

УДК 547.40—7

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ДИАЛКЕНИЛАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В РЕАКЦИЯХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

*Р. М. Насирова, Л. С. Муравьева, Е. А. Мушина,
Б. А. Кренцель*

Впервые предприняты попытки обобщения и систематизации данных по исследованию особенностей полимеризации диалкенилароматических соединений. Рассмотрены механизмы радикальной, катионной и анионной полимеризации этих соединений, структура получающихся полимеров, представляющих теоретический и определенный практический интерес.

Библиография — 36 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1297
II. Радикальная полимеризация	1297
III. Катионная полимеризация	1299
IV. Анионная полимеризация	1301
V. Дилитиевый катализатор на основе метадизпропенилбензола	1306

I. ВВЕДЕНИЕ

Мономеры диалкенилароматического ряда (дивинилбензол, диизопропенилбензол) благодаря своей доступности и относительной устойчивости к самопроизвольной полимеризации представляют интерес для синтеза полимеров различной структуры.

Под влиянием катализаторов катионного типа осуществляется полимеризация *n*-диизопропенилбензола (*n*-ДИИПБ) в насыщенные и ненасыщенные полимеры, содержащие бензольные кольца в основной цепи. В отличие от *m*- и *p*-изомеров, при радикальной полимеризации *o*-дивинилбензола (*o*-ДВБ) получается частично циклизированный полимер. Анионные процессы, инициируемые литийорганическими соединениями, открывают широкие возможности для регулируемого синтеза полимеров с определенным комплексом свойств, блоксополимеров, реакционноспособных олигомеров, а также полифункциональных катализаторов полимеризации.

Относительная реакционная способность мономеров в реакции полимеризации зависит от полярности двойной связи, стабильности активной частицы, образующейся при присоединении мономера к растущей цепи, и от пространственных затруднений в переходном состоянии. Поэтому при рассмотрении радикальной, катионной и анионной полимеризации диалкенилароматических соединений мы учитывали эти факторы.

II. РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Реакционная способность замещенных стиролов в радикальной полимеризации широко исследовалась¹. Известно, что стирол имеет высокую электронную плотность двойной связи ($-0,80$). Бензильный радикал сильно стабилизирован в результате сопряжения с фенильным кольцом. В замещенных по кольцу стиролах в зависимости от типа вводимой группы и ее положения возможно как увеличение, так и уменьшение резонансной стабилизации радикала. Замещение водорода в винильной

группе стирола может также влиять на полярность мономера, резонансную стабилизацию соответствующего радикала, пространственные затруднения в переходном состоянии. Так, наличие метильной группы в α -положении делает винильную группу более электроотрицательной, но менее реакционноспособной, чем винильная группа в стироле, что может быть обусловлено пространственными затруднениями.

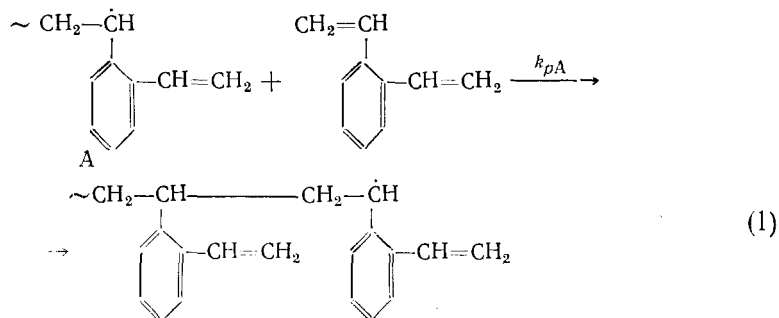
Известно, что заместитель в *пара*-положении оказывает влияние на реакционную способность стирола; *мета*-замещение незначительно или совсем не влияет на реакционную способность стирола. Харт² объясняет это различие тем, что *мета*-изомер не способен участвовать в резонансной стабилизации заряда, в то время как *пара*-изомер участвует в подобной стабилизации.

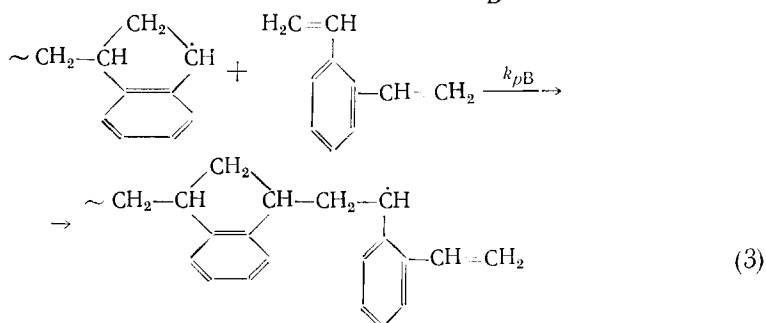
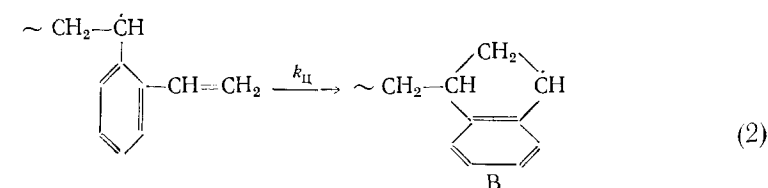
При радикальной полимеризации константа скорости роста для данного мономера зависит как от реакционной способности самого мономера, так и от реакционной способности образующегося из него радикала. Так, повышение энергии сопряжения, способствующее увеличению стабильности радикала, увеличивает также реакционную способность исходного мономера³.

Показано⁴, что *м*- и *п*-дивинилбензолы достаточно активно вступают в реакцию сополимеризации со стиролом, образуя пространственные сополимеры. Изучена⁵ сополимеризация *м*- и *п*-дивинилбензола со стиролом, инициируемая перекисью бензоила. Анализ сополимера при степени конверсии 2—3% привел к следующим значениям констант сополимеризации стирола (r_1) с *м*-дивинилбензолом (r_2) и стирола (r_1') с *п*-дивинилбензолом (r_3): $r_1=0,54$; $r_2=0,58$; $r_1'=0,15$; $r_3=1,22$, т. е. винильная группа в *п*-дивинилбензоле более реакционноспособна, чем в *м*-дивинилбензоле.

При гомополимеризации *м*- и *п*-дивинилбензолов с использованием в качестве инициатора динитрила изомасляной кислоты происходит обращение активности: *м*-дивинилбензол активнее *п*-дивинилбензола, т. е. алкенильная группа в *пара*-положении оказывает стабилизирующее влияние на радикал *п*-дивинилбензола⁶. Исследовалась также гомополимеризация *п*- и *м*-дивинилбензола с перекисью бензоила до точки гелеобразования⁷. Было показано, что *мета*-изомер также более реакционноспособен.

В отличие от *м*- и *п*-дивинилбензолов, при полимеризации *о*-дивинилбензола в большинстве случаев получаются растворимые полимеры, содержащие пятичленные циклы и двойные связи в боковой цепи. Полимеризация *о*-дивинилбензола проводилась при различных температурах в присутствии α, α' -азо-бис-изобутиронитрила в бензоле⁸. Остаточная ненасыщенность определялась спектрально и путем бромирования в CCl_4 . На основании проведенного исследования предложено три механизма реакции роста цепи:





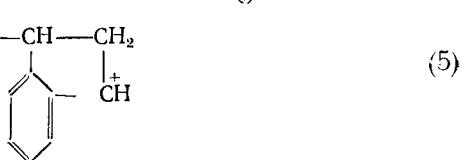
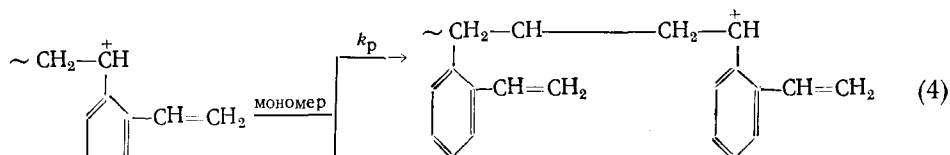
Содержание мономерных единиц с винильными группами уменьшается при понижении концентрации мономера в исходной смеси и с повышением температуры полимеризации, так как создаются благоприятные условия для циклизации. Указанный факт объясняется различием энергий активации для реакции роста полимерной цепи (1) и для внутримолекулярной реакции циклизации (2): растущий радикал А имеет несколько большую энергию резонанса, чем радикал стирола, а циклический радикал В обладает меньшей энергией резонанса.

Диизопропенилбензол (ДИПБ), как и другие соединения аллильного типа, обладает подвижным атомом водорода у α -углеродного атома ДИПБ. Вследствие этого сополимеризация различных мономеров с ДИПБ приводит к получению сополимеров с небольшим молекулярным весом⁹⁻¹¹. В одной из работ¹² приведены константы скорости передачи цепи на ДИПБ, найденные из зависимости степени полимеризации стирола от концентрации дивинильного мономера в исходной смеси. Эти константы имеют величину $8,59 \cdot 10^{-2} \pm 1,5 \cdot 10^{-5}$ для *м*-ДИПБ и $8,43 \cdot 10^{-2} \pm 3,6 \cdot 10^{-5}$ для *п*-ДИПБ (рассчитаны методом наименьших квадратов), т. е. они достаточно большие и практически равные, независимо от положения изопропенильных групп в бензольном кольце.

III. КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Катионная полимеризация диалкенилароматических углеводородов изучена ранее^{13, 15} на примере *о*-дивинилбензола и *п*-диизопропенилбензола.

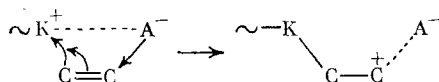
Предполагается, что реакция роста цепи *о*-дивинилбензола включает две конкурирующие стадии: интермолекулярный рост (4) и интрамолекулярную циклизацию (5):



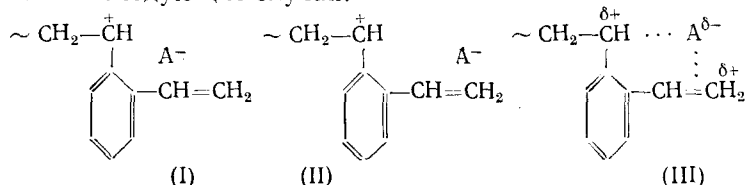
Константа циклизации определяется как соотношение двух констант:

$$r_{\text{ц}} = \frac{k_{\text{ц}}}{k_{\text{р}}}$$

При катионной полимеризации, особенно для сред с низкой диэлектрической проницаемостью, в которых противоион связан с растущим центром, акт роста полимерной молекулы можно представить как результат согласованного донорно-акцепторного действия ионной пары карбониевый ион — противоион на двойную связь мономера:



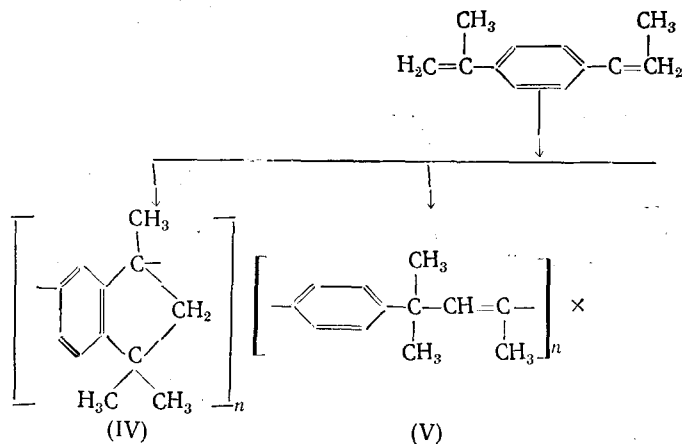
Поэтому структура растущей ионной пары зависит от природы аниона. Так, возможны следующие случаи:

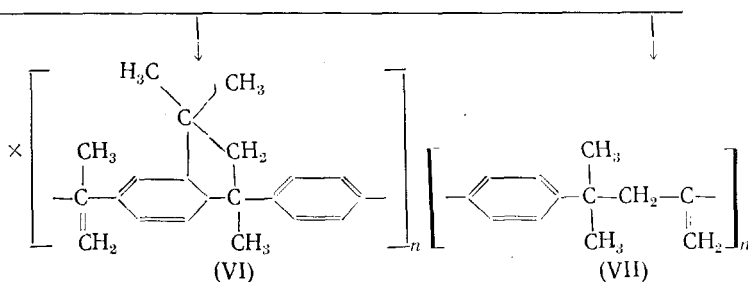


(здесь A^- — противоион).

Интересная корреляция найдена между величиной $r_{\text{ц}}$ и первичным потенциалом ионизации металла^{13, 14}. Так, порядок первичных потенциалов ионизации $Al > Ti > Sn > Fe > B > Zn$ согласуется с изменением $r_{\text{ц}}$ (исключая Ti и Sn). Сильные кислоты Льюиса приводят к ионной паре (I) и малому значению $r_{\text{ц}}$ ¹⁵. Слабое взаимодействие катиона с противоионом способствует образованию активного катиона (II) или распределению положительного заряда на непрореагировавшую винильную группу (III). В полярных, сильно сольватирующих средах, карбоний-ион может образовывать свободную ионную пару. Поэтому взаимодействие с винильной группой очевидно заменяется взаимодействием с молекулами полярного растворителя, уменьшая вклад интрамолекулярной циклизации. Величина $r_{\text{ц}}$ увеличивается с повышением температуры: 0,22 моль/л при -20°C и 1,2 моль/л при 20°C ¹⁵ (для дивинилбензола).

Показано^{16, 17}, что под влиянием катализаторов катионного типа ($TiCl_4$, $SnCl_4$) осуществляется полимеризация *n*-диизопропенилбензола в насыщенные и ненасыщенные полимеры, содержащие бензольные кольца в основной цепи:





Полученные полимеры обладают высокой термостойкостью и термостабильностью. На основании данных ИК-спектроскопии установлено¹⁷, что насыщенные полимеры имеют структуру (IV) (индановую), а ненасыщенные — структуры (V) — (VII).

IV. АНИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Очевидно, что возможность взаимодействия π -электронов двойной связи с активным центром в катионной полимеризации способствует циклизации, в то время как подобное взаимодействие менее вероятно в анионной полимеризации.

В работе¹⁸ изучена полимеризация *о*-дивинилбензола на анионных каталитических системах в различных условиях. Установлено, что константа циклизации при анионной полимеризации меньше, чем при свободно-радикальной и катионной полимеризации. В свободно-радикальной полимеризации они составляют 2—4 моль/л, в катионной — 0,1—5 моль/л, в анионной — в большинстве случаев меньше 1 моль/л.

Исследовалось также влияние полярности растворителя, природы щелочного металла и температуры реакции на величину константы циклизации¹⁸. Из экспериментальных данных следует, что r_n увеличивается с возрастанием полярности растворителя в ряду: тетрагидрофур < эфир < диоксан. Значение

r_n в тетрагидрофурани с повышением температуры изменяется от 0,05 моль/л при -78°C до 0,56 моль/л при 20°C .

Известно, что природа растворителя и щелочного металла (М) влияет на реакционную способность ионной пары в анионной полимеризации. Невыделенный анион *о*-дивинилбензола может существовать в виде свободного иона (VIII) и ионной пары (IX):

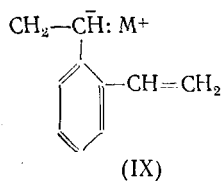
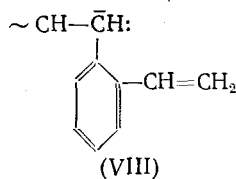


ТАБЛИЦА 1

Константа скорости $k_{1,2}$ присоединения производных стирола к полистирилу натрия в тетрагидрофурани при 25°C

Мономер	$k_{1,2}$, л/моль·сек
Винилметилэтилен	0,9
β -Метилстирол	18,0
α -Метилстирол	27,0
<i>n</i> -Метоксистирол	50,0
<i>n</i> -трет-Бутилстирол	110,0
2,4-Диметилстирол	160,0
<i>n</i> -Метилстирол	180,0
<i>о</i> -Метилстирол	320,0
Стирол	950,0

Было обнаружено, что добавление NaBPh_4 в полимеризационную систему снижает реакционную способность ионной пары и величину $r_{\text{ц}}$. В связи с этим предполагается¹⁸ свободно-анионный рост для интрамолекулярной циклизации. Как показано на рис. 1, $r_{\text{ц}}$ уменьшается и с увеличением ионного радиуса противоиона ($\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$) в тетрагидрофуране; в диоксане порядок изменения $r_{\text{ц}}$ обращается. Предполагается, что наибольшая сольватация иона Li^+ в тетрагидрофуране приводит к наиболее реакционноспособной ионной паре. В эфире $r_{\text{ц}}$ уменьшается в ряду: $\text{K}^+ > \text{Li}^+ > \text{Na}^+$ ¹⁸. Величина $r_{\text{ц}}$ в эфире (диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 4,3$ при 20°C) является промежуточной между тетрагидрофураном ($\epsilon = 7,4$ при 25°C) и диоксаном ($\epsilon = 2,2$ при 25°C).

Таким образом, можно сделать заключение, что чем выше реакционная способность растущей ионной пары, тем выше значение константы циклизации.

Имеющиеся данные о влиянии структуры мономера на скорость роста цепи относятся в основном к присоединению свободных ионов. В настоящее время изучена кинетика большого числа анионных процессов полимеризации винильных соединений в тетрагидрофуране с Na^+ в качестве противоиона. Наибольшее значение имеют данные по сополимеризации. Так, получены следующие значения бимолекулярных констант скорости присоединения ряда диенов к живущему полистирил-натрию в тетрагидрофуране при 25°C ¹⁹:

Диен	$k_{1,2}$, л/моль · сек
Бутадиен	32,7
Изопрен	17,0
2,3-Диметилбутадиен	0,4—0,5

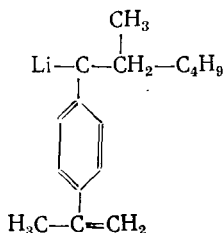
Такое уменьшение скорости может быть объяснено как индуктивным эффектом метильных групп, так и стерическими факторами.

При изучении сополимеризации α - и β -метилстиролов с живущим полистирилнатрием показано, что оба мономера в 40—50 раз менее активны, чем стирол. Стерические препятствия обуславливают очень низкую активность винилметилтена. В данном случае нарушение копланарности винильной и фенильной групп снижает активность мономера²⁰.

Подробное исследование связи между структурой мономера и его активностью провели Шима и сотр.²¹; результаты приведены в табл. 1.

Все рассмотренные выше данные свидетельствуют о нуклеофильной природе присоединения производных стирола к полистирилнатрию.

Можно было ожидать, что наличие в *n*-диизопропенилбензоле изопропенильной группы в *пара*-положении облегчит присоединение *n*-бутиллития к одной из двух изопропенильных групп за счет удлинения цепи сопряжения. Однако полученное соединение будет неспособно далее реагировать с *n*-бутиллитием в тех же условиях ввиду наличия электронодонорного заместителя в *пара*-положении к изопропенильной группе.



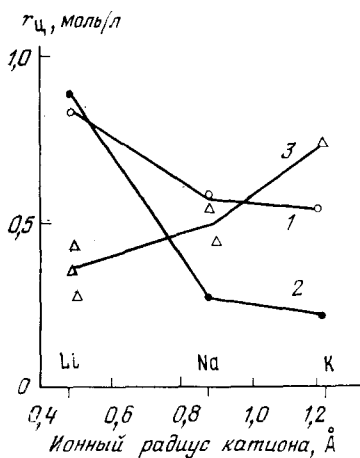


Рис. 1

Рис. 1. Влияние противоиона на константу циклизации *o*-дивинилбензола в тетрагидрофуране: 1 — при 20° С, 2 — при 0° С, 3 — влияние противоиона на константу циклизации в диоксане при 20° С

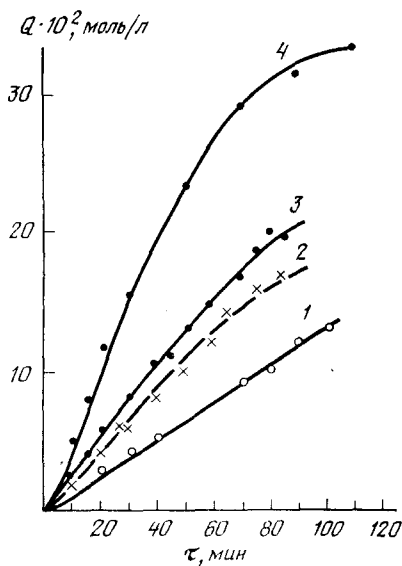


Рис. 2

Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации *n*-ДИПБ под влиянием *n*-бутиллития в бензоле при 50° С при различных концентрациях *n*-бутиллития: 1 — $1,6 \cdot 10^{-2}$; 2 — $3,5 \cdot 10^{-2}$; 3 — $5,3 \cdot 10^{-2}$; 4 — $8,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л; *Q* — конверсия мономера

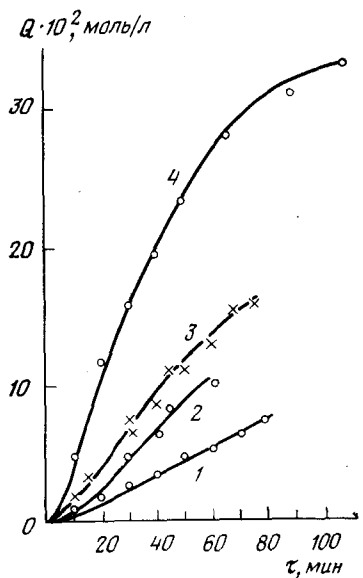


Рис. 3

Рис. 3. Кинетические кривые полимеризации *n*-ДИПБ под влиянием *n*-бутиллития в бензоле при 50° С при различных концентрациях мономера: 1 — 0,2; 2 — 0,4; 3 — 0,6; 4 — 0,88 моль/л

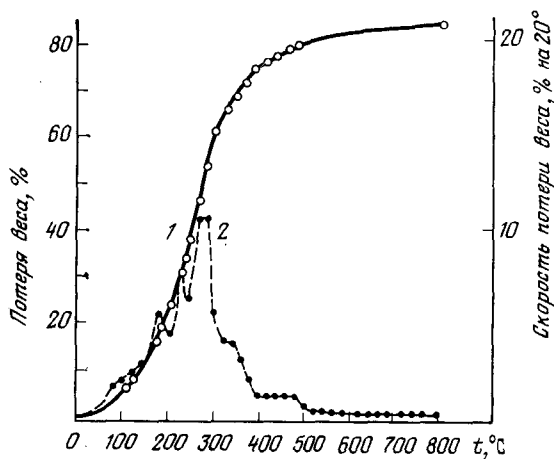


Рис. 4

Рис. 4. Гравиметрическое исследование поли-*n*-ДИПБ в атмосфере аргона: 1 — потеря веса, %; 2 — скорость потери веса, % на 20°

Изучение реакционной способности углеводородных мономеров в процессах анионной полимеризации проводилось в основном на примере стирола, его производных и диенов. Определение особенностей анионной полимеризации мономеров диалкенилароматического ряда существенно для установления зависимости реакционной способности активных центров от их строения. В работе²² изучены основные закономерности анионно-координационной полимеризации *n*-диизопропенилбензола. Кинетические кривые полимеризации *n*-ДИПБ в бензоле при 50°С при различных концентрациях *n*-ДИПБ и *n*-бутиллития (*n*-BuLi) приведены на рис. 2 и 3. Изучение зависимости скорости полимеризации *n*-ДИПБ от концентрации мономера и инициатора показало²², что скорость полимеризации прямо пропорциональна концентрации мономера и инициатора: $w = k[M] \cdot [n\text{-BuLi}]$. Суммарная энергия активации этого процесса в интервале температур 30—50°С составляет $15,3 \pm 1,5$ ккал/моль.

Известно, что реакция роста цепи под влиянием литийорганических соединений осуществляется при взаимодействии молекул мономера с неассоциированным активным центром^{23, 24}.

Показано, что число молекул в ассоциатах (*n*) и прочность ассоциатов увеличиваются в последовательности: α -метилстирол < изопрен < < бутadiен, т. е. возрастание числа и размера заместителей в карбанионной компоненте активного центра затрудняет ассоциацию. Так, при оценке кинетическим методом *n* равно 6 для литийполибутadiена, 4 для полиизопрена, 2 для полистирола и поли- α -метилстирола. В случае *n*-ДИПБ стерические факторы полностью тормозят ассоциацию, о чем свидетельствует одинаковое время истечения раствора живущего и дезактивированного полимеров при 50°С²⁵.

Структура поли-*n*-ДИПБ изучена методами ИК-^{26, 27} и ЯМР-спектроскопии²⁸. По изменению интенсивности обертонной полосы колебаний связи $C=CH_2$ (1785 см^{-1}) относительно полосы валентных колебаний (1620 см^{-1}), характеризующей колебание *n*-замещенного бензольного кольца, установлено, что в процессе полимеризации *n*-ДИПБ участвует только одна *изо*-пропенильная группа. По ЯМР-спектрам исследуемого полимера установлено наличие следующих структурных элементов: $CH_3-C<$ (химический сдвиг $\delta \sim 0,4$ м.д.), $>C-CH_2-C<$ ($\delta = 1,4$ м.д.), $CH_3C=$ (два частично разрешенных пика с $\delta = 2,05$ и $2,13$ м.д.), CH_2 (несколько сигналов в области $\delta = 5-5,4$ м.д.), $n=C_6H_4$ (три пика с $\delta = 6,6; 6,9$ и $7,2$ м.д.)²⁸.

По данным термомеханического анализа поли-*n*-ДИПБ и сополимера *n*-ДИПБ с бутadiеном, температура стеклования поли-*n*-ДИПБ равна 115°С, температура текучести 165°С; температура стеклования сополимера *n*-ДИПБ с бутadiеном равна 41°С. Проведено гравиметрическое исследование в атмосфере аргона, которое показало, что для поли-*n*-ДИПБ максимум основного разложения (при общей потере веса 88%) наблюдается при 260—280°С (рис. 4)²⁵.

Для выяснения влияния второй изопропенильной группы на процесс полимеризации под влиянием *n*-бутиллития авторы²² провели сравнение реакционных способностей *n*-, *m*-ДИПБ и α -метилстирола. На основании полученных кинетических кривых полимеризации в бензоле (при 50°С) и в тетрагидрофуране (при 28°С) при концентрациях мономера 0,88 моль/л и инициатора 0,08 моль/л установлено, что реакционная способность исследуемых мономеров уменьшается в ряду: *m*-ДИПБ > *n*-ДИПБ > α -метилстирол^{22, 29} (рис. 5).

Высокая относительная активность *m*- и *n*-ДИПБ в актах роста цепи при полимеризации с *n*-бутиллитием вероятно может быть объяснена

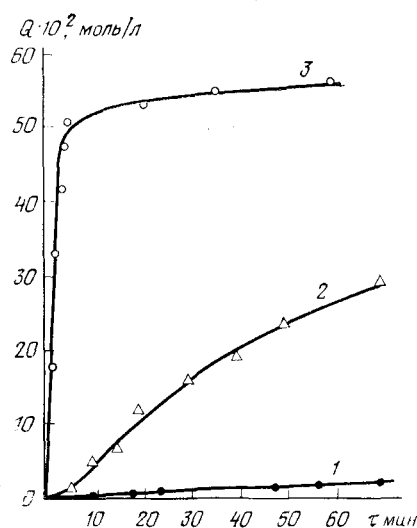


Рис. 5

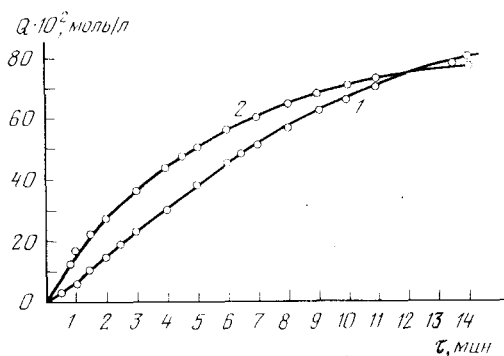


Рис. 6

Рис. 5. Кинетические кривые полимеризации α -метилстирола (1), *n*-ДИПБ (2) и *m*-ДИПБ (3) в бензоле

Рис. 6. Кинетические кривые полимеризации стирола на дилитий-*m*-динитрогексенилбензоле (1) и *втор*-бутиллитий (2) при 40°C: концентрация $[Li]$ равна $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, стирола — 1 моль/л, растворитель — бензол

понижением энергии взаимодействия компонентов ионной пары из-за стерических причин (разветвленность карбаниона). Полученные экспериментальные данные по электропроводности растворов «живущих» полимеров (табл. 2) указывают на повышение полярности связи ли-

ТАБЛИЦА 2

Электропроводности растворов «живущих» полимеров α -метилстирола, *n*- и *m*-ДИПБ в тетрагидрофуране (постоянная ячейки $2,8 \cdot 10^{-2}$ см⁻¹) *

Растворы	Сопротив- ление, ом	κ , ом ⁻¹ ·см ⁻¹	$\mu \cdot 10^{-3}$, ом ⁻¹ ·моль ⁻¹ ·см ²
Поли- α -метилстириллитий	$4,6 \cdot 10^5$	$6,0 \cdot 10^{-7}$	$7,1 \cdot 10^{-6}$
Поли- <i>n</i> -ДИПБ-литий	$6,0 \cdot 10^4$	$4,7 \cdot 10^{-6}$	$5,6 \cdot 10^{-5}$
Поли- <i>n</i> -ДИПБ-литий	$15,0 \cdot 10^3$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$

* Обозначения: κ — удельная электропроводность, μ — молекулярная электропроводность.

тий — углерод с переходом от α -метилстирола к *n*- и *m*-ДИПБ и свидетельствуют о том, что энергия взаимодействия компонентов ионной пары активного центра понижается с увеличением роли стерических факторов²⁵.

Электронные спектры поглощения «живущих» полимеров *n*- и *m*-ДИПБ²⁵ (табл. 3) показали, что переход к более электронодонорному растворителю вызывает смещение максимума поглощения в длинноволновую область, а значение λ_{\max} для поли-*n*-ДИПБ-Li, близкое к λ_{\max} для 1,1-дифенилалкиллития (428 мкм), очевидно, обусловлено разветвленностью карбаниона. С понижением прочности ассоциатов вследствие стерических затруднений относительное содержание мономерной

ТАБЛИЦА 3

Спектры поглощения «живущих» полимеров *n*- и *m*-ДИПБ
(25° С, концентрация *n*-BuLi равна 10⁻³ моль/л)

Мономер	Растворитель	λ_{max} , мкм
<i>m</i> -ДИПБ	бензол	335
<i>m</i> -ДИПБ	тетрагидрофуран	405
<i>n</i> -ДИПБ	бензол	424—425
<i>n</i> -ДИПБ	тетрагидрофуран	448—450

формы повышается, и поэтому при достаточно высоких концентрациях *n*-BuLi (10⁻³ моль/л) наблюдается смещение максимума поглощения в длинноволновую область при переходе от бензола к тетрагидрофурану.

Таким образом, кинетическим, спектрофотометрическим и кондуктометрическим методами выявлены особенности реакции роста и характер строения активных центров при анионной полимеризации мономеров диалкенилароматического ряда под влиянием *n*-бутиллития²⁷.

У. ДИЛИТИЕВЫЙ КАТАЛИЗАТОР НА ОСНОВЕ МЕТАДИИЗОПРОПЕНИЛБЕНЗОЛА

При полярографическом определении электронного сродства α -метилстирола, *n*- и *m*-ДИПБ (табл. 4) найдено²⁹, что присоединение электронов к двум изопрופןильным группам в *m*-ДИПБ происходит неза-

ТАБЛИЦА 4

Потенциалы полуволн (по отношению к насыщенному
каломельному электроду)

Вещество	$-E_{1/2}$, в	$I_c = \frac{i_{\text{пр}}^*}{c}$, мкА/моль
α -Метилстирол	2,619	$2,3 \cdot 10^3$
<i>n</i> -ДИПБ	2,448; 2,691	$2,15 \cdot 10^3$; $2,9 \cdot 10^3$
<i>m</i> -ДИПБ	2,617	$4,6 \cdot 10^3$

* Обозначения: I_c — удельный ток, $i_{\text{пр}}$ — предельный ток, c — концентрация вещества в растворе.

висимо друг от друга; в случае *n*-ДИПБ влияние изопрופןильных групп проявляется в образовании двух отдельных волн и в значительном сдвиге значения $E_{1/2}$ первой волны по сравнению с $E_{1/2}$ для α -метилстирола. Следовательно в случае *m*-ДИПБ возможно присоединение *n*-бутиллития к двум изопрופןильным группам. Это явление, неизвестное ранее для данного класса соединений, использовано для получения дилитиевых катализаторов на основе *m*-ДИПБ²⁹. В ИК-спектре продукта карбоксилирования дилитий-*m*-диизогексенилбензола наблюдалось исчезновение полосы 890—900 см⁻¹, что действительно свидетельствует о присоединении *n*-бутиллития одновременно по двум изопрופןильным группам. Наличие 1,3-замещения кольца обуславливает появление полос 720 и 805 см⁻¹; полоса 860 см⁻¹ относится к колебаниям С=О-группы карбоксила. Результаты элементного анализа этого соединения хорошо согласуются с расчетными значениями²⁹.

Молекулярный вес полистирола (W), определенный из значений характеристической вязкости, соответствовал соотношению³⁰:

$$W = 2M/N,$$

где M — количество (в г) заполимеризованного мономера, N — израсходованное число молей катализатора. Следовательно, активные центры представляют собой дианионы. Активность дилитиевого катализатора на основе m -ДИПБ в реакции полимеризации стирола близка к активности *втор*-бутиллития (рис. 6).

Применение дилитийорганических соединений открывает широкие возможности для синтеза тройных блоксополимеров типа АБА и олигомеров с концевыми функциональными группами^{31–36}. Известные ранее дилитиевые инициаторы полимеризации в основном нерастворимы в углеводородах или требуют использования гомогенизирующего сомономера, часто являются нестабильными и требуют длительного приготовления.

В литературе описаны динатриевые, дилитиевые и дирубидиевые тетрамеры α -метилстирола, образующиеся при реакции щелочного металла с раствором α -метилстирола в электронодонорных средах^{34, 35}.

* *
*

Таким образом, рассмотренные в настоящем обзоре литературные данные и их анализ показывают широкие возможности использования диалкенилароматических соединений в макромолекулярной химии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д.Хэм, Сополимеризация, «Химия», М., 1971.
2. R. Hart, Makromol. Chem., 49, 33 (1961).
3. К. Бэмфорд, У. Барб, А. Дженкинс, П. Онъон, Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений, ИЛ, М., 1961, стр. 117.
4. А. С. Тевлина, Л. Е. Фруммин, В. В. Коршак, А. И. Кирилин, Т. И. Дедкова, Т. Н. Иванов, Высокомол. соед., 14, 394 (1972).
5. J. Malinsky, J. Klaban, J. Macromol. Sci. Chem., A5, 1071 (1971).
6. Т. А. Антова, Ю. А. Бабушкин, Е. А. Гусакова, Е. В. Егоров, Г. В. Королев, С. Б. Макарова, Б. Р. Смиронов, Т. М. Чернявская, Высокомол. соед., 12, 1246 (1970).
7. R. H. Wiley, Jung-JL Jin and Tae-Oan AHN, J. Makromol. Sci.-Chem., A3, 1543 (1969).
8. C. Aso, T. Nawala, H. Kato, Makromol. Chem., 68, 1 (1963).
9. Т. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, ИЛ, М., 1958, стр. 218.
10. В. И. Володина, А. И. Тарасов, С. С. Спасский, Успехи химии, 39, 276 (1970).
11. А. Ф. Николаев, Н. В. Мейя, Г. А. Балаев, Высокомол. соед., 7, 2122 (1965).
12. А. С. Тевлина, В. В. Коршак, А. Е. Фруммин, Ю. В. Камнев, Там же, 15, 903 (1973).
13. C. Aso, R. Kita, T. Kunitake, Makromol. Chem., 97, 31 (1966).
14. C. Aso, R. Kita, Kogé kagaku dzasshi, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem Sec., 68, 707 (1965).
15. C. Aso, T. Kunitake, Y. Matsuguma, Y. Imaizumi, J. Polym. Sci., A1, 6, 3049 (1968).
16. Ю. В. Митин, Н. А. Глухов, ДАН СССР, 115, 97 (1957).
17. Ю. В. Митин, Канд. дисс., ЛГУ, 1961.
18. C. Aso, T. Kunitake, Y. Imaizumi, Makromol. Chem., 116, 14 (1968).
19. М. Шварц, Анионная полимеризация, «Мир», М., 1971, стр. 80.
20. F. Carrock, M. Szwarc, J. Am. Chem. Soc., 81, 4138 (1959).
21. M. Shima, D. N. Bhattacharyya, J. Smid, H. Szwarc, Там же, 85, 1306 (1963).
22. Р. М. Насирова, Б. А. Кренцель, Е. А. Мушина, Н. А. Шиманко, Азерб. хим. ж., 1972, № 4, 75.
23. Ю. Л. Спири, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, ДАН СССР, 146, 368 (1962).
24. Д. К. Поляков, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомол. соед., 7, 182 (1965).
25. Р. М. Насирова, Канд. дисс., ИХС АН СССР, М., 1973.
26. Р. М. Насирова, А. Н. Виноградов, Е. А. Мушина, М. В. Шишкина, Б. А. Кренцель, В. А. Беляев, Высокомол. соед., 14, 857 (1972).

27. Р. М. Насирова, Л. С. Муравьева, Сборник докладов на Конференции молодых ученых, ИХХС, 1972.
28. Р. М. Насирова, Е. А. Мушина, А. Ю. Кошевник, Азерб. хим. ж., 1975, № 3, 34.
29. Л. С. Муравьева, Е. А. Мушина, Р. М. Насирова, Б. А. Кренцель, Высокомол. соедин., 18, 796 (1976).
30. Г. В. Талалаева, К. А. Кочешков, Методы элементоорганической химии, т. 2, «Наука», М., 1971, стр. 919.
31. M. Baer, J. Polym. Sci., A2, 417 (1964).
32. E. Pedomonte, S. Corfaseg, La chimica e l'Industria, 55, 861 (1973).
33. A. Dony, B. Gallot, Compt. rend., 282C, 895 (1976).
34. J. E. L. Roovers, S. Bywater, Trans. Faraday Soc., 62, 519, 701 (1966).
35. G. C. East, M. A. Harrison, Nature, 215, 273 (1967).
36. И. М. Кошелева, Л. С. Муравьева, Е. А. Мушина, Б. А. Кренцель, Высокомол. соедин., 20, 31 (1978).

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева,
Москва