

с растущей цепью полимера [7, 8], поэтому выход полистирола в этих случаях выше.

При проведении электродиализа раствора этиллития, помещенного в центральную камеру диализатора, было показано, что в катодную камеру переходят ионы  $\text{Li}^+$ , причем их количество соответствует  $it/2F$ . В анодной камере после электродиализа ионов лития не обнаружено, откуда следует, что отрицательные комплексные ионы типа  $[\text{RLiR}]^-$ , по-видимому, в значительных количествах не образуются, и в анодную камеру переходят свободные карбанионы.

### Выводы

1. Показано отсутствие атомов металла в отрицательных ионах, образующихся в растворах  $\text{RLi}$ .

2. Выход полистирола при полимеризации стирола в условиях электродиализа анионных катализаторов пропорционален  $it/F$  и концентрации мономера.

3. Анионная полимеризация стирола в условиях электродиализа может протекать в отсутствие металлических противоионов.

Филиал Института химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
31 III 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. С. Дьячковский, Высокомолек. соед., 7, 114, 1965.
2. Э. А. Григорян, Ф. С. Дьячковский, А. Е. Шилов, Г. М. Ховстик, Высокомолек. соед., А9, 1233, 1967.
3. Г. А. Казарян, Ф. С. Дьячковский, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., 8, 7, 1966.
4. Ю. Л. Сириин, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 1, 1258, 1959.
5. M. Szwarc, J. Amer. Chem. Soc., 78, 2656, 1956.
6. D. N. Bhattacharyya, C. L. Lee, J. Smid, M. Szwarc, Polymer, 5, 54, 1964.
7. D. Worsfold, S. Wywater, J. Chem. Soc., 1960, 5234.
8. H. Hostalka, G. V. Schulz, Z. phys. Chem., 45, 286, 1965.

---

УДК 66.095.264

## К МЕХАНИЗМУ СТЕРЕОРЕГУЛИРОВАНИЯ ПРИ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОЛЯРНЫХ МОНОМЕРОВ

*В. Н. Красулина, А. С. Хачатуров, Н. В. Михайлова,  
Б. Л. Ерусалимский*

В связи с существенной зависимостью микроструктуры полимеров, образующихся под действием анионных инициаторов, от природы реакционной среды правомерна постановка вопроса об относительной роли конкретных факторов, принципиально способных обусловить соответствующие эффекты. Один из них — изменение общей полярности среды при переходе от одного растворителя к другому, второй — образование комплексов активных центров реакции роста с компонентами среды, обладающими электронно-донорными свойствами. В настоящем сообщении мы ограничиваемся рассмотрением частного, но весьма интересного случая, а именно, системой металлалкил — полярный мономер — неполярный растворитель с привлечением данных, полученных при изучении микротактичности

полиметилметакрилата (ПММА), образующегося под действием литий-бутила при разных отношениях мономер : растворитель.

Влияние полярности среды, создаваемой самим мономером, на строение полимеров до недавнего времени не изучалось; подавляющее большинство сведений о зависимости структуры макромолекул от характера реакционной среды получено для систем с различными углеводородными и полярными растворителями. Исключение составляют данные Аббе и Сметса [1] и появившаяся после завершения настоящей работы краткая публикация Америка и др. [2], где отмечено увеличение изотактических последовательностей в ПММА с понижением концентрации мономера при анионной полимеризации в углеводородной среде; механизм этого явления специально не рассматривается. Аналогичные результаты, полученные нами для систем метилметакрилат (ММА) — литийбутил (ЛБ) — толуол (интервал концентраций мономера от 0,1 до 8,45 моль/л), послужили основой для схемы стереорегулирования в процессах анионной полимеризации полярных мономеров.

Синтезированные полимеры исследованы методами ИК- и ЯМР-спектроскопии. ИК-спектры использовали для определения стереорегулярности полимеров по величине фактора  $J$ , расчет которого приведен в [3] (в соответствии с [3] для изотактического полимера  $J = 25-35$ , а для синдиотактического  $J = 100-115$ ). Спектры ЯМР сняты на спектрометре JNM-4H-100 с рабочей частотой 100 МГц 100–110°, а также при комнатной. Образцы были растворены в тетрахлорэтилене (концентрация около 7%), в качестве стандарта использовали тетраметилсилан. В таблице приведены условия полимеризации и спектральные характеристики ( $J$ -фактор по данным ИК-спектров и доли изо-, гетеро- и синдиотактических триад ( $ii$ ,  $si$ ,  $ss$ ), полученные из площадей линий ЯМР поглощения  $\alpha$ -метиленовых групп) для всех полимеров.

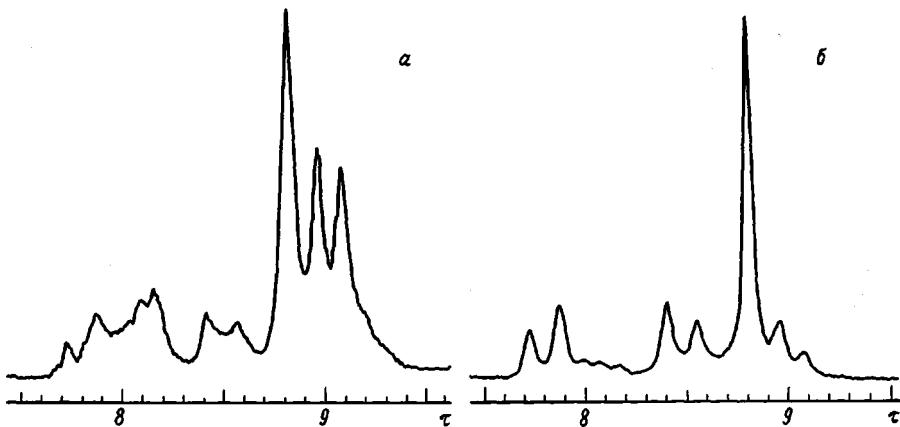
#### Влияние концентрации мономера на микроструктуру полимеров, образующихся в системе MMA—ЛБ—толуол

Поли- мер, №	Концентрация, моль/л		Темпера- тура, °C	Фактор $J$	Триады, %		
	мономер	инициатор			изо-	гетеро-	синдио-
1	8,45	0,045	—50	66	52	25	23
2	0,86	0,040	—50	38	75	16	9
3	0,1	0,012	—50	—	71	17	12
4	0,85	0,020	—60	35	80	13	7
5	4,7	0,020	—70	62	45	25	30
6	0,21	0,020	—70	35	77	14	9

На рисунке приведены ЯМР-спектры для образцов 5 и 6 (область поглощения метиленовых и  $\alpha$ -метильных протонов). Линии с  $\tau$  8,78, 8,95 и 9,09 относятся к  $\alpha$ -метильным группам в триадах  $ii$ ,  $is$  и  $ss$  соответственно. Линии поглощения метиленовых групп, пересчитанные для 100 МГц, располагаются соответственно следующим тетрадам:  $sss$  (синглет с  $\tau$  8,15);  $isi$  (синглет с  $\tau$  8,02);  $iii$  и  $sis$  (квартет с  $\tau$  7,71; 7,86; 8,40; 8,55);  $iis$  (квартет с  $\tau$  7,81; 7,96; 8,47; 8,62);  $iss$  (квартет с  $\tau$  7,92; 8,07; 8,10; 8,25). Сопоставление установленных величин приводит к выводу о наибольшей однородности цепи в случае полимеров, полученных при низкой концентрации мономера; макромолекулы, образующиеся в этих условиях, отличаются максимальным содержанием изотактических последовательностей; удельный вес гетеро-триад (т. е. сбивок регулярности) весьма мал, что говорит о больших длинах доминирующих изотактических стереоблоков. Об этом же говорит четкий квартет линий поглощения метиленовых протонов (см. рисунок). Повышенная концентрация мономера способствует возрас-

танию относительного содержания синдиотактических последовательностей, но изотактические звенья остаются доминирующими; об этом свидетельствует как большая интенсивность пика  $\alpha$ -метильной группы в изотактических триадах, так и сохранение квартета для метиленовой группы.

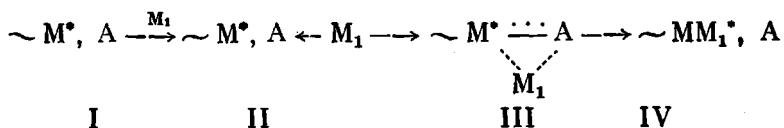
Анализ соотношения интенсивностей компонент метильных и метиленовых линий [4] для полимеров, приведенных на рисунке, позволил установить, что средняя длина изотактической последовательности в полимере 6 составляет 10 мономерных звеньев, а синдиотактической — 2 звена. Для полимера же 5 аналогичные средние длины составляют 4 и 2 звена соответственно.



ЯМР-спектры образцов ПММА: *a* — 5 и *б* — 6 (см. таблицу), снятых на частоте 100 Мгц при 107 и 112° соответственно

ЯМР-спектры на 100 Мгц позволяют обнаруживать и более далекое взаимодействие — линии поглощения метиленовых групп чувствительны не только к структурам диад, но и тетрад [5]. Так, для приведенного на рисунке образца б преобладающая часть метиленовых линий относится к тетрадам *iii* (свыше 80%). Из оставшейся доли примерно 40% приходится на тетрады *iss* и по 30% на тетрады *sss* и *isi*. В образце 5 доля тетрад, включающих синдиотактические конфигурации, значительно возрастает (до ~ 45%). Среди них большую часть составляют уже *sss* тетрады — их свыше 40% (или ~ 18% от общего количества). 30% приходится на тетрады *iss*, а остальные — тетрады *isi* (~ 13%) и *iis* (~ 17%). Часть синдио-конфигураций приходится на тетрады *sis*, квартет которых неотличим от квартета для *iii*.

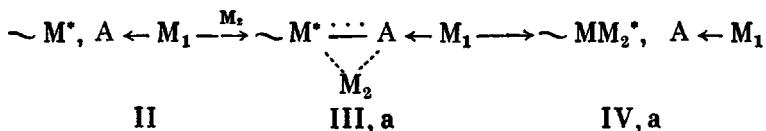
Таким образом, общий характер зависимости строения макромолекул от концентрации мономера согласуется с хорошо известными данными о преимущественном образовании изотактического ПММА в углеводородных растворителях и синдиотактического в полярных [6—8]. Тем не менее, интерпретация обнаруженной зависимости как функции полярности среды не является единственно возможной. Правдоподобна и другая точка зрения, основанная на представлении о протекании реакции роста через стадию комплексообразования мономера с активным центром  $\sim M^*$ , А (где А — противоион) по типу



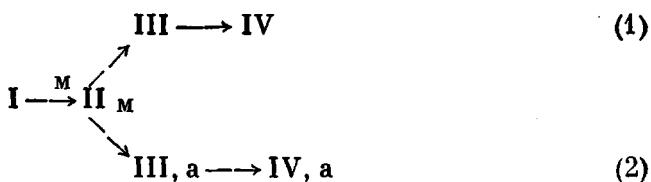
Наиболее вероятно, что образование изотактических последовательностей обусловлено специфической ориентацией мономера в составе комплекса II. Напротив, синдиотактическое построение определенных участков полимерной цепи можно представить как результат роста по схеме



т. е. помимо стадии образования комплекса II. Исключение или понижение относительной роли этой стадии может быть обусловлено различными причинами. В плане настоящего рассмотрения заслуживает внимания принципиальная возможность конкурентности актов перехода  $II \rightarrow III$  и взаимодействия комплекса II с новой молекулой мономера ( $M_2$ ) при сохранении предыдущей ( $M_1$ ) в координационной сфере противоиона:



Параллельное протекание реакции роста по тому и другому пути формирует следующая схема, в которой направления (1) и (2) символизируют образование изо- и синдиотактических последовательностей соответственно:



В отличие от направления (1), для которого стадия образования комплекса II может не быть кинетически определяющей реакцию роста, направление (2) должно зависеть от концентрации мономера. Этим можно объяснить влияние концентрации мономера на микроструктуру полимера, если считать направление (1) оптимальным для изотактического построения цепи.

Изложенные соображения согласуются с большой чувствительностью строения полимеров, образующихся в анионных системах, к присутствию незначительных количеств оснований Льюиса (см., например [1]). Введение небольших порций таких агентов практически не влияет на общую полярность реакционной среды, поэтому наблюдаемые эффекты следует целиком приписать блокированию противоиона этими соединениями, т. е. частичному или полному исключению образования комплексов II. Такая гипотеза, по-видимому, впервые сформулированная Байуотером [9] и несколько развитая в обзоре [10], конечно не исключает общепринятых соображений о влиянии природы среды на параметры собственно активной связи растущей цепи. В общем случае расчленить оба фактора затруднительно, но применительно к системам с низкой концентрацией дополнительных полярных агентов решающая роль исключения стадии образования комплекса II представляется полностью обоснованной.

### Выводы

1. Содержание изотактических последовательностей в полимерах, образующихся в системе метилметакрилат — литийбутил — толуол при низкой температуре, повышается с понижением концентрации мономера.

2. Предполагается, что это явление обусловлено конкуренцией реакций роста, протекающих через стадию образования комплекса мономера с противоионом и помимо нее.

## ЛИТЕРАТУРА

1. G. L. Abbe, G. Smets, J. Polymer Sci., 5, A-1, 1359, 1967.
2. Y. U. Amerik, W. F. Reynolds, V. J. Guillet, Тезисы докладов Международного симпозиума по макромолекулярной химии, Будапешт, 1969, препринт 3/31.
3. W. E. Goode, F. H. Owens, R. P. Fellmann, W. H. Snyder, J. E. Moore, J. Polymer Sci., 46, 317, 1960.
4. F. A. Bouvey, G. V. D. Tiers, J. Polymer Sci., 44, 173, 1960.
5. D. Lim, J. Couperek, K. Juzl, J. Bacsa, S. Sukogra, B. Schneider, International Symposium on Macromolecular Chemistry, Tokyo—Kyoto, 1966, preprint 3.1.13.
6. А. А. Коротков, С. П. Миценгендлер, В. Н. Красулина, Л. А. Волкова, Высокомолек. соед., 1, 1319, 1959.
7. D. L. Glusker, I. Lysloff, E. Stiles, J. Polymer Sci., 49, 152, 315, 1961.
8. D. Graup, M. Hegner, U. Johnsen, W. Kern, Makromolek. Chem., 51, 17, 1962.
9. S. Buwater, D. Worsfold, Advances Chem., 52, 36, 1966.
10. Б. Л. Ерусланский, Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул, изд-во «Наука», 1968, стр. 113.

УДК 541.64:678.(675+84)-13

## СИНТЕЗ ПОЛИСИЛИЛМОЧЕВИН И ПОЛИСИЛИЛУРЕИЛЕНОВ

**Г. С. Гольдин, С. Н. Чюмо, Т. В. Щёкина, В. Н. Козюков**

Настоящая работа посвящена изучению взаимодействия кремнийорганических диизоцианатов, ставших доступными в последнее время [1], с аминами и гидразинами с целью получения полисилилмочевин и полисилилуреиленов, ранее не описанных в литературе.

В качестве исходных компонентов для проведения этих исследований были использованы: 1,3-бис-( $\gamma$ -изоцианатопропилдиметилсилил)алканы и 1,3-бис-( $\gamma$ -изоцианатопропил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан, N,N'-диметилэтilenдиамин, N, N', N"-тритметидиэтилентриамин, гидразин, метил- и фенилгидразин.

Следует отметить, что о взаимодействии указанных кремнийорганических диизоцианатов сmonoаминами и некоторыми производными гидразина, приводящем к образованию дисилилмочевин и дисилилселилкарбазидов, сообщалось в [2, 3].

Получение полисилилмочевин осуществляли путем смешения эквимолярных количеств кремнийорганических диизоцианатов с ди- или триамиинами. После перемещивания реакционной массы при комнатной температуре в течение нескольких часов образующийся кристаллический продукт промывали серным эфиром и переосаждали из раствора в диметилформамиде петролейным эфиром.

Взаимодействие 1,3-бис-( $\gamma$ -изоцианатопропилдиметилсилил)алканов и 1,3-бис-( $\gamma$ -изоцианатопропил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана с N,N'-диметилэтilenдиамином приводит к образованию олигомерных полисилилмочевин по схеме:

