

4. Мирошников Ю. П., Каминский М. Л., Кулезнев В. Н. // Коллоид. журн. 1979. Т. 41. № 6. С. 1112.
5. Мирошников Ю. П., Гольман А. М., Кулезнев В. Н. // Коллоид. журн. 1979. Т. 41. № 6. С. 1120.
6. Цебренко М. В., Данилова Г. П. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 12. С. 2562.
7. Tsebrenko M. V., Rezanova N. M., Vinogradov G. V. // Polymer Engng Sci. 1980. V. 20. № 15. P. 1023.
8. Аблазова Т. И., Цебренко М. В., Виноградов Г. В., Ярлыков Б. В. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 6. С. 1385.
9. Цебренко М. В., Бензар А. И., Юдин А. В., Виноградов Г. В. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 4. С. 830.
10. Цебренко М. В., Осадчая Н. Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1985. Т. 28. № 8. С. 92.
11. Tomotika S. // Proc. Roy. Soc. London A. 1935. V. 150. P. 322.
12. Tomotika S. // Proc. Roy. Soc. London A. 1936. V. 153. P. 302.
13. Цебренко М. В., Аблазова Т. И., Виноградов Г. В., Юдин А. В. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 2. С. 420.
14. Липатов Ю. С., Файнерман А. Е., Анохин В. В. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 231. № 2. С. 381.
15. Федоткин И. М., Багнова В. В., Гилимъянов Ф. Г., Сивецкий В. И. // Хим. технология. 1981. № 4. С. 40.
16. Han C. D., Funatsu K. // J. Rheol. 1978. V. 22. № 2. P. 113.
17. Цебренко М. В. // Хим. волокна. 1983. № 3. С. 28.
18. Вебер К. // Двигатели внутреннего сгорания. М.-Л., 1936. С. 25.
19. Van Oene H. J. Colloid Interface Sci. 1972. V. 40. № 3. P. 448.

Киевский технологический институт
легкой промышленности

Поступила в редакцию
7.V.1986

УДК 541.64:547.253.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИСТИРИЛЛИТИЯ С ЛИТИЙАЛКИЛАМИ

Пакуро Н. И., Поляков Д. К.

Образование перекрестных ассоциатов между литийалкилами и возникающими «живыми» цепями — один из центральных вопросов механизма инициирования анионной полимеризации в углеводородных средах. Инициирование полимеризации стирола вторичным литийбутилом (*втор-BuLi*) является первой стадией синтеза термоэластопластов на основе стирола и бутадиена, и ММР образующегося блока в значительной мере определяет характеристики всего продукта в целом. Образование перекрестных ассоциатов показано на примере полизопрениллития (**ПИ-Li**) и *втор-BuLi* в гексане [1] и изучено методами светорассеяния и вискозиметрии [2, 3]. Однако в случае полистириллития (**ПС-Li**) вопрос остается открытым. С целью выяснения возможности их образования представляло интерес изучить влияние добавления литийорганических соединений (**ЛОС**) на характеристическую вязкость и УФ-спектры **ПС-Li**.

Измерения характеристической вязкости проводили на вискозиметре Уббелоде, модифицированном для вакуумных условий, при 25° в бензole. Значения ММ рассчитывали по формуле $[\eta] = 2,7 \cdot 10^4 \cdot M^{0,66}$ [4]. УФ-спектры измеряли на спектрофотометре фирмы «Шимадзу» (модель 365) в цельнопаянных кварцевых кюветах. Растворители и стирол осушали этиллитием (*EtLi*). **ПС-Li** получали при инициировании полимеризации стирола *втор-BuLi*.

Проведены измерения характеристической вязкости **ПС** до и после добавления *втор-BuLi*. Полученные результаты приведены в табл. 1. Образование перекрестных ассоциатов **ПС-Li** и *втор-BuLi* можно представить в

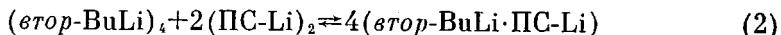
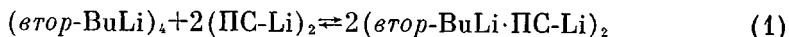
Таблица 1

**Изменение характеристической вязкости и молекулярной массы
ПС-Li в бензоле при добавлении *втор*-BuLi (25°)**

[<i>втор</i> -BuLi], ммоль/л	[<i>втор</i> -BuLi] /[ПС-Li]	Характеристическая вязкость, дл/г		$\bar{M}_1 \cdot 10^{-2}$	$\bar{M}_2 \cdot 10^{-2}$	\bar{M}_1 / \bar{M}_2
		[η] ₁	[η] ₂			
10,3	1,10	0,24	0,24	296	296	1,0
4,7	1,22	0,34	0,29	500	390	1,3
2,7	3,45	0,43	0,32	710	460	1,5
2,7	6,61	0,43	0,32	710	460	1,5
2,3	7,05	0,45	0,38	760	590	1,3

Примечание. [η]₁ и \bar{M}_1 — характеристическая вязкость и ММ исходного «живого» полимера; [η]₂, M_2 — после добавления *втор*-BuLi.

виде ряда равновесных стадий с различающейся стехиометрией



Как следует из уравнения, реакция (2) должна протекать с уменьшением ММ полимера вдвое. Из табл. 1 видно, что понижение этой величины существенно меньше.

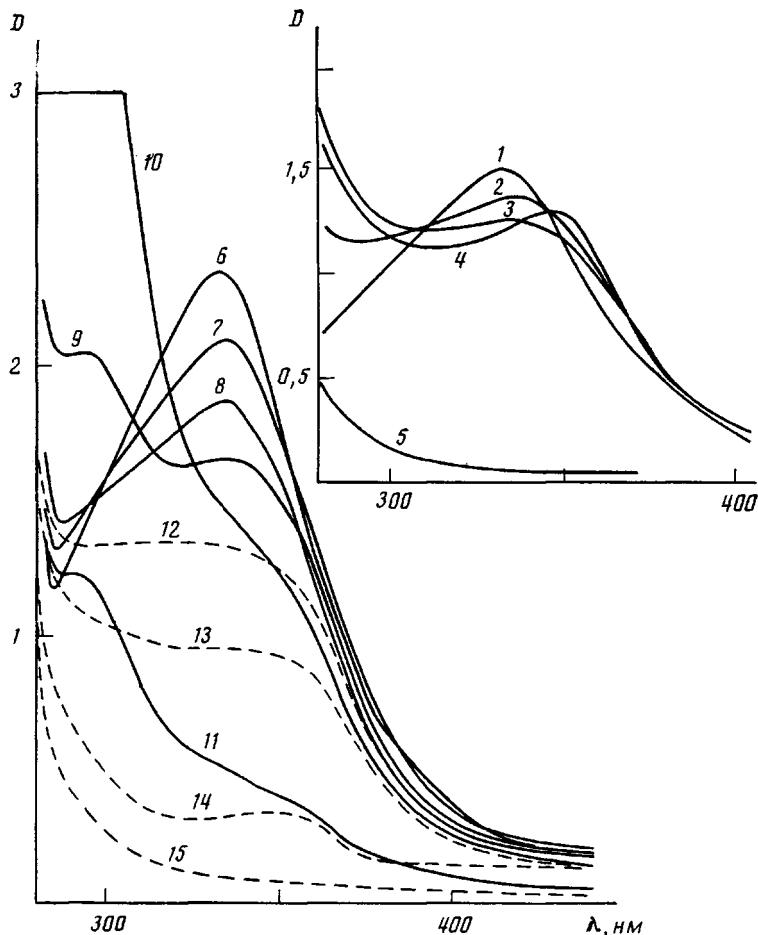
Как показано в работе [1], образование перекрестных ассоциатов ПИ-Li сопровождается слабым смещением полосы поглощения в УФ-спектрах в коротковолновую область при понижении коэффициента экстинкции на 10 %. В работе [5] показано, что УФ-спектры очень разбавленных растворов ПС-Li, где, по-видимому, «живой» полимер находится в значительной степени в неассоциированном состоянии, характеризуются максимумом поглощения, сдвинутым в коротковолновую область на 16 нм.

В случае образования перекрестных ассоциатов ПС-Li по реакции (2) можно было бы также ожидать сдвига полосы поглощения ПС-Li в коротковолновую область. Однако, как видно из рисунка, при добавлении *втор*-BuLi к раствору ПС-Li в отношении [*втор*-BuLi] : [ПС-Li] = 5–12 в бензоле и толуоле в течение нескольких часов не наблюдается существенных изменений спектра (кривые 1–3, 6–8). Максимум поглощения ПС-Li (334 нм в бензоле и 331 нм в толуоле) смещается, наоборот, в область длинных волн на несколько нм при слабом уменьшении интенсивности поглощения. Заметное расширение спектра обусловлено поглощением в коротковолновой области самого *втор*-BuLi. Через несколько суток наблюдается общее уменьшение интенсивности спектров и появление новых максимумов: в бензольном растворе 354 нм (кривая 4) и в толуоле – 292 нм (кривые 9–11). При выдерживании *втор*-BuLi в толуоле при тех же концентрациях (5–6 ммоль/л) в течение нескольких суток также наблюдается появление полосы 292 нм, которая, по данным работ [6, 7], относится к поглощению бензиллития.

При добавлении EtLi к ПС-Li наблюдается выпадение осадка, сильное расширение полосы и смещение ее в длинноволновую область (кривые 12–15).

Мы проследили также за изменением УФ-спектра при последовательном добавлении стирола к *втор*-BuLi в бензоле (табл. 2). Поглощение самого *втор*-BuLi в бензоле в области максимумов не искажает полученные спектры. Как видно из табл. 2, в интервале отношений [стирол] : [*втор*-BuLi] < 1 наблюдается полоса поглощения 326 нм, а в интервале от 1 до 2 по мере исчерпания стирола наблюдается смещение во времени полосы

поглощения в область длинных волн вплоть до достижения значения 334 нм, характерного для ПС-Li. Аналогичные данные получены и при использовании в качестве растворителя толуола. При выдерживании системы в течение нескольких суток наблюдается уменьшение интенсивности первоначального пика вплоть до его полного исчезновения и появление пика 292 нм.



Влияние последовательного добавления *v*-*tert*-BuLi (1–11) и EtLi (12–15) и времени реакции на УФ-спектр ПС-Lи в бензole (1–5) и толуоле (6–15). $T=20^\circ$. [ПС-Lи], ммоль/л: 1–4 – 1,17; 6–10, 12–15 – 4,74; 11 – 1,46; [*v*-*tert*-BuLi] : [ПС-Lи] = 0 (1, 6); 6,69 (2); 14,75 (3, 4); 5,0 (7); 12,5 (8–11); [EtLi] : [ПС-Lи] = 13,0 (12–15). Время реакции после добавления первой порции *v*-*tert*-BuLi 47 мин (2), второй порции 33 мин (3), 2 сут (4); первой порции *v*-*tert*-BuLi 65 мин (7); второй порции 240 мин (8), 3 сут (10, 11); после добавления EtLi 60 (12), 125 мин (13); 3 (14), 13 сут (15). 5 – УФ-спектр *v*-*tert*-BuLi в бензole. Концентрация 6,1 ммоль/л. Толщина кюветы 0,05 см

Следует отметить, что, судя по величинам коэффициентов экстинкции, приведенным в табл. 2, весь стирол, вводимый в систему при избытке *v*-*tert*-BuLi, расходуется на инициирование, т. е. скорость инициирования даже при столь малых соотношениях стирола и ЛОС намного больше скорости роста.

Несовпадение полос поглощения при различном порядке смешения компонент может быть связано с тем, что в случае добавления стирола к избытку *v*-*tert*-BuLi образовавшиеся молекулы стириллития с одной молекулой стирола имеют спектр, отличный от спектра ПС-Li. Это предположение подтверждается тем, что в интервале отношений [стирол] : [*v*-*tert*-

Таблица 2

Изменение параметров УФ-спектров при последовательном добавлении
стирола к раствору *втор*-BuLi в бензоле
(Толщина кюветы 0,05 см; 20°)

[<i>втор</i> -BuLi], ммоль/л	[Стирол] [<i>втор</i> -BuLi]	Время взаимо- действия, мин	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	Оптическая плотность D	$\varepsilon \cdot 10^4$, л/моль·см
6,10	0,193	6	326	0,474	—
		13	326	0,581	—
		29	326	0,604	—
		57	326	0,604	1,08
6,10	0,414	4	326	1,08	—
		10	326	1,22	—
		29	326	1,28	—
		76	326	1,23	1,07
5,59	111	2	334	3,67	—
		170	334	3,67	1,37
1,84	1,48	5	327	0,59	—
		22	328	0,91	—
		45	328	0,93	1,00
1,84	2,05	5	329	1,25	—
		10	330	1,27	—
		47	331	1,26	—
		47	333	1,25	—
		109	333	1,25	1,37
1,84	4,71	4	334	1,25	—
		140	334	1,25	1,37

BuLi] от 1 до 2, где уже нет свободного *втор*-BuLi, после окончания реакции инициирования в спектре наблюдается полоса поглощения 328 нм, а не 334 нм, характерная для ПС-Li (табл. 2).

Таким образом, методами вакуумной вискозиметрии и УФ-спектроскопии показано, что при добавлении *втор*-BuLi к ПС-Li затруднено образование перекрестных ассоциатов с разрывом димерных ассоциатов ПС-Li, что, возможно, связано с большой энергией их образования. Рядом авторов была измерена энталпия диссоциации ПИ-Li и ПС-Li в углеводородных средах [8]. Для равновесия тетрамер — димер ПИ-Li были найдены величины 37–46 кДж/моль, а для димеров ПС-Li — 91,3 кДж/моль. Полученные данные не исключают возможности образования перекрестных ассоциатов без разрыва димерных ассоциатов ПС-Li, например, по реакции (1).

ЛИТЕРАТУРА

1. Roovers J. E. L., Bywater S. // Macromolecules. 1968. V. 1. № 4. P. 328.
2. Schue F., Bywater S. // Macromolecules. 1969. V. 2. № 5. P. 458.
3. Hsieh H. L., Kitchen A. G. // Amer. Chem. Soc. Symp. Ser. 1983. V. 212. P. 291.
4. Perrin D. C. J Polymer Sci. 1951. № 7. P. 347.
5. Поляков Д. К., Гантмахер А. Р., Медведев С. С. // Высокомолек. соед. 1965. Т. 7. № 1. С. 182.
6. Cardona N., Figueruelo Y. J. R. // Ann. Quimica. 1972. V. 62. № 7/8. P. 967.
7. Waack R., McKeever L. D., Doran M. A. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1969. № 3. P. 117.
8. Young R. N., Quirk R. P., Fetters L. J. // Advances Polymer Sci. 1984. V. 56. P. 11.

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

Поступила в редакцию
12.V.1986