

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Разуваев, Б. Б. Троицкий, Л. В. Хохлова, Э. Б. Дубова, *Polymer Letters*, 11, 521, 1973.
2. Osawa Lenjyo, Sorimachi Masami, Isuchiya Masaao, Ogiwara Yoshitaka, *Kobunshi Kagaku*, 29, 321, 1972.
3. Ф. И. Дунтов, Р. А. Тертерян, В. Х. Крундель, Ю. А. Шеллингер, Г. М. Чинаева, Р. И. Полякова, *Пласт. массы*, 1972, № 1, 19.
4. Н. В. Даниэль, А. П. Кейв, А. В. Клопова, А. Ф. Николаев, *Ж. прикл. химии*, 45, 1530, 1972.
5. Ф. О. Позднякова, Г. С. Попова, Сб. *Производство и переработка пластмасс и синтетических смол*, НИИПМ, 1972, № 10, 23.
6. В. М. Гольдберг, И. А. Красоткина, М. М. Белицкий, *Материалы симпозиума по методам оценки и практическому применению стабилизаторов и синергических смесей*, Москва, 1973, стр. 37.
7. А. Л. Гольденберг, Л. Н. Пирожная, Г. С. Попова, Л. И. Тарутина, Сб. *Молекулярная спектроскопия*, Изд-во ЛГУ им. Жданова, 1960, стр. 131.
8. Р. А. Тертерян, Е. Е. Браудо, А. И. Динцес, *Успехи химии*, 34, 666, 1965.
9. Ф. Майо, *Химия и технол. полимеров*, 1967, № 5, 3.

УДК 547.64:547.422

К МЕХАНИЗМУ СТЕРЕОРЕГУЛИРОВАНИЯ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОКИСИ ПРОПИЛЕНА

Н. В. Птицына, И. В. Кумпаненко, К. С. Казанский

При обсуждении механизма образования стереорегулярного полиоксипропилена (ПОП) на металлоорганических катализаторах обычно рассматривают альтернативу между схемой Бовея, где контроль осуществляется концевым звеном полимерной цепи, и энантиоморфной схемой, в которой решающую роль играет *D*- или *L*-конфигурация каталитического фрагмента [1]. Совокупность данных по полимеризации оптических изомеров, а также ЯМР-спектроскопии более логично согласуется с энантиоморфной схемой [2], хотя решающих аргументов не найдено. Отметим, что даже разделение рацемического полимера на оптически активные фракции [3], строго говоря, не решает проблемы механизма.

В настоящем сообщении для анализа микроструктуры ПОП при полимеризации на катализаторе Пруитта — Багетта [4] использовали метод анализа формы полос в ИК-спектре, описанный [5]. Подобный подход к анализу стереоструктуры полимеров рассмотрен в обзоре [6]; методика полимеризации и выделения полимера даны [7].

Калибровка метода, т. е. определение коэффициентов, связывающих длину регулярной мономерной последовательности с частотой и интенсивностью соответствующего ей колебания в спектре, в данной работе в отличие от [5] производилось с использованием специально синтезированного анионной полимеризацией атактического полимера с $M=4000$. Связь спектральной кривой с функцией распределения регулярных мономерных последовательностей по длинам определяется интегральным уравнением [5]

$$F(v) = \sum_{j=1}^{\infty} \epsilon(y_j) c(j) G(v, y_j), \quad (1)$$

где зависимость частоты максимума поглощения y , и коэффициента экстинкции $\epsilon(y_j)$ индивидуального блока от длины j , а также форма соот-

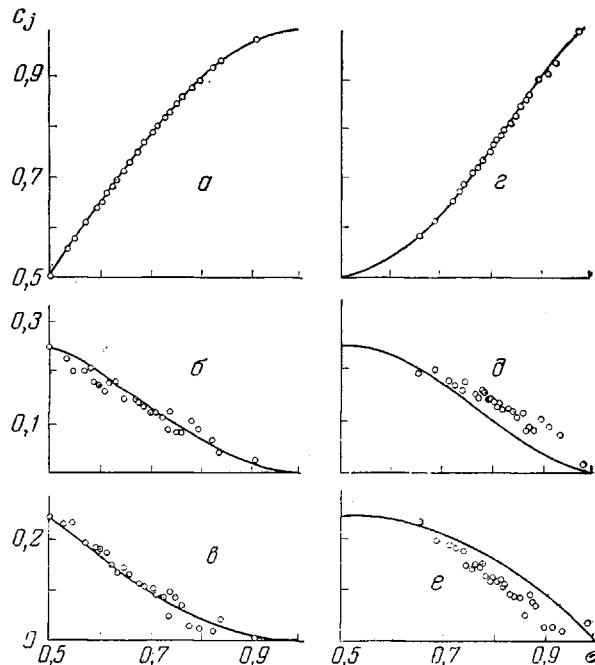
ветствующей спектральной полосы $G(v, y_j)$ задаются соотношениями

$$y_j = 1240\sqrt{1+W(1-\cos \pi/j+1)} \quad (2)$$

$$\varepsilon(y_j) = 1,9 + B(y_j - 1240) \quad (3)$$

$$G(v, y_j) = \frac{H}{\pi} e^{-H^2(v-y_j)^2} \quad (4)$$

Значения параметров этих уравнений определяли минимизацией отклонений расчетной спектральной огибающей эталонного образца от экспериментальной. При этом предполагалось, что мольные доли мономерных последовательностей $c(j) = j/2^{j+1}$ соответствуют распределению по длинам регулярных последовательностей длиной j в атактическом образце. Полученные значения коэффициентов составляли: $B=0,046$, $W=0,058$, $H=0,07$.



Корреляция теоретических (сплошные кривые) и экспериментальных величин (точки) концентраций мономерных последовательностей ПОП по схеме Бовея (*a*, *b*, *e*) и энантиоморфной схеме (*c*, *d*, *f*). Мольные доли $c(j)$ мономерных последовательностей длиной $j=1$ (*e*, *e*), 2 (*b*, *d*) и ≥ 3 (*a*, *c*)

Функцию распределения регулярных мономерных последовательностей находили численным решением интегрального уравнения (1). Результаты расчета в форме нормированных последовательностей с длинами 1, 2, 3 и более мономерных звеньев сопоставляли с соответствующими величинами, рассчитанными из указанных выше кинетических схем согласно соотношениям

	$c(j)$	$c(1)$	$c(2)$	$c(\geq 3)$
Схема Бовея		$(1-\sigma)^2$	$2\sigma(1-\sigma)^2$	$1-(1-\sigma)^2(2\sigma+1)$
Энантиоморфная схема		$\sigma(1-\sigma)$	$4\sigma^2(1-\sigma)^2$	$1-\sigma(1-\sigma)-4\sigma^2(1-\sigma)^2$

Параметр распределения σ , представляющий собой вероятность изотактического присоединения $\sigma = k_{изо}/(k_{изо} + k_{синдио})$, находили из совокупности $c(1)$, $c(2)$ и $c(\geq 3)$ при условии наименьшего среднеквадратичного отклонения расчетных значений от экспериментальных. Все расчеты проводили на ЭВМ Мир-1.

Сопоставление полученных значений (рисунок) показывает удовлетворительную применимость обеих схем, хотя, при чисто формальном подходе, схема Бовея может быть принята с большей вероятностью. Указанный метод не может, таким образом, дать строгой возможности выбора между двумя рассматриваемыми механизмами тем более, что при высоких значениях σ оба метода имеют для концентраций больших блоков общее предельное значение.

Однако, с другой стороны, рассматриваемый подход позволяет получить некоторую количественную характеристику стереорегулярности системы с параметрами σ_B или σ_E для бовеевской или энантиоморфной схем соответственно. Мы исследовали зависимость этих параметров от условий полимеризации. В таблице представлены значения σ_B и σ_E нейтрализованных образцов ПОП в зависимости от глубины превращения α , концентраций мономера c_M , катализатора c_K , растворителя и температуры.

Зависимость σ_B и σ_E от условий полимеризации окиси пропилена

T, °C	Растворитель	$c_K \cdot 10^2$, моль/л	c_M , моль/л	α	$\bar{M}_v \cdot 10^{-4}$	σ_B	σ
80	Метиленхлорид (MX)	0,92	3,2	0,151	—	0,55	0,66
		0,92	3,2	0,252	10,22	0,66	0,79
		0,92	3,2	0,387	10,50	0,67	0,80
		0,92	3,2	0,464	11,20	0,71	0,84
		0,92	3,2	0,552	12,00	0,66	0,79
		0,92	3,2	0,646	12,40	0,69	0,82
		0,92	3,2	0,785	12,00	0,68	0,82
		0,92	3,2	1,00	5,90	0,66	0,80
		0,92	3,2	1,00	12,60	0,67	0,81
		3,46	3,00	1,00	3,63	0,63	0,76
		4,94	3,00	1,00	—	0,61	0,74
		6,55	2,86	1,00	2,24	0,59	0,72
		7,12	3,01	1,00	1,78	0,57	0,69
		3,44	2,00	1,00	10,90	0,64	0,77
		3,44	4,45	1,00	9,33	0,68	0,81
		3,44	5,75	1,00	9,13	0,68	0,82
		3,44	7,80	1,00	11,20	0,68	0,82
		3,44	9,84	1,00	12,90	0,69	0,83
		3,37	12,95	1,00	16,60	0,70	0,83
80	Диэтиловый эфир	3,49	8,90	1,00	—	0,72	0,85
		3,49	2,83	1,00	10,5	0,71	0,84
		3,46	3,00	1,0	—	0,67	0,80
		3,41	3,18	1,0	—	0,65	0,78
		3,46	3,31	1,0	—	0,65	0,78
22	Диметоксистан	3,46	2,64	1,0	2,24	0,65	0,78
		3,46	3,05	1,0	24,60	0,74	0,86
		3,44	3,05	1,0	18,60	0,76	0,89
0	MX	3,50	3,05	1,0	—	—	—
		3,44	3,05	1,0	—	—	—

Из таблицы видно, что значения σ имеют тенденцию несколько возрастать с глубиной полимеризации, ростом концентрации мономера, понижением концентрации катализатора и температуры. Такую же тенденцию обнаруживает в рассматриваемой системе средний молекулярный вес полимера. И действительно, можно получить универсальную корреляцию σ с молекулярным весом. Это указывает на значительный вклад низкомолекулярных фракций либо концевых групп в суммарный продукт.

Специфическое влияние растворителя на величину σ хорошо коррелирует с кинетическими данными [8]. В частности, диэтиловый эфир, ускоряющий полимеризацию, повышает ее стереоспецифичность.

Отметим, наконец, что перераспределение полимеров по механизму передачи цепи при его выдерживании с катализатором не изменяет величины σ , указывая на то, что эта величина характеризует структуру больших участков макроцепи.

Можно, таким образом, полагать, что метод измерения низкотемпературных спектров полимерных растворов и предложенный вариант расчета дают полукачественную характеристику стереорегулярности ПОП.

Авторы выражают глубокую благодарность С. Г. Энгелю за обсуждение полученных результатов и внимание к работе.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
4 XI 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. T. Tsuruta, J. Macromolec. Sci., D6, 179, 1972.
2. T. Tsuruta, Sh. Inoue, N. Yoshida, Makromolek. Chem., 81, 191, 1965; H. Tani, N. Oguni, J. Polymer Sci., B6, 577, 1968.
3. J. Furukawa, S. Akutsu, T. Saegusa, Makromolek. Chem., 94, 68, 1966.
4. M. Pruitt, J. Baggett, Пат. США 2706181 и 2706189, 1955; 2811491, 1957.
5. И. В. Кумпаненко, Н. В. Птицына, К. С. Казанский, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед., A15, 594, 1973.
6. И. В. Кумпаненко, К. С. Казанский, Сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1973.
7. К. С. Казанский, Г. И. Банзырев, С. Г. Энгелис, Докл. АН СССР, 155, 132, 1964.
8. Н. В. Птицына, К. С. Казанский, И. В. Кумпаненко, Г. И. Банзырев, Высокомолек. соед., A14, 403, 1972.

УДК 541.64:539.199

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА НЕВОЗМУЩЕННЫЕ РАЗМЕРЫ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА РАЗЛИЧНОЙ МИКРОТАКТИЧНОСТИ

Л. И. Шаховская, Н. П. Титова, Л. В. Краева

При исследовании свойств макромолекул в растворах важное значение имеет определение их невозмущенных размеров. Изучению влияния различных факторов на этот параметр уделяется недостаточно внимания, а между тем такое изучение должно помочь установлению однозначной взаимосвязи между микропараметрами макромолекул и макроскопическими свойствами полимера.

Объектами исследования служили атактический (АПММА) и изотактический полиметилметакрилат (ИПММА). АПММА синтезировали блочной полимеризацией в присутствии перекиси бензоила, ИПММА — гомогенной полимеризацией в толуоле в присутствии магнийфенилбромида [1]. Степень изотактичности определяли из спектров ЯМР методом, описанным в работе [2]. Спектры снимали на приборе фирмы «Тесла» В487С. Фракционирование образцов проводили из растворов в бензоле методом дробного осаждения [3]. Молекулярные веса M фракций определяли по характеристической вязкости их растворов в бензоле при 25° , используя формулу: $[\eta] = 4,68 \cdot 10^{-5} M^{0.77}$ [4].

Эту формулу применяли для оценки молекулярных весов образцов ПММА безотносительно к их микротактичности, так как справедливость этого показана в [5].

В качестве θ -растворителей для АПММА использовали ацетонитрил (АЦ) ($\theta=45^\circ$) [6–8], бутилхлорид ($\theta=35,5^\circ$) [9, 10]; для ИПММА θ -растворителем служил АЦ при $35,5^\circ$. Используемые растворители тщательно очищали согласно методике [11]. Кроме того, были найдены величины $[\eta]$ ряда фракций в этих же растворителях при 40° и в хорошем растворителе — бензоле для нахождения величин r_0^2 по методу Штокмайера — Фиксмана [12]. Вискозиметрические исследования проводили в вискозиметрах типа Уббелоде со временем истечения растворителей во всех случаях более 100 сек. Температуру поддерживали постоянной с точностью до $\pm 0,1^\circ$.

Расчет r_0^2 проводили по $[\eta]_0$, найденной непосредственно в θ -составлении, с использованием формулы Флори — Фокса: $[\eta]_0 M^{-0.5} = \Phi_0 (r_0^2/M)^{3/2}$, где Φ_0 — параметр Флори, равный в θ -растворителях 2,84 · 10^{21} моль $^{-1}$ [13]. Расчет r_0^2 по $[\eta]$, найденной в хороших растворителях, проводили по методу Штокмайера — Фиксмана [12] с использованием уравнения: $[\eta] M^{-0.5} = K_\theta + 0,518 \Phi_0 M^{0.5}$, где B — величина, характеризующая дальнее взаимодействие в макромолекуле. Согласно этому уравнению строили график зависимости $[\eta] M^{-0.5}$ от $M^{0.5}$ (рис. 1). Отрезки, отсекаемые на оси ординат, дают величины K_θ . Значения r_0^2 рассчитывали по K_θ согласно соотношению: $K_\theta = \Phi_0 (r_0^2/M)^{3/2}$ [12].