали на спектрофотометре фирмы «Шимадзу» (модель 365) в кварцевых кюветах в вакууме. Содержание OH-групп определяли по ИК-спектрам полимеров по методике, описанной в работе [5].

Проводили сополимеризацию ДВБ и стирола в толуоле под действием вторично-го бутиллития (втор-BuLi) и этиллития (EtLi) при соотношении [ДВБ] : [Li] $\leq 0,5$ при 20°. Через 3–4 ч после начала реакции часть раствора «живого» олигомера дезактивировали спиртом, сушили под вакуумом и измеряли ММР. К оставшемуся раствору добавляли изопрен. Полимеризацию обрывали окисью пропилена, вследствие чего на концах цепи возникали группы OLi. Для гидролиза алкоголятной группы полимер обрабатывали водой.

Как видно из таблицы, полимеры, полученные под действием вторичного BuLi, имеют узкое ММР и функциональность, близкую к двум, следовательно, на полимерную цепь приходится одна молекула ДВБ. На рис. 1 приведена кривая ММР сополимера стирола и ДВБ, который был дезактивирован спиртом до добавления изопрена. ММР несколько расширяется в высокомолекулярной области, что, по-видимому, связано с образованием небольшого количества разветвленного полимера. Ширина ММР выделенного штрихом симметричного пика равняется 1,18 (рис. 1, кривая 1). Полученные данные дают основание полагать, что ДВБ исчерпывается в основном на начальной стадии реакции. Этот вывод подтверждается УФ-спектрами «живых» цепей, снятых на различных стадиях сополимеризации ДВБ и стирола (рис. 2). Практически в течение всей реакции наблюдается полоса 333 нм, характерная для полистириллития (ПС-Li). Только в первые 20 мин полоса сдвинута в коротковолновую область на 6–8 нм. На рисунке видны также узкие полосы незаполимеризованного стирола 282 и 291 нм, которые исчезают только через 2 ч после начала реакции.

На рис. 2 представлен УФ-спектр олигомера ДВБ, полученный при соотношении [ДВБ]:[*втор*-BuLi]=0,5, который имеет максимум при 315 нм. Отнесение его к конкретной форме аниона ДВБ затрудняет противоречивость литературных данных [6–8]. Полученные результаты

Рис. 1. Гель-хроматограммы сополимеров стирола и ДВБ. Условия синтеза приведены в таблице

Рис. 2. УФ-спектры раствора «живого» сополимера ДВБ и стирола на разных этапах реакции (1–3) и олигомера ДВБ (4), полученных при инициировании *втор*-BuLi. Время полимеризации при 20° 22 (1, 4), 75 (2) и 184 мин (3)

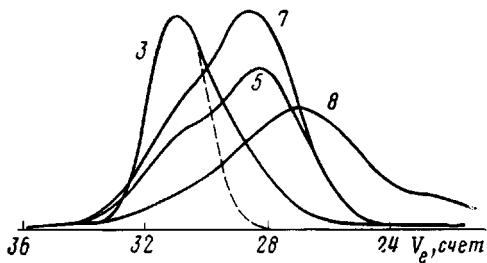


Рис. 1

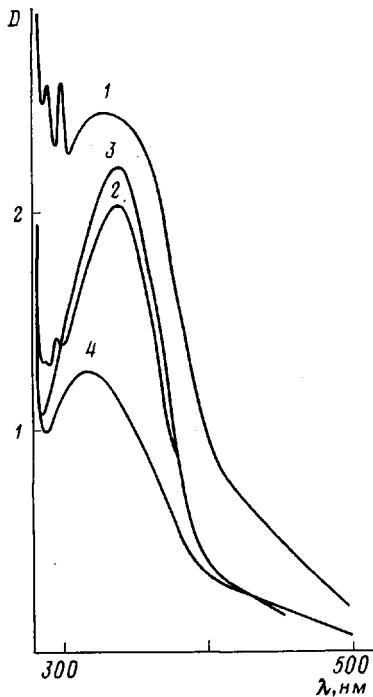


Рис. 2

свидетельствуют о том, что практически в течение всей реакции в растворе присутствует только анион ПС-Li, а ДВБ исчезает, по-видимому, в первые минуты реакции, что проявляется в УФ-спектрах «живого» сополимера по смещению максимума поглощения в начале реакции.

При применении EtLi, который инициирует значительно медленнее, чем *втор*-BuLi, сополимеры стирола и ДВБ, а также полученный на их

**Условия синтеза и характеристика полимеров
([Li]=0,03–0,07 моль/л; 20°)**

Опыт, №	Инициатор	ДВБ [Li]	Стирол [Li]	\bar{M}_n ПДС *	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$ ПДС	\bar{M}_n полиизо- прена **	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$ полиизо- прена	ОН- группы, вес. %	Функцио- нальность
1	<i>Втор</i> -BuLi	0,517	5,89	2250	—	6200	1,39	0,530	1,94
		0,494	2,94	2000	—	6700	1,35	0,550	2,16
		0,465	3,10	1380	1,80	6500	1,20	0,658	1,93
		0,496	0	—	—	4900	2,09	0,620	1,78
5	EtLi	0,524	3,0	2560	3,13	4600	1,87	0,411	1,11
		0,486	3,1	1670	3,16	5100	1,76	0,364	1,09
		0,478	3,2	1960	2,64	—	—	—	—
		0,897	5,7	3490	8,98	—	—	—	—

* Сополимер ДВБ и стирола, дезактивированный спиртом до добавления изопрена.

** Жидкий олигомер, полученный после добавления изопрена к «живому» ПДС. Полиизопреновая часть полимера содержит 70–78% 1,4-цис-, 14–22% 1,4-транс- и 8% 3,4-звеньев.

основе ПИ имеют широкое ММР (таблица, рис. 1). Функциональность полиизопрена ~1. На основании этого можно было бы предположить, что в реакцию вступает только одна двойная связь ДВБ. Однако в этом случае полученный сополимер ДВБ и стирола должен был содержать свободные двойные связи. Нами было измерено содержание свободных двойных связей по интенсивности полосы 296 нм в УФ-спектрах растворов сополимеров в хлороформе по методике, описанной в работе [9]. Полученные сополимеры содержали только ~2% незаполимеризованных двойных связей. В сополимерах стирола и ДВБ, полученных под действием *втор*-BuLi, свободные двойные связи не обнаружены.

По-видимому, существенные отличия ММР и функциональности полимеров, полученных под действием EtLi, связаны с медленным инициированием. При медленном инициировании ДВБ успевает в значительной степени заполимеризоваться, и только после добавления изопрена протекает инициирование под действием основного количества EtLi с образованием монофункционального полимера.

Таким образом, только применение такого активного инициатора, как *втор*-BuLi, приводит к образованию дилитиевого производного. По-видимому, в этом случае ДВБ реагирует по обеим двойным связям в начале реакции, а роль стирола заключается в подавлении реакции роста ДВБ, приводящей к разветвлению цепи. Кроме того, известно, что вторая двойная связь ДВБ менее активна в реакции с *втор*-BuLi, чем первая [10, 11]. Возможно, что эта реакция облегчается после присоединения первой молекулы стирола.

ЛИТЕРАТУРА

1. Morrison R. S., Kamienski C. W. Pat. 3725368 USA.
2. Strecker R. A. H. Pat. 3862251 USA.
3. Popov G., Schwachula G. // Plaste und Kautschuk. 1979. B. 26. S. 263.
4. Burchard W., Eschwey H. Pat. 3951931 USA.
5. Пакуро Н. И., Поляков Д. К. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 10. С. 2196.
6. Worsfold D. J. // Macromolecules. 1970. V. 3. № 5. P. 514.
7. Young R. N., Fetter L. J. // Polymer Preprints. 1977. V. 18. № 1. P. 693.
8. Worsfold D. J., Zilliox J. G., Rempp P. // Canad. Chem. 1969. V. 47. № 18. P. 3379.
9. Braun D., Keppler H. G. // Makromolek. Chem. B. 1965. B. 82. S. 132.
10. Kamienski C. W., Morrison R. S. Pat. 3954894 USA.
11. Kamienski C. W., Morrison R. S. Pat. 4039593 USA. РЖХим. 1978. № 7. 7C210.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
13.VI.1986

УДК 541.64 : 543.422.27

СПИНОВЫЙ ЭФФЕКТ МАГНИТОСОПРОТИВЛЕНИЯ В ПОЛИМЕРАХ, СОДЕРЖАЩИХ ПАРАМАГНИТНЫЕ ЦЕНТРЫ

Соколик И. А., Кадыров Д. И., Минасян Г. Г.,
Франкевич Е. Л., Чхеидзе И. И., Промыслов В. В.,
Шерле А. И., Ванников А. В.

Вопрос о связи электрических свойств полимеров с их парамагнетизмом неоднократно обсуждался в литературе, но не нашел однозначного ответа [1–3]. Новый подход к выяснению этой связи, основанный на обнаружении спинового эффекта магнитосопротивления, осуществлен в работе [4], посвященной изучению роли парамагнитных дефектов в цепи сопряжения — «солитонов», в прыжковом переносе заряда в полиацетилене. В настоящей работе сообщается о наблюдении зависимости от магнитного поля темновой проводимости полимеров с парамагнитными центрами.