

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бычкова Т. И., Изюмников А. Л., Работнова Е. Н., Цайлингольд В. Л., Ермакова В. Д., Кригер А. Г., Фрончек Э. В. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 6. С. 456.
2. Кригер А. Г., Грачев В. П., Смирнов Б. Р., Фрончек Э. Ф., Морозов В. А., Королов Г. В. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 3. С. 231.
3. Общий практикум по органической химии/Под ред. Коста А. Н. М., 1965. С. 627.
4. Дубровин В. И., Брянцев Б. И., Панов В. П. // Хим.-фармацевт. журн. 1985. № 3. С. 171.
5. Френкель С. Я. Введение в статистическую теорию полимеризации. М., 1965. С. 41.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
06.05.89

УДК 541.64:547.538.141

© 1990 г. Н. И. Пакуро, Е. Д. Рогожкина, Д. К. Поляков

### ПЕРЕДАЧА ЦЕПИ НА ТОЛУОЛ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЛИТИЙОРГАНИЧЕСКИХ ИНИЦИATOROВ

Методом УФ-спектроскопии показано, что при выдерживании раствора полистириллития в толуоле в течение длительного времени исчезает полоса поглощения «живого» полимера ( $\lambda_{\text{макс}}=334$  нм) и появляется новая полоса с максимумом при 296 нм, относящаяся, вероятно, к бензиллитию. Добавление новой порции стирола приводит к возобновлению полимеризации и появлению полосы 334 нм. Сделан вывод о том, что при полимеризации стирола под действием литийорганических инициаторов в толуоле протекает медленная реакция передачи цепи на растворитель. Согласно сделанной оценке, отношение скорости передачи цепи к скорости роста составляет величину менее  $10^{-5}$ .

Известно, что передача цепи на толуол при полимеризации стирола под действием натрийорганических соединений протекает со значительной скоростью [1, 2]. Однако нет единого мнения по вопросу о том, идет ли такая реакция при использовании в качестве инициатора литийорганических соединений. Наблюдаемое небольшое уширение ММР по ходу полимеризации стирола под действием *n*-бутиллития (*n*-BuLi) объяснено в работе [3] очень медленным протеканием передачи цепи на толуол, в то время как в работе [4] доказывается, что имеет место передача цепи на мономер. При наличии стадии передачи цепи на толуол, если даже эта реакция очень медленная, выдерживание «живого» полистириллития (PCLi) в толуоле в течение длительного времени должно привести к уменьшению числа стирильных активных центров и появлению в растворе бензиллития или толиллития. Для изучения этого явления нами было исследовано изменение УФ-спектров растворов «живого» PCLi в толуоле по мере их выдерживания при комнатной температуре в течение нескольких недель.

УФ-спектры снимали в цельнопаянных кварцевых кюветах в условиях вакуума. Синтез PCLi проводили путем полимеризации стирола под действием *втор*-BuLi. Очистка веществ и методика измерения УФ-спектров описаны в работе [5]. ММ и ММР определяли методом ГПХ на приборе фирмы «Уотерс».

Как видно из рис. 1, уже через 3 сут уменьшается на 30% полоса поглощения PCLi 334 нм и появляется новая полоса в области 300 нм, а через месяц полоса поглощения 334 нм исчезает полностью и остается полоса 296 нм. Эта же полоса наблюдается в УФ-спектрах растворов *втор*-BuLi в толуоле при выдерживании при комнатной температуре в течение длительного времени (рис. 2). По данным работ [6, 7], полоса в этой области относится к поглощению бензиллития. Об этом же свидетельствует тот

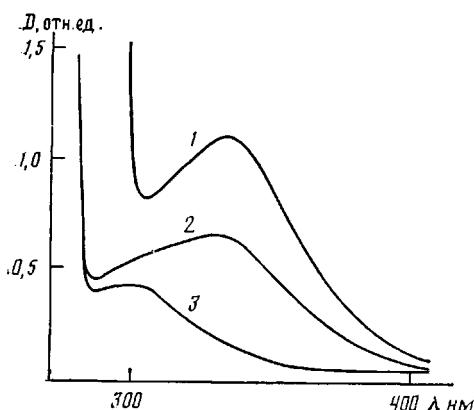


Рис. 1

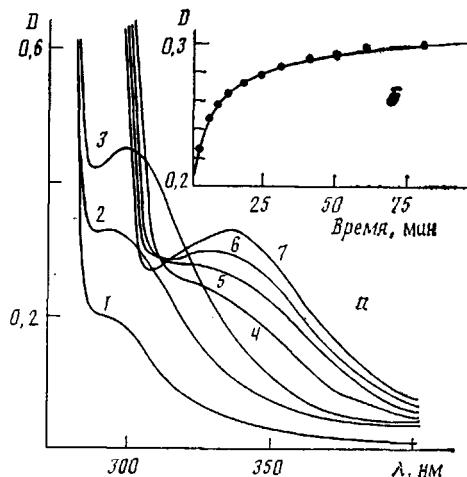


Рис. 2

Рис. 1. Изменение УФ-спектра ПСЛи в процессе выдерживания «живого» полимера при комнатной температуре. Время выдерживания 0 (1), 3 (2) и 30 сут (3). Здесь и на рис. 2 условия синтеза ПСЛи приведены в таблице (опыт 1)

Рис. 2. а — УФ-спектры втор-BuLi в процессе выдерживания в течение 2 (1) и 13 сут (2) и ПСЛи после выдерживания в течение 30 сут при комнатной температуре (3) и в процессе реинициирования при 26° после добавления новой порции стирола (4-7). Время реакции 2 (4), 12 (5), 50 (6) и 225 мин (7). б — Зависимость оптической плотности при  $\lambda = 334$  нм от времени в процессе реинициирования

Рис. 3. Кривая ММР полистирола, полученного после реинициирования. Условия синтеза полимера приведены в таблице (опыт 1)

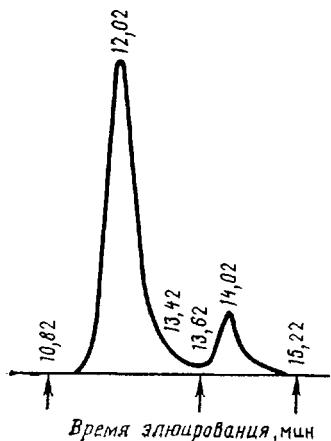


Рис. 3

факт, что выдерживание ПСЛи в бензole в течение месяца привело лишь к уменьшению полосы 334 нм на 15% без появления новых пиков. Кроме того, в работе [8], в которой исследовали передачу цепи на толуол при полимеризации бутадиена под действием натриевого инициатора, по ИК-спектрам полученных олигомеров показано, что эта реакция протекает путем замещения водородного атома метильной группы, а не кольца.

Добавление дополнительной порции стирола к раствору ПСЛи, выдержанному в течение месяца, приводит к медленному появлению вновь полосы 334 нм и возобновлению полимеризации стирола (рис. 2), т. е. имеет место реинициирование. Наличие непрореагировавшего втор-BuLi в растворе исключено, так как известно, что это соединение вступает в реакцию инициирования стирола почти мгновенно. Как видно из таблицы, в реакцию реинициирования вступает лишь часть активных центров, и полученный после дополнительного введения стирола полимер должен быть смесью двух полимеров разной ММ. На рис. 3 представлена кривая ММР полученного таким образом полистирола. Как видно из рисунка, ММР бимодально. При этом, по данным таблицы, среднечисленные ММ пиков близки к расчетным величинам для исходного ПСЛи и полимера, полученного на реинициированных активных центрах, количество которых вычислено по УФ-спектрам.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что имеет

**Условия синтеза PCLi и молекулярно-массовые характеристики полимера  
после длительного выдерживания PCLi при комнатной температуре  
и реинициирования при 26°**

Опыт, №	Концентрация, моль/л			Время выдер- живания, сут	Реинициро- ванные актив- ные центры, моль.%	$\bar{M}_n \times$ $\times 10^3$ (рас- чет)	$\bar{M}_n \times$ $\times 10^3$ (ГПХ)	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$	$\bar{M}_n \times$ $\times 10^3$ (рас- чет)	$\bar{M}_n \times$ $\times 10^3$ (ГПХ)	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$	
	при синтезе PCLi		при реини- цииро- вании			[Li] · 10 <sup>3</sup> по спектру	[сти- рол]	[сти- рол]	первый пик	второй пик		
1	1,92	0,361	1,99	30	29	19,6	24,5	1,101	375	343	1,325	
2	9,44	0,403	1,54	15	82	4,41	4,00	1,112	21,2	37,2	1,196	

место передача цепи на толуол и при использовании в качестве инициатора литийорганического соединения, однако эта реакция протекает с низкой скоростью. В опытах, приведенных в таблице, за 3–5 сут число активных центров уменьшилось на 30 %. Отсюда при концентрации стирола 1 моль/л и концентрации активных центров 2 ммоль/л отношение скорости передачи цепи к начальной скорости роста составит величину  $<10^{-5}$ . Скорость реинициирования на 2–3 порядка выше скорости передачи. Если считать, что порядки скоростей роста и передачи цепи по инициатору одинаковы, то константа передачи цепи окажется  $\sim 10^{-7} \text{ л}^{1/2} \cdot \text{моль}^{1/2} \cdot \text{с}^{-1}$ . Несмотря на то что реакция передачи цепи протекает с малой скоростью, она может оказывать существенное влияние на ММР и фрагментарный состав конечных продуктов, например при синтезе блок-сополимеров, когда возникает необходимость в продолжительной выдержке промежуточных продуктов синтеза.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brower F. M., McCormick H. W. // J. Polymer Sci. A. 1963. V. 1. № 5. P. 1749.
2. Brooks B. W. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1967. № 2. P. 68.
3. Gatzke A. L. // J. Polymer Sci. A-1. 1969. V. 7. № 8. P. 2281.
4. Еремина М. А., Эренбург Е. Г., Згонник В. Н., Меленевская Е. Ю., Левенга-  
ген Е. Н., Пальчик Р. И. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 6. С. 1308.
5. Пакура Н. И., Китайнер А. Г., Поляков Д. К. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31.  
№ 12. С. 2644.
6. Waack R., McKeever L. D., Doran M. A. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1969. № 3.  
P. 117.
7. Cardona N., Figueruelo Y. J. R. // Ann. Quimica. 1972. V. 62. № 7/8. P. 967.
8. Басова Р. В., Рогожкина Е. Д., Нахманович Б. И., Кристалльный Э. В., Изюмни-  
ков А. Л., Сиднева В. В., Арест-Якубович А. А. // Высокомолек. соед. Б. 1986.  
Т. 28. № 8. С. 614.

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

Поступила в редакцию  
06.05.89