

химической природой блока, так и, в большей мере, степенью спивки сетки.

Это позволяет заключить, что оценка гибкости цепей, произведенная из данных для линейных молекул, не может быть перенесена на системы, в которых молекулы спиты и образуют трехмерную сетку. Действительно, в соответствии с [8], чем большее число конформаций может принять молекула, тем она гибче. Гибкость есть функция молекулярного веса. Естественно, что вхождение в сетку ограничивает число конформаций, т. е. гибкость отрезков цепей. В нашем случае наличие межмолекулярных взаимодействий, изменяющихся с густотой сетки, изменяет потенциальный барьер вращения и, таким образом, изменяет гибкость отрезков цепей между узлами даже тогда, когда расстояние между узлами превосходит величину термодинамического сегмента, найденного для не связанных в сетку высокомолекулярных линейных цепей.

Выводы

1. Исследована сорбция диоксана полиуретанами с разной степенью спивки и на основе олигомеров различной природы.
2. На основании данных по сорбции диоксана полиуретанами при двух температурах высказано предположение об изменении структуры сетки при определенной концентрации диоксана.
3. На основании расчетов изменений термодинамических функций при сорбции, в частности, изменения парциальной удельной энтропии полимеров, сделан вывод о том, что гибкость отрезков цепи в сетке определяется химической природой блоков полиуретана и в большой мере степенью спивки сетки.

Институт химии
высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
17 IV 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Ф. Бабич, Ю. С. Липатов, А. А. Вильчинская, Сб. Синтез и физико-химия полиуретанов, изд-во «Наукова думка», 1967, стр. 138.
2. А. А. Тагер, Л. Я. Карась, Докл. АН СССР, 165, 1122, 1965.
3. А. Е. Несторов, Ю. Ю. Керча, Ю. С. Липатов, Л. М. Сушко, Л. И. Рябоконь, Высокомолек. соед., А9, 2459, 1967.
4. Л. М. Сергеева, Ю. С. Липатов, Н. И. Бинькевич, Сб. Синтез и физико-химия полиуретанов, изд-во «Наукова думка», 1967, стр. 131.
5. R. W. Nakala, J. Phys. Chem., 56, 427, 1952.
6. С. И. Мирсон, С. М. Липатов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 6, 4, 1961.
7. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, 1963, стр. 380.
8. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, изд-во «Химия», 1967.

УДК 546.811/814 + 547.25:543.42

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАЙМОДЕЙСТВИЯ БУТИЛЛИТИЯ С ТРИЭТИЛВИНИЛСТАННАНОМ ПРИ ПОМОЩИ ЭФФЕКТА МЕССБАУЭРА

*А. Ю. Александров, В. И. Гольданский, Л. А. Корытко,
В. А. Мальцев, Н. А. Платэ*

Бутиллитий в последнее время широко применяется как эффективный катализатор анионной полимеризации винильных мономеров [1]. К числу мономеров, принципиально способных полимеризоваться по анионному механизму, относятся и винильные производные олова. Однако, на примере

триалкилвинилстанианов было обнаружено, что гомополимеризация и со-полимеризация их под действием $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ (БЛ) характеризуется очень малыми скоростями и выходами [2]. Более того, при добавлении триалкилвинилстанианов к мономерам, хорошо полимеризующимся на БЛ, например к стиролу, наблюдается резкое уменьшение общей скорости полимеризации.

Для выяснения причин такого ингибирования триалкилвинилстанианами каталитического действия БЛ мы исследовали спектры ядерного гамма-резонанса (ЯГР) без отдачи (эффект Мессбауэра) некоторых систем, включающих триэтилвинилолово (ТЭВО) и БЛ. В дополнительных экспериментах использовали также политриэтилвинилолово (ПТЭВО) и тетраэтилолово (ТЭО).

В качестве растворителя применяли бензол, который, как показали опыты, не меняет параметров ЯГР-спектров изучавшихся соединений олова. Количество олова во всех измерениях было постоянным (30 мг/см^2 при диаметре измерительной кюветы 3 см), а общий объем замораживавшегося для измерений раствора равнялся $5,5 \text{ см}^3$. Замораживание (до температуры жидкого азота) производили через 1 мин. после загрузки всех компонентов в кювету, что исключало возможность образования заметных количеств ПТЭВО в процессе подготовки к наблюдению спектров. Источником резонансных ($23,8 \text{ кэв}$) γ -квантов служил изомер Sn^{119m} в соединении SnO_2 .

Спектры поглощения снимали на установке, использующей равноускоренное перемещение источника относительно поглотителя. Во всех опытах источник находился при комнатной температуре, а поглотитель — при 90°K (при комнатной температуре поглотителя эффект Мессбауэра отсутствовал).

Спектры всех систем, перечисленных в таблице (во втором столбце таблицы дано мольное соотношение концентраций БЛ и ТЭВО в смеси), представляют собой синглеты с шириной пика на половине его высоты $\Gamma_{\text{эксп}} = 1,40 \pm 0,07 \text{ мм/сек}$; изомерный сдвиг относительно SnO_2 во всех опытах с ТЭВО и ПТЭВО был неизменным в пределах ошибок измерений: $\delta = 1,40 \pm 0,07 \text{ мм/сек}$, для систем с ТЭО $\delta = 1,25 \pm 0,05 \text{ мм/сек}$.

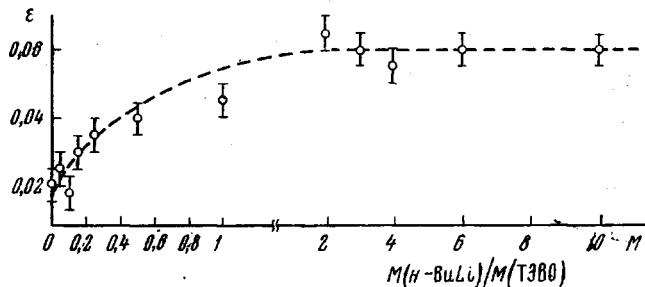
Единственным параметром, претерпевавшим существенные изменения, оказалась, как это видно из таблицы, вероятность эффекта Мессбауэра ε .

Как было показано в [3], резкое повышение вероятности эффекта Мессбауэра в соединениях олова и ослабление ее температурной зависимости (вплоть до появления эффекта при комнатной температуре) являются ха-

Вероятность эффекта Мессбауэра ε
(в относительных единицах) для разных производных олова

Изучаемая система	$\frac{M(\text{БЛ})}{M(\text{ТЭВО})}$	ε	Изучаемая система	$\frac{M(\text{БЛ})}{M(\text{ТЭВО})}$	ε
ТЭВО	—	$0,020 \pm 0,004$	ТЭВО + БЛ + + бензол	6:1	$0,060 \pm 0,005$
ТЭВО + бензол	—	$0,020 \pm 0,004$	То же	10:1	$0,060 \pm 0,005$
ТЭВО + БЛ + + бензол	1:20	$0,025 \pm 0,005$	ТЭВО + бензол (после отмычки БЛ)	1:1	$0,020 \pm 0,004$
ТЭВО + БЛ + + бензол	1:10	$0,017 \pm 0,005$	ТЭВО + $n\text{-пен-}$ тан + бензол	1:1	$0,020 \pm 0,004$
То же	1:6	$0,030 \pm 0,005$	ТЭВО + бензол	—	$0,025 \pm 0,005$
»	1:2	$0,040 \pm 0,005$	ТЭВО + БЛ + + бензол	1:1	$0,045 \pm 0,005$
»	1:1	$0,045 \pm 0,005$	ПТЭВО	—	$0,035 \pm 0,005$
»	2:1	$0,065 \pm 0,005$	ПТЭВО + бензол	—	$0,040 \pm 0,005$
»	3:1	$0,060 \pm 0,005$	ПТЭВО + + бензол	1:1	$0,055 \pm 0,005$
»	4:1	$0,055 \pm 0,005$			

рактерным признаком образования комплексов с координационным числом атомов олова, равным шести. В дальнейшем Гербер [4] отметил, что наличие эффекта Мессбауэра для соединений олова при комнатной температуре связано не непосредственно с характером координации, а с образованием межмолекулярных связей. Рост же координационного числа существен в этом смысле постольку, поскольку он зачастую связан с возникновением подобных связей. Сильное повышение вероятности эффекта Мессбауэра



Кривая зависимости относительной вероятности эффекта Мессбауэра от соотношения числа полей БЛ и ТЭВО в смеси

при 90°K при добавлении БЛ и отсутствие эффекта при комнатной температуре (и даже при 140°K) приводит к выводу, что БЛ вступает в координационные связи с оловом, межмолекулярные же структуры при этом не образуются. Упомянутые координационные связи БЛ с оловом проявляются независимо от того, имеется ли в оловоорганических производных двойная связь (ТЭВО) или отсутствует (ТЭО, ПТЭВО).

Концентрационная зависимость вероятности эффекта Мессбауэра (таблица и рисунок) указывает на то, что насыщение координационных связей достигается при брутто-составе $[(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3] \cdot 2\text{БЛ}$, и это является доводом в пользу того, что координационное число олова в комплексах с БЛ равняется шести.

Как видно из таблицы, вероятность эффекта Мессбауэра при 90°K возрастает также (хотя и в более слабой степени) при переходе от мономера ТЭВО ($T_{\text{пл}} = -93^\circ\text{C}$) к полимеру ПТЭВО ($T_{\text{пл}} = 20-30^\circ\text{C}$). Однако и для полимера эффект не наблюдается при комнатной температуре, что может быть связано с вращением оловосодержащих боковых групп относительно основной цепи (подобно случаю линейного полиферроцена, в отличие от защищего [5]).

Изложенные результаты позволяют предложить объяснение причин малой активности ТЭВО в инициированной катализитическими количествами БЛ $\frac{[\text{БЛ}]}{[\text{ТЭВО}]} = 0,02-0,1$ анионной полимеризации тем, что БЛ расходуется на образование комплекса с оловом, и образование активного центра $\left[\begin{array}{c} \text{Bu}-\text{CH}_2-\text{CH}^- \\ | \\ \text{SnR}_3 \end{array} \right]^{\text{Li}^+}$ в стадии иницирования лимитируется величиной константы нестабильности комплекса $[(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3] \cdot 2\text{БЛ}$.

Из опытов с ПТЭВО + БЛ следует, что комплексообразование может препятствовать полимеризации и на стадии роста цепи.

Выходы

Установлено образование координационных связей атома олова с молекулами $\eta\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ с образованием комплекса строения $[(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Sn} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_3] \cdot 2\eta\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$. Образующийся комплекс препятствует развитию

полимеризации триэтилвинилстаниана по анионному механизму в присутствии катализатора $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$.

Институт химической физики
АН СССР
Институт нефтехимического синтеза
АН СССР

Поступила в редакцию
18 IV 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. R. C. Cubbon, D. Margerison, The Kinetics of Polymerization of Vinyl Monomers by Lithium Alkyls in Progress of Reaction, Ed. G. Porter, Vol. 3; Pergamon Press, 1965, pp. 403—448.
2. Н. А. Плато, В. В. Мальцев, С. Л. Давыдова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 8, 1890, 1966.
3. В. И. Гольданский, Е. Ф. Макаров, Р. А. Стукан, Т. А. Сумарокова, В. А. Трухтанов, В. В. Храпов, Докл. АН СССР, 156, 400, 1964.
4. R. H. Heger, H. A. Stöckler, Applications of the Mössbauer Effect in Chemistry and Solid-State Physics, Vienna, 1966.
5. В. Ф. Белов, Т. П. Вишнякова, В. И. Гольданский, Е. Ф. Макаров, Я. М. Паушкин, Т. А. Соколинская, Р. А. Стукан, В. А. Трухтанов, Докл. АН СССР, 159, 831, 1964.

УДК 66.095.26:678.675

ОБ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ϵ -КАПРОЛАКТАМА В РАСТВОРЕ В ПРИСУТСТВИИ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ АКТИВАТОРОВ

*Мухаммед Абдельмонейм Эль-Азмирили, В. В. Коршак,
В. А. Сергеев, А. П. Зенкова*

Методы, основанные на переработке порошкообразных полиамидов с целью получения изделий и покрытий на их основе, хорошо известны. Высокие значения ударной вязкости у известных полиамидов затрудняют их механическое дробление в порошок. Поэтому в настоящее время порошкообразные полиамиды получают в основном методом осаждения из растворов. Этот способ требует применения больших количеств растворителей и, в свою очередь, является довольно трудоемким. Ввиду этого разработка способов получения порошкообразных полимеров в процессе их синтеза является весьма важной. В этой связи нам казалось целесообразным исследовать анионную полимеризацию ϵ -капролактама (КЛ) в растворе в присутствии бифункциональных активаторов.

К настоящему времени анионная полимеризация КЛ в органических растворителях преимущественно исследована только в присутствии таких активаторов как углекислый газ [1—7] или ацетил- ϵ -капролактам [8], в результате которой описано получение порошкообразного поли- ϵ -капролактама (ПКЛ).

Нами [9, 10] ранее было показано, что применение при анионной полимеризации КЛ в блоке бифункциональных активаторов (дизоцианатов, N,N'-ацил-бис-лактамов) или их смеси с монофункциональным активатором приводит к получению образцов с более высоким молекулярным весом, чем при применении монофункционального активатора. Нами также [11] было показано, что дизоцианаты по каталитической активности оказались более эффективными, чем N,N'-ацил-бис-лактамы. При этом следует отметить, что изоцианаты в настоящее время являются более доступными продуктами органического синтеза, чем N-ациллактамы.