

и на кривой $\operatorname{tg} \delta = \varphi (T)$ имеется лишь размытая область вблизи 0° ($\Delta U = 15$ ккал/моль).

Таким образом, сопоставляя температурно-частотные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ ПУ, ПДИ-Э и ЭА, можно сделать вывод о том, что диэлектрические потери в ПУ при -60 — 60° связаны, во-первых, с сегментальной подвижностью ПД (вблизи -60°), которая обеспечивает высокоэластические свойства ПУ, во-вторых, с движением группового типа участков ЭА и, в-третьих, с поляризацией не вошедших в пространственную сетку молекул ЭА и ПДИ-Э. Вблизи 100° область $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ может быть приписана подвижности узлов сетки, включающих уретановые и полярные группы молекул ЭА. Это следует из того, что при сополимеризации ПДИ-Э и ЭА область $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ предельно сплошного ПДИ-Э, расположенная при 50 — 60° , по мере увеличения содержания ЭА сдвигается к 100° . Это явление указывает на статистическое распределение в сетке ПУ участков, соответствующих исходным молекулам ПДИ-Э и ЭА. Нарушение статистичности их распределения, т. е. группирование молекул ЭА и ПДИ-Э в процессе сополимеризации в виде блоков большой протяженности, имело бы своим следствием сохранение температурно-частотных координат $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ ПДИ-Э неизменными и в ПУ, как это имеет место в специально приготовленной нами в качестве модели механической смеси ПДИ-Э и ЭА при близком количественном составе образцов (рис. 1, кривая 4).

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
28 XII 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Ferguson, D. J. Hourston, R. Meredith, D. Patsavoudis, Europ. Polymer J., 8, 365, 1972.
2. A. M. North, J. G. Reid, Europ. Polymer J., 8, 1129, 1972.
3. J. Ferguson, D. Patsavoudis, Europ. Polymer J., 8, 385, 1972.
4. Н. И. Коршун, В. Ф. Бабич, Ю. С. Липатов, В. В. Магданец, А. Р. Маслюк, Высокомолек. соед., A13, 1070, 1971.
5. J. L. Illinger, N. S. Schneider, F. E. Karasz, Polymer Engng Sci., 12, 25, 1972.
6. A. M. North, J. G. Reid, J. B. Shortall, Europ. Polymer J., 5, 565, 1969.
7. Дж. Х. Саундерс, К. К. Фриш, Химия полиуретанов, «Химия», 1968.
8. Г. М. Петров, Л. Я. Раппопорт, Б. И. Файнштейн, Е. М. Бляхман, К. И. Коршунова, И. М. Эрлих, К. А. Бремичева, Авт. свид. 231796, Бюлл. изобретений, 1968, № 36.
9. Сб. Переходы и релаксационные явления в полимерах, «Мир», 1968, стр. 156.

УДК 541(64 + 127) : 547(315 + 253.4)

ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НА КИНЕТИКУ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И СТРУКТУРУ ПОЛИМЕРА В СИСТЕМЕ БУТАДИЕН — БУТИЛЛИТИЙ — МЕТИЛАЛЬ — ПЕТРОЛЕЙНЫЙ ЭФИР

Н. С. Дмитриева, Н. И. Николаев, В. Н. Згонник,
К. Е. Калнины

В работах [1—3] нами было показано, что влияние катализитических количеств электронодонорных агентов на кинетику полимеризации, инициированную литийорганическими соединениями в углеводородной среде, и на структуру образующихся полимеров вызвано образованием комплексов общего вида $nRLi \cdot mD$ как с первичным эффектом (D — электронодонор). Комплексообразование приводит к уменьшению степени ассоциации исходного инициатора и растущих цепей и увеличению поляризации C—Li-связи [4, 5], а также к изменению структуры C=C-связей концевых

звеньев, т. е. к некоторой делокализации электронов концевых двойных связей [6—9].

В последнее время особенно интенсивно начали развиваться спектроскопические методы исследования «живых» полимеров, поскольку они дают сведения о состоянии активных концевых звеньев растущих цепей. Некоторые данные по ИК-спектрам полибутадиениллития приведены в работах [8—12]. Настоящая работа посвящена изучению ИК-спектров комплексов олигобутадиениллития (ОБЛ) с метилалем (Met) и влияния его на кинетику полимеризации бутадиена и структуру образующихся полимеров. Об использовании метилала в качестве электронодонора впервые указано в монографии Короткова [13].

ОБЛ и его комплексы получены по методике [8]. Степень полимеризации варьировалась в пределах 3—4. Отсутствие примесей щелочи и алcoxидов в ОБЛ контролировали методом двойного титрования. Метилаль, синтезированный из абсолютизированного метилового спирта и параформа, после неоднократной переконденсации при низкой температуре с $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ и калиевым зеркалом дозировали в мерные ампулы с перегородкой (цена деления 0,01 мл). Термостатирование и измерение объемов производили при -20° . Отсутствие примесей контролировали хроматографически.

ИК-спектры получены на спектрофотометре UR-20 в области $400\text{--}1700 \text{ см}^{-1}$. Использовали кюветы с окнами из КВг толщиной 130—140 $\mu\text{м}$, термостатируемые в интервале $-35\text{--}25^\circ$. Спектры комплексов ОБЛ с метилалем снимали в растворе гексана и изооктана при концентрации $0,17\text{--}0,60 \text{ моль/л}$. Концентрации свободных компонентов и связанных в комплексе рассчитывали исходя из интенсивностей соответствующих полос поглощения с их разделением.

Полимеризацию проводили в петролейном эфире при 20° в дилатометрах емкостью, не превышающей 20 мл , при энергичном перемешивании. Концентрации мономера и инициатора составляли $1,5\text{--}1,7 \text{ моль/л}$ и $1\text{--}9\cdot10^{-3} \text{ моль/л}$ соответственно. Инициатор в контрольных опытах и раствор комплекса в изооктане вводили в термостатированный дилатометр шприцем, снабженным нониусом с ценой деления 0,005 мм .

В ИК-спектрах ОБЛ отчетливо наблюдаются три группы полос, непосредственно связанных с концевыми звеньями и испытывающих заметное возмущение со стороны атома лития: полосы валентных колебаний C—Li-, C=C-связей и полосы внеплоскостных деформационных колебаний CH-групп при двойных связях. Предварительное отнесение этой группы полос проведено в работе [9]. ИК-спектры ОБЛ, особенно полосы валентных колебаний C—Li-связей, чувствительны к изменению температуры и длине цепи, что, как полагают авторы работы, связано с образованием различных ассоциатов ОБЛ. Однако, как следует из данных ЯМР [10, 11] и ИК-спектров [8, 9], концевые звенья ОБЛ не претерпевают столь глубоких изменений. В области валентных колебаний C=C-связей помимо полосы 1642 см^{-1} (1,2-структура) наблюдается интенсивная низкочастотная полоса у 1600 см^{-1} , которая обусловлена C=C-связями концевых звеньев ОБЛ ($\text{CH}_2\text{—CH} = \text{CH—CH}_2\text{Li}$). Значительные изменения в спектрах всех концевых звеньев ОБЛ наблюдаются при добавлении электронодоноров. Рассматривая ИК-спектры комплексов ОБЛ с метилалем, полученные при -30° (рис. 1), можно видеть, что добавка метилала приводит к заметному изменению исходного спектра ОБЛ. В области валентных колебаний C=C-связей наблюдается уменьшение интенсивности полосы 1600 см^{-1} и появление низкочастотной полосы с максимумом у 1570 см^{-1} . При соотношении ОБЛ : Met = 1 : 4 полоса у 1600 см^{-1} полностью исчезает за счет появления одиночной интенсивной полосы 1570 см^{-1} . Ее появление обусловлено валентными колебаниями C=C-связей концевых звеньев ОБЛ в комплексе с метилалем: $\text{CH}_2\text{—CH} = \text{CH—CH}_2\text{Li}\cdot\text{Met}$. Поскольку дальнейшего смещения в низкочастотную область полосы 1570 см^{-1} не происходит и при дальнейшем увеличении концентрации метилала, можно полагать, что уже при этом отношении ОБЛ : Met = 1 : 4 практически все концевые звенья находятся в связанном в комплекс состояниях. Комплексообразование ОБЛ с метилалем подтверждается низкочастотным сдвигом полосы валентных колебаний C—O—C-групп при 1045 см^{-1} на 15 см^{-1} аналогично тому, как это наблюдалось при образо-

вании комплексов $\eta\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ с метилалем [3]. Изменения в ИК-спектре концевых звеньев ОБЛ, обусловленные валентными колебаниями C—Li-связей и деформационными колебаниями CH-групп при добавках метилала (рис. 1), аналогичны обнаруженным в работах [8, 9] и, как мы полагаем, связаны с изменением состава ассоциатов исходного ОБЛ.

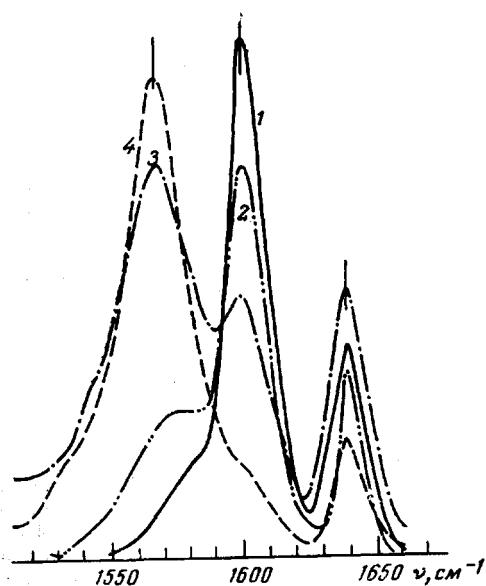
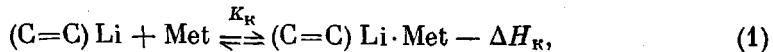


Рис. 1. ИК-спектр раствора олигобутадиениллития в изооктане (1) и его продуктов взаимодействия с метилалем при соотношениях ОБЛ: Met = 4 : 1 (2); 1 : 1 (3) и 1 : 4 (4) при -30°

в комплексе (1570 см^{-1}), как нами было установлено, зависит от концентрации метилала. Воспользовавшись этим обстоятельством, мы определили долю (%) обоих типов C=C-связей в зависимости от соотношения ОБЛ : Met, упростив сложный ступенчатый процесс до условной схемы



попытались оценить значения константы K_k и энталпии комплексообразования $-\Delta H_k$. Последние оказались приближенно равными $2,8 \pm 0,8 \text{ л/моль}$ при 20° и $3 \pm 1,2 \text{ ккал/моль}$ соответственно и ниже таковых для системы бутиллитий — метилалль (5 л/моль при 0° и $4 \pm 1,5 \text{ ккал/моль}$) [3]; $-\Delta H_k$ получено для интервала $20--30^\circ$. Относительно большой разброс в значении K_k вызван ступенчатым характером присоединения молекул метилала к литийорганике, и значение K_k для соотношения ОБЛ : Met = $0,25 \approx 3,4 \text{ л/моль}$. Концентрации метилала свободного и в комплексе определяли по интенсивности полос валентных колебаний C—O—C-групп у 1045 и 1030 см^{-1} соответственно. Исходя из полученного значения константы комплексообразования K_k , мы приближенно рассчитали долю (%) концевых звеньев, связанных в комплексе применительно к условиям полимеризации бутадиена, инициированной литийбутилом в углеводородной среде в широком интервале молярных соотношений $\eta\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li} : \text{Met}$. Расчет проводили исходя из уравнения

$$K_k = \frac{[(\text{C}=\text{C})\text{Li}\cdot\text{Met}]}{[(\text{C}=\text{C})\text{Li}][\text{Met}]} = \frac{X}{[n_0 - X][\text{Met} - X]},$$

Возникновение широкой интенсивной полосы с максимумом 1570 см^{-1} вероятно обусловлено увеличением поляризации C—Li-связей, в результате чего добавочный отрицательный заряд, возникший на α -углеродном атоме, смещается на C=C-связь концевого звена, вызывая тем самым частичную делокализацию ее электронов, что находится в согласии с данными ЯМР [6]. Этот фактор наряду с наблюдаемым понижением степени ассоциации живых полимерных цепей при комплексообразовании с электронодонорными агентами может быть в значительной степени ответственным за изменение реакционноспособности активных центров в процессе полимеризации бутадиена, инициированной $\eta\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ в углеводородной среде в присутствии метилала. Перераспределение интенсивностей полос валентных колебаний C=C-связей концевых звеньев свободных (1600 см^{-1}) и связанных

где X — концентрация связанных в комплексе концевых звеньев, n_0 — исходная концентрация бутиллития.

Из экспериментальных данных, представленных на рис. 2, видно, что резкое возрастание доли концевых звеньев растущих цепей, связанных в комплекс, наблюдается при сравнительно высоких соотношениях $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li} : \text{Met}$, т. е. в той области, где также наблюдается резкое возрастание в полимере содержания 1,2-звеньев. Любопытно отметить, что возрастание доли концевых звеньев растущих цепей, закомплексованных с электронодонором, симметрично увеличению в полимере 1,2-звеньев.

Максимальное содержание в полимере 1,2-звеньев (85—90 %) и доли растущих цепей, закомплексованных с метилалем, сопоставимой со значениями, полученными в модельных условиях при соотношении ОБЛ : Met = 4, достигается лишь при проведении полимеризации в растворе метилаля. Эти экспериментальные данные свидетельствуют о том, что устойчивость комплексов растущая цепь — метилаль значительно слабее, чем модельных комплексов ОБЛ — метилаль, и, как мы полагаем, обусловлено концентрационными факторами (концентрация активных центров растущих цепей в условиях полимеризации на один-два порядка ниже концентрации ОБЛ, при которой изучались ИК-спектры). Учитывая это, а также то обстоятельство, что при проведении полимеризации в углеводородной среде с добавками метилаля концентрация мономера в системе, как правило, на 2—3 порядка выше концентрации электронодонора, вполне можно допустить, что в этих условиях мономер способен конкурировать с метилалем за координацию с концевой C—Li-связью с последующим внедрением в цепь в 1,4-положении, снижая тем самым в полимере содержание 1,2-звеньев. Высокое содержание 1,2-звеньев в полимере достигается, когда концентрации мономера и метилаля становятся сопоставимыми. В этих условиях равновесие (1) сильно сдвинуто вправо ($\simeq 90\% \text{---CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2\text{Li} \cdot \text{Met}$), и рост цепей осуществляется преимущественно на закомплексованных с электронодонором активных центрах.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
28 I 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. К. К. Калниньш, В. Н. Згонник, Н. И. Николаев, И. Л. Артамонова, Высокомолек. соед., A16, 2121, 1971.
2. В. Н. Згонник, К. К. Калниньш, Н. И. Николаев, Е. Ю. Шадрина, Изв. АН СССР, серия химич., 1972, 1937.
3. К. К. Калниньш, В. Н. Згонник, Н. С. Дмитриева, Н. И. Николаев, Spectrochim. acta, 29A, 1471, 1973.
4. H. Morita, A. V. Tobolsky, J. Amer. Chem. Soc., 79, 5853, 1957.
5. M. Morton, L. J. Fetters, E. E. Bostick, J. Polymer Sci., C 1, 311, 1963.
6. F. E. Naylor, H. E. Hsich, J. C. Randall, Macromolecules, 3, 486, 1970.
7. M. Morton, R. D. Sanderson, R. Sakata, J. Polymer Sci., B9, 61, 1971.
8. В. Н. Згонник, К. К. Калниньш, Х. Б. Цветанов, Н. И. Николаев, Высокомолек. соед. A15, 900, 1973.

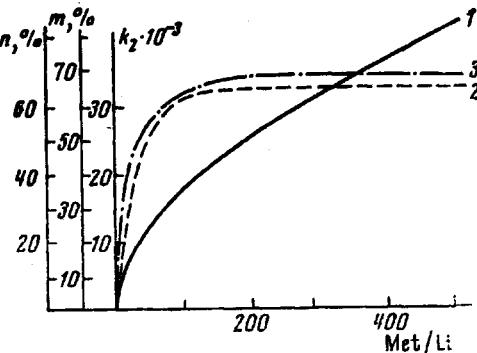


Рис. 2. Изменение суммарной константы скорости полимеризации k_2 (л/моль·сек) бутадиена (1), процента содержания двойных связей в концевых звеньях, закомплексованных с Met(m), рассчитанного по уравнению для $K_k = 2,8 \pm 0,8$ л/моль (2), и доли 1,2-звеньев в полибутадиене (n) в зависимости от соотношения Met : Li (3) при 20°

9. В. Н. Згонник, К. К. Калниныш, Е. Ю. Шадрина, Н. В. Смирнова, Н. И. Николаев, Высокомолек. соед., А16, 1867, 1974.
 10. W. H. Glase, J. E. Haniack, M. L. Moore, J. Chandhuri, J. Organomet. Chem., 44, 39, 1972.
 11. Р. В. Басова, Н. В. Ковалева, А. Р. Гантмахер, J. Polymer Sci., C 42, 281, 1973.
 12. Р. В. Басова, Н. В. Ковалева, А. Р. Гантмахер, V Международный конгресс по металлоорганическим соединениям, т. 1, Москва, 1971, стр. 90.
 13. Н. А. Коротков, А. Ф. Подольский, Каталитическая полимеризация виниловых мономеров, «Наука», 1973, стр. 231, 235.
 14. S. Bywater, D. J. Worsfold, G. Hollingsorth, Macromolecules, 5, 389, 1972.
-

УДК 541.64 : 539.22 : 547.466.1

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО СТРОЕНИЯ ПОЛИКАПРОАМИДА НА ФОРМИРОВАНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ В ПРОЦЕССЕ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ КАПРОЛАКТАМА

Т. М. Фрунзе, Р. В. Шлейфман

Изучению влияния надмолекулярной структуры на прочностные свойства кристаллических полимеров посвящено много работ. Этот вопрос особенно важен в случае полимеров, получаемых методом «химического формования», когда надмолекулярная структура формируется в процессе синтеза и не подвергается изменениям при изготовлении изделий. Одним из таких случаев является анионная активированная полимеризация лактамов (АПЛ). Поэтому изучение надмолекулярной структуры продуктов АПЛ и ее формирования в процессе синтеза полимеров представляет значительный интерес. Ранее нами было показано влияние условий синтеза на надмолекулярную структуру и механические свойства поликапроамида (ПКА), получаемого этим способом [1,2], а также исследован процесс формирования морфологии ПКА в присутствии активатора — N-метакрилоилкапролактама [2]. Однако, как известно, морфологическая структура и прочностные свойства щелочных полиамидов, как и других полимеров, в значительной степени зависят от их молекулярного строения [3,4], которое для продуктов АПЛ в основном определяется функциональностью применяемых активаторов [5]. В связи с этим казалось интересным исследовать процесс формирования надмолекулярной структуры ПКА в зависимости от строения его макромолекул.

В данной работе изучали процесс структурообразования образцов ПКА как с линейными, так и с хаотично разветвленными макромолекулами, которые были получены в присутствии монофункционального активатора (N-ацетилкапролактама) и трифункционального активатора (N, N', N"-тримезиноил-тер-капролактама). Эти активаторы были выбраны потому, что в отличие от N-метакрилоилкапролактама они имеют четко выраженную функциональность и обеспечивают получение полимеров с наиболее четким линейным и разветвленным строением полимерных цепей [3,5]. С целью изучения различных стадий структурообразования полимеризацию проводили по ранее описанной методике [2] при температуре 140°, прерывая процесс через определенные промежутки времени (от 5 до 120 мин.) быстрым замораживанием полимерных блоков.

Исследование проводили методами оптической и электронной микроскопии с привлечением рентгеноструктурного анализа и малоуглового рассеяния поляризованного света. Оптические исследования надмолекулярной структуры ПКА производили с помощью микроскопа МБИ-6 в проходящем поляризованном свете на срезах толщиной 10—15 мкм. Электронно-микроскопические исследования проводили на электронном сканирующем микроскопе ISM-U3 (изучали поверхность сколов полимерных