

двулучепреломления пленок из ацетата целлюлозы при их ориентационной вытяжке в рассматриваемых пределах обусловлено в основном изменением анизотропии макромолекул.

Институт физики
АН БССР

Поступила в редакцию
24 III 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Г. Жбанков, В. П. Комар, Р. В. Зуева, П. В. Козлов, Высокомолек. соед., А10, 671, 1968.
2. S. A. Walker, E. J. Bourne, M. Stacey, D. H. Whiffen, J. Chem. Soc., 1954, 3468.
3. W. B. Neely, Advances Carbohydr. Chem., 12, 13, 1957.
4. H. Spedding, Advances Carbohydr. Chem., 19, 23, 1964.
5. Р. Г. Жбанков, Сб. Молекулярная спектроскопия, 1967, стр. 111.
6. В. П. Комар, Р. Г. Жбанков, А. М. Прима, Ж. структ. химии, 8, 252, 1967.
7. В. П. Комар, Р. Г. Жбанков, Т. Е. Колосова, Г. Н. Смирнова, Л. С. Гальбрейх, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., Б9, 231, 1967.
8. В. П. Комар, Р. Г. Жбанков, Д. Г. Димитров, Л. С. Гальбрейх, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., А12, 77, 1970.

УДК 541.64.542.952

ВЛИЯНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ КОЛИЧЕСТВ ОСНОВАНИЙ ЛЬЮИСА НА ИЗБИРАТЕЛЬНОСТЬ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ПРИ АНИОННОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОЛЯРНЫХ МОНОМЕРОВ

В. Н. Красулина, Б. Л. Ерусламский

Недавно сообщалось [1] о различии в составах сополимеров акрилонитрила (АН) с метилакрилатом (МА), образующихся под действием бутиллития и его комплекса с 2,3-диметоксибутаном (ДМБ). В первом случае сополимер при исходном составе смеси мономеров, равном 1 : 1, оказывается обогащенным АН (отбор координационно-насыщенным противоионом растущей цепи мономера с большей основностью см. [2]); во втором случае наблюдается противоположное явление вследствие преимущественного отбора активными центрами с координационно-насыщенными противоионами того мономера, который отличается более электроположительной двойной связью, т. е. МА*.

В настоящей работе приводятся более полные данные для той же системы, а также результаты аналогичных экспериментов по сополимеризации в системе с участием о-диметоксибензола (ОМБ). Как видно, конечный эффект находится в большой зависимости от природы используемых оснований Льюиса**.

Экспериментальная часть

Мономеры очищали обычными методами, разгоняли и хранили над CaH_2 при температуре $\sim 0^\circ$. Толуол и гексан после очистки хранили над натриевой проволокой, перед использованием обрабатывали небольшим количеством бутиллития и перегоняли в рабочие емкости. ДМБ сушили над CaH_2 и перегоняли; использовали его в виде 2 н. раствора в гексане. ОМБ обрабатывали металлическим натрием, разгоняли и хранили над CaH_2 . Бутиллитий синтезировали по Гилману в гексане.

Сополимеризацию проводили в двухкамерных ампулах. Мономеры и толуол вводили путем переконденсации на вакумной распределительной гребенке в одну из камер, затем ампулу отпаивали. В охлажденную вторую камеру в противотоке аргона вводили растворы основания Льюиса и бутиллития. После отпаивания вводного патрубка и доведения ампулы до температуры опыта межкамерную перегородку разбивали бойком. Реакцию обрывали быстрым выливанием содержимого ампулы в гексан, подкисленный уксусной кислотой. Сополимеры очищали переосаждением из хлороформа гексаном. Состав сополимеров определяли по содержанию метоксильных групп.

Результаты и их обсуждение

Сополимеризация АН — МА в толуоле при -70° под действием бутиллития и его комплексов с ДМБ и ОМБ протекает с большой скоростью, в связи с чем для работы в области невысоких конверсий приходилось

* Результаты квантово-химических расчетов молекул АН и МА по методу нулевого дифференциального перекрывания приведены полностью в [3].

** Связь между типом инициатора и поведением мономеров в процессах ионной сополимеризации подробнее рассмотрена в [2, 4].

**Влияние ДМБ и ОМБ на состав сополимеров АН — МА,
образующихся в толуоле при -70°
(Концентрация, моль/л: АН, МА — 0,4; C_4H_9Li — 0,01)**

Основание Льюиса		Продолжительность опыта, сек.	Выход, %	Содержание, МА, %
наименование	концентрация, моль/л			
—	—	25	7,2	31,8
—	—	12	4,3	33,6
ДМБ	0,010	33	18,3	45,5
	0,010	33	17,6	45,4
	0,040	14	2,4	63,4
	0,040	16	2,5	71,8
	0,040	22	4,9	64,4
ОМБ	0,030	23	10,4	40,1
	0,030	35	15,7	43,5
	0,030	25	13,0	40,1

ограничивать продолжительность эксперимента десятыми долями минуты. Тем не менее нам удалось добиться удовлетворительных по воспроизводимости результатов.

Наиболее яркой иллюстрацией двух различных принципов отбора мономеров активными центрами, сформулированных выше, являются данные для систем АН — МА — C_4H_9Li и АН — МА — C_4H_9Li — ДМБ. Использование в качестве основания Льюиса ОМБ также приводит к повышению содержания МА в сополимере по сравнению с данными для бутиллития, но в количественном отношении этот эффект менее значителен, чем для ДМБ (таблица). По-видимому, такая зависимость конечного результата от природы основания Льюиса обусловлена различием в прочности комплексов растущих цепей M_nLi с соответствующими электронодонорами (D). В рассматриваемых системах всегда возможны равновесия типа $M_nLi + D \rightleftharpoons M_nLi \cdot D$ и, следовательно, параллельное протекание реакции роста на «свободных» и закомплексованных активных центрах. Относительная роль каждого из этих направлений должна зависеть от индивидуальных констант реакции роста на тех и других центрах и (что, вероятно, более существенно) от константы равновесия K, т. е. при прочих равных условиях от природы D. В частности, более сильное влияние ДМБ на состав сополимеров согласуется с большей основностью этого соединения по сравнению с ОМБ, в котором донорная способность атомов кислорода ослаблена из-за сопряжения с бензольным ядром.

Выводы

1. При сополимеризации акрилонитрила (АН) с метилакрилатом (МА) под влиянием бутиллития действует принцип селективного отбора мономера, являющегося более сильным основанием Льюиса (АН).

2. Каталитические количества независимого основания Льюиса, образующего комплексы с противоионами активных центров, способствуют отбору мономера с более электроположительной двойной связью МА; при высокой прочности соответствующих комплексов (система бутиллитий — 2,3-диметоксибутан) этот принцип отбора становится преимущественным.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
26 III 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Л. Е р у с а л и м с к и й, В. Н. К р а с у л и н а, Ю. Е. Э й з н е р, Высокомолек. соед., Б12, 327, 1970.
2. Б. Л. Е р у с а л и м с к и й, Plaste und Kautschuk, 18, 161, 1971.
3. Б. Л. Е р у с а л и м с к и й, Ионная полимеризация полярных мономеров, изд-во «Наука», 1970, стр. 90.
4. Б. Л. Е р у с а л и м с к и й, Высокомолек. соед., А13, 1293, 1971.