

В случае сополимеризации этилена с гексен-1 уравнение (5) хорошо описывает экспериментальную зависимость M_n от c_α (рис. 2) при значениях $M_{n1}=4,8 \cdot 10^4$ и $k_{0\alpha}=1,5 \cdot 10^{-3}$ л/моль·с; т. е. сольватация активного центра гексен-1 в $\sim 1,5$ раза увеличивает длину образующихся на нем макромолекул.

Таким образом, полученные экспериментальные результаты позволяют обосновать вывод о том, что при сополимеризации этилена с гексен-1, децен-1 и 4-метилпентен-1 на $TiCl_4 \cdot MgCl_2$ молекулы α -олефина выступают в качестве модификаторов центров роста, повышающих в 6–9 раз скорость роста на них полимерной цепи. В результате возрастает активность катализатора и ММ образующегося полимера.

Взаимодействие рассмотренных α -олефинов с $TiCl_4 \cdot MgCl_2$ в условиях суспензионной полимеризации хорошо описывается схемой равновесного эквимольного комплексообразования с константой устойчивости, близкой к единице.

ЛИТЕРАТУРА

1. Веселова Е. В., Северова Н. Н., Дунгов Ф. И., Голосов А. П., Карасев А. Н., Гольденберг А. Л., Крейцер Т. В., Бухгалтер В. И. // Сополимеры этилена. М., 1983. 224 с.
2. Georgeta A., Viorika D. // Mater. Plast. 1982. V. 19. № 4. P. 207.
3. Кренцель Б. А. // Современные тенденции в химии полиолефинов. М., 1983. С. 5.
4. Лейтман М. И., Козырева Р. П., Гузенко Г. П., Михайлова Л. А. // Современное состояние и тенденции развития производства линейного полиэтилена низкой плотности на установках низкого и высокого давления. М., 1983. 42 с.
5. Finley S. // Plast. World. 1984. V. 42. № 12. P. 38.
6. Karol F. J. // Catal. Rev. Sci. Engng. 1984. V. 26. № 3/4. P. 557.
7. Pasquon I., Giannini U. // Catal. Sci. and Technol. 1984. V. 6. P. 65.
8. Чирков Н. М., Матковский П. Е., Дьячковский Ф. С. // Полимеризация на комплексных металлоорганических катализаторах. М., 1976. С. 142.
9. Будтов В. П., Пономарева Е. Л., Беляев В. М. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 9. С. 2152.
10. Чирков Н. М., Матковский П. Е. // Сополимеризация на комплексных катализаторах. М., 1974. 232 с.
11. Жубанов Б. А., Заворохин Н. Д. // Координация и катализ полимеризации олефинов. Алма-Ата, 1987. 251 с.
12. Burfield D. // Polymer. 1984. V. 25. № 11. P. 1645.
13. Харти Ч., Бергес К., Оллок Р. // Равновесия в растворах. М., 1983. 360 с.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

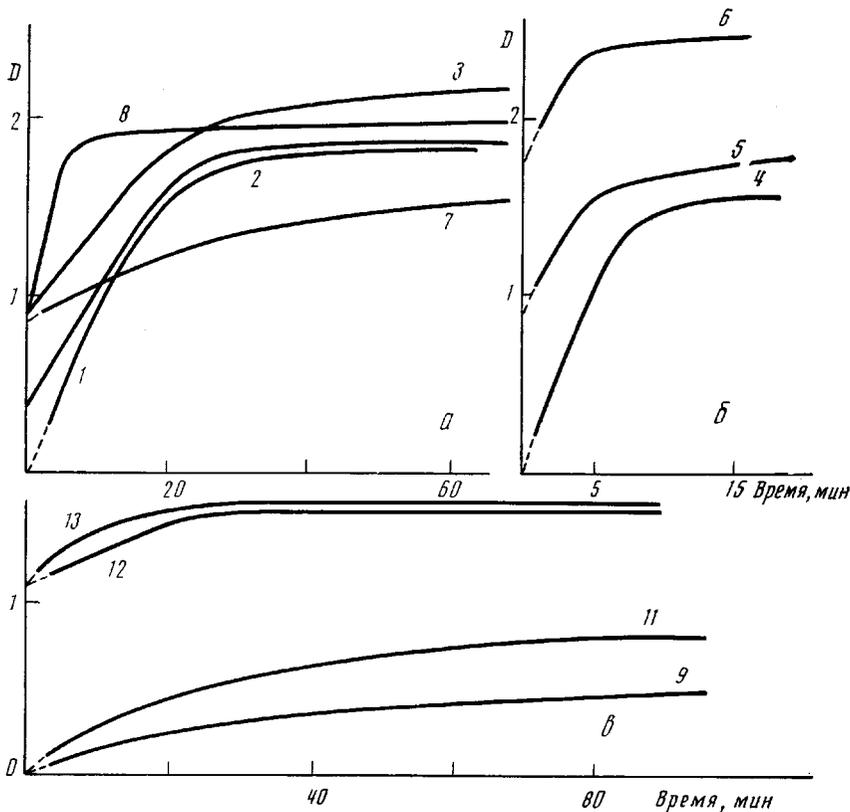
Поступила в редакцию
8.IV.1988

УДК 541.64:547(538.141+253.4)

СМЕШАННЫЕ ЛИТИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ КАК ИНИЦИАТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА

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

Известно, что при смешении некоторых литийорганических соединений (ЛОС) в углеводородной среде наряду с самоассоциатами образуются перекрестные ассоциаты. Описаны комплексы метиллития MeLi и этиллития EtLi, MeLi и фениллития, нормального бутиллития *n*-BuLi и третичного бутиллития *трет*-BuLi [1]. По патентным данным, добавление *втор*-BuLi и *n*-BuLi к EtLi повышает растворимость последнего в углеводородах [2, 3], что также указывает на образование перекрестных комплексов.



Зависимость оптической плотности растворов ПСЛі при 333 нм от продолжительности реакции при различном соотношении $[n\text{-BuLi}] : [\text{втор-BuLi}]$ (а, б) и $[\text{изо-BuLi}] : [\text{втор-BuLi}]$ (в). Номера кривых соответствуют номерам опытов, приведенным в таблице

Соединения, содержащие Li у первичного и вторичного атомов углеводородного радикала, ведут себя по-разному при использовании их в качестве инициаторов полимеризации углеводородных мономеров. Так, *втор-BuLi* реагирует со стиролом почти мгновенно с образованием полистирольного аниона (фронтальное иницирование), в то время как *EtLi* и *n-BuLi* вступают в эту реакцию сравнительно медленно. В связи с тем что совместное использование инициаторов сильно различающейся активности имеет определенные технологические перспективы (удешевление инициатора, улучшение показателей синтеза при применении смеси галлоидных алкилов, повышение стабильности *втор-BuLi* при хранении), представляло интерес выяснить, как ведут себя их смеси в реакции со стиролом.

Индивидуальные ЛОС синтезировали по реакции соответствующих галлоидных алкилов с литием, активированным 5% натрия. Выход по алкилу 70–90%. Коэффициенты полидисперсности образующихся полимеров и среднечисленные ММ определяли методом ГПХ на приборе фирмы «Уотерс» (модель 200). Опыты по полимеризации и дозировку веществ проводили в цельнопаяной стеклянной аппаратуре в вакууме в растворе бензола. Реакция начиналась в момент разбивания тонкостенного стеклянного шарика с раствором ЛОС в ампуле с припаянной к ней кварцевой кюветой толщиной 0,05 см. В процессе реакции снимали участок спектра вблизи максимума $\lambda = 333$ нм полосы поглощения аниона полистириллития ПСЛі через определенные временные интервалы (по секундомеру или в автоматическом режиме через несколько секунд) на приборе фирмы «Шимадзу» (модель 365).

На рисунке, а, б представлены зависимости оптической плотности раствора при 333 нм от продолжительности реакции при различном со-

**Условия синтеза ПСЛі под действием смешанных ЛОС и его
молекулярно-массовые характеристики
(Растворитель – бензол; 26°)**

| Опыт, № | ЛОС | [Сти- рол], моль/л | [ЛОС], ммоль/л | | Мольная доля втор-BuLi | $\frac{D_0}{D_\infty}$ | $\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$ | | $\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$ | |
|------------|---------------------------------|--------------------------|-------------------|--------------------|------------------------------|------------------------|-------------------------------|----------------|---------------------------|----------------|
| | | | по за- грузке | по спект- ру | | | найдено | вычис- лено | найдено | вычис- лено |
| 1 | <i>n</i> -BuLi | 0,38 | 3,29 | 2,93 | 0 | 0 | 1,267 | — | 14,4 | 12,1 |
| 2 | <i>n</i> -BuLi+ +втор-BuLi | 0,38 | 3,26 | 3,13 | 0,23 | 0,20 | 1,205 | 1,216 | 14,2 | 12,3 |
| 3 | То же | 0,38 | 3,39 | 3,31 | 0,50 | 0,44 | 1,183 | 1,150 | 14,5 | 11,9 |
| 4 | <i>n</i> -BuLi | 0,925 | 3,22 | 2,64 | 0 | 0 | 1,210 | — | 40,3 | 36,5 |
| 5 | <i>n</i> -BuLi+ +втор-BuLi | 0,968 | 3,14 | 3,23 | 0,46 | 0,45 | 1,131 | 1,106 | 36,2 | 31,2 |
| 6 | То же | 0,858 | 3,44 | 4,18 | 0,80 | 0,68 | 1,125 | 1,048 | 26,2 | 21,4 |
| 7 | » | 0,081 | 3,19 | 2,55 | 0,50 | 0,52 | 1,328 | — | 3,21 | 2,66 |
| 8 | » | 2,22 | 3,09 | 3,11 | 0,50 | 0,45 | 1,097 | — | 57,1 | 62,2 |
| 9 | <i>изо</i> -BuLi | 0,433 | 3,98 | 0,733 | 0 | 0 | 1,433 | — | 55,0 | 11,3 |
| 10 | » | 0,424 | 6,31 | 1,23 | 0 | 0 | 1,378 | — | 35,1 | 7,0 |
| 11 | » | 0,427 | 8,70 | 1,32 | 0 | 0 | 1,422 | — | 38,5 | 5,1 |
| 12 | <i>изо</i> -BuLi+ +втор-BuLi | 0,366 | 3,50 | 2,16 | 0,50 | 0,44 ** | 1,145 | — | 20,5 | 10,9 |
| 13 | То же | 1,60 | 3,69 | 2,29 | 0,50 | 0,42 ** | 1,134 | — | 84,1 | 45,0 |

* D_0/D_∞ — отношение величины оптической плотности раствора полистириллития при $\lambda=333$ нм в начальный момент иницирования (экстраполяция к $t=0$ (рисунок)) к величине оптической плотности в конце реакции.

** Величины даны по отношению к расчетной оптической плотности при полном иницировании; $\epsilon=13\ 000$ л/моль·см [5].

отношении [*n*-BuLi]:[втор-BuLi]. Условия реакции приведены в таблице. Как видно из рисунка, в начале реакции оптическая плотность раствора существенно выше нуля. Вероятно, за время, необходимое для смешения компонентов (1–2 мин), проходит иницирование под действием втор-BuLi, а затем протекает медленная реакция с участием *n*-BuLi со скоростью, близкой к той, которая была бы в отсутствие втор-BuLi. Как видно из таблицы, относительная величина оптической плотности, с которой начинается медленная часть реакции, соответствует доле втор-BuLi в смешанном инициаторе. Аналогичные результаты получены для смесей EtLi – втор-BuLi и *изо*-бутиллитий *изо*-BuLi – втор-BuLi.

При применении индивидуального *изо*-BuLi в качестве инициатора обнаружено, что реакция со стиролом протекает с резким замедлением в ходе процесса и останавливается на 10–30%-ной конверсии по инициатору при наличии непрореагировавшего стирола (видно по поглощению в области 280–300 нм) (рисунок, в). Причины этого явления неясны, однако аналогичный ход реакции был отмечен в работе [4] при использовании в качестве инициатора трет-BuLi. Резкое замедление иницирования в ходе процесса наблюдается и в случае включения *изо*-BuLi в смешанный с втор-BuLi инициатор.

Полученные результаты с большой вероятностью свидетельствуют о том, что компоненты смешанного инициатора вступают в реакцию со стиролом независимо. Подтверждением этому служат также данные по полидисперсности образующихся полимеров. В таблице приведены значения \bar{M}_w/\bar{M}_n полистирола в сравнении с расчетными значениями. При расчете предполагали, что полимер состоит из двух фракций, полученных при независимой полимеризации стирола под действием втор-BuLi и *n*-BuLi. Считая \bar{M}_n обеих фракций одинаковыми и $\bar{M}_w=\bar{M}_n$ для фракции, иницированной втор-BuLi, рассчитывали \bar{M}_w смеси по формуле

$$\bar{M}_w = \bar{M}_{w1}\omega_1 + \bar{M}_{w2}\omega_2 = \bar{M}_n\omega_1 + \bar{M}_n\omega_2 (\bar{M}_w/\bar{M}_n)_2,$$

где ω_1 и ω_2 — весовые доли фракций; $(\bar{M}_w/\bar{M}_n)_2$ — коэффициент полидисперсности полимера, полученного при проведении полимеризации в тех же условиях под действием *n*-BuLi.

Как видно из таблицы, значения коэффициентов полидисперсности, полученные по данным ГПХ, и расчетные значения находятся в хорошем согласии.

Таким образом, полученные данные по иницированию полимеризации стирола смесью инициаторов с существенно различающейся активностью свидетельствуют об отсутствии явно выраженного эффекта синергизма или выравнивания активности отдельных компонентов. Это позволяет с большой долей вероятности предположить, что они вступают в реакцию последовательно и независимо.

ЛИТЕРАТУРА

1. Талалаева Т. В., Кочешков К. А. Методы элементоорганической химии. Литий, натрий, калий. М., 1971. С. 22, 27.
2. Пат. 4460515 США.
3. Пат. 4399078 США.
4. Young R. N., Quirk R. P., Fetters L. J. // *Advances Polymer Sci.* 1984. V. 56. P. 25.
5. Worsfold D. J., Bywater S. *Canadian J. Chem.* 1960. V. 38. № 10. P. 1891.

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

Поступила в редакцию
11.IV.1988

УДК 541.64:547.562.3

ПОЛИМЕРНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ГАЛОИДФЕНОЛОВ С ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ БИОЦИДНОЙ АКТИВНОСТЬЮ

Абдуллаев О. Г., Цой О. Г., Календарева Т. И.,
Рашидова С. Ш., Штильман М. И.

Контроль за действием биологически активных веществ, предназначенных для применения в различных областях, в частности в сельском хозяйстве, по мере расширения их ассортимента и сфер использования становится все более важным и необходимым. В этой связи перспективными по сравнению с низкомолекулярными биологически активными веществами являются их полимерные формы. Макромолекулярная природа таких систем позволяет контролировать лабильность препаратов, скорость доставки активного вещества в зону его действия, продолжительность этого действия, а также позволяет снизить летучесть препарата и скорректировать его растворимость.

В настоящее время накоплен обширный материал, посвященный различным типам биологически активных полимеров. Его анализ показывает, что применительно к биологически активным полимерам сельскохозяйственного назначения имеющаяся литература в основном касается методов синтеза, однако в ней почти не обсуждаются вопросы биологической активности таких систем, механизмов их действия, кинетики выделения низкомолекулярного активного вещества. Возможно, это определяется отсутствием надежных скрининговых биотестов и методов исследования процесса реализации этого действующего вещества как *in vitro*, так и *in vivo*. Хотя очевидно, что выяснение влияния типов химической