

Рис. 2. Зависимость от температуры разницы модулей ($\Delta E \cdot 10^{-2}$, $\text{кГ}/\text{мм}^2$) исходных и набухавших в гептане 14 суток образцов для растяжения в гептане

сводится лишь к изменению подвижности кинетических сегментов макромолекул [4].

Таким образом, результаты экспериментов по растяжению ПЭ на воздухе и в гептане в широком интервале температур позволяют заключить, что выше T_c влияние жидкой среды на механические свойства полимера связано в основном с пластификацией материала; это согласуется с выводами работы [5]. Ниже T_c более существенную роль играет снижение поверхностной энергии на границе полимер — среда, т. е. эффекты адсорбционного типа.

Научно-исследовательский
физико-химический
институт им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
27 II 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Тынный, Прочность и разрушение полимеров при воздействии жидких сред, «Наукова думка», 1975.
2. Е. А. Синевич, Р. П. Огородов, Н. Ф. Бакеев, Докл. АН СССР, 212, 1383, 1973.
3. R. F. Boyer, Macromolecules, 6, 288, 1973.
4. Л. И. Надарейшвили, В. В. Лобжанидзе, З. В. Нижарадзе, Физ.-химич. мех. материалов, 9, 40, 1973.
5. Л. И. Надарейшвили, В. В. Лобжанидзе, Физ.-химич. мех. материалов, 9, 49, 1973.

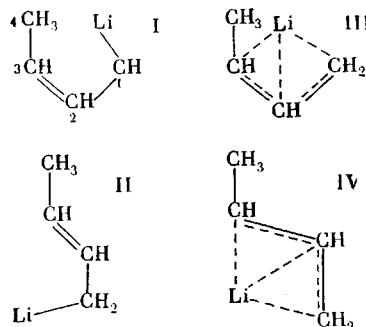
УДК 541.64:547.315

О СТРУКТУРЕ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 1,3-ДИЕНОВ В СИСТЕМАХ С ЛИТИЕВЫМ ПРОТИВОИОНОМ

Г. Б. Ерусалимский, В. А. Кормер

Полученные в последние годы данные о строении продуктов взаимодействия диеновых углеводородов с литийорганическими соединениями [1–3] и π-аллильными комплексами переходных металлов [4] позволили отойти от традиционных взглядов на механизм ионно-координационной полимеризации, согласно которым основную роль в процессах стереорегулирования

играет ориентация молекулы мономера на активном центре. В свете новых представлений конфигурация фрагмента полимерной цепи генетически связана со структурой концевого звена растущей макромолекулы, входящего в активный центр. В свою очередь, структура концевого звена определяется характером его взаимодействия с металлом активного центра. В настоящей работе методом ППДII/2 [5] рассчитана электронная структура соединений, моделирующих активные центры полимеризации бутадиена, изопрена и 2-этилбутадиена на литиевых катализаторах в углеводородных растворителях. Растущие полидиеновые цепи с литиевым противоионом, как известно, в значительной степени ассоциированы в неполярной среде, но из кинетических данных следует, что рост цепи происходит в основном на неассоциированных или малоассоциированных активных центрах [6]. Учитывая это, мы выбрали в качестве моделей интересующих нас систем мономерные литийкротил, литий-2,3-диметилаллил и литий-2-этил-3-метилаллил. Основой для выбора геометрии моделей послужила система стандартных геометрических параметров [7], а также экспериментальная оценка длины связи С – металл в литийметиле [8]. При этом для каждого соединения были рассмотрены предельные структуры, формально соответствующие его σ - и π -аллильному строению



В структурах первого типа (I, II) атом Li расположен в плоскости углеродного скелета, а в структурах второго типа (III, IV) он выведен из этой плоскости и равноудален от всех трех атомов углерода аллильной группы ($R_{C-Li}=2 \cdot 10 \text{ \AA}$).

Расчет полной энергии изомеров литийкротила, литий-2,3-диметилаллила и литий-2-этил-3-метилаллила показал, что: 1) более стабильными являются неплоские структуры π -типа; 2) *цис*-конфигурация энергетически выгоднее, чем *транс*-форма (табл. 1).

Допущение, что рост цепи происходит преимущественно на неассоциированных активных центрах, выполняется тем строже, чем ниже исходная концентрация инициатора [9–12]. По-видимому, следует искать соответствие между нашими расчетными результатами и экспериментальными данными о процессе полимеризации 1,3-диенов, относящимися к возможно более низким концентрациям инициирующих агентов. В качестве экспериментальной характеристики, непосредственно отражающей строение активных центров, выбрана микроструктура образующихся полидиенов. В работе [13] показано, что при концентрации литийалкила в пределах 10^{-5} – 10^{-6} моль/л содержание 1,4-*цис*-звеньев составляет 70% в случае полибутадиена и 97% для полизопрена. Сравнительная оценка микроструктуры полизопрена и поли-(2-этилбутадиена) дана в работе [14]: 70% 1,4-*цис*-звеньев в полизопрене и 78% в поли-(2-этилбутадиене) (эти данные соответствуют более высокой, чем в работе [13], концентрации инициатора). Исходя из данных табл. 1, можно предсказать более высокое содержание 1,4-*цис*-звеньев в поли-(2-этилбутадиене) по сравнению с полибутадиеном

и полизопреном, так как

$$\begin{aligned} |E^{\text{цис}} - E^{\text{транс}}|_{\text{LiC}_6\text{H}_{11}} &> |E^{\text{цис}} - E^{\text{транс}}|_{\text{LiC}_4\text{H}_7} \\ |E^{\text{цис}} - E^{\text{транс}}|_{\text{LiC}_6\text{H}_{11}} &> |E^{\text{цис}} - E^{\text{транс}}|_{\text{LiC}_5\text{H}_9} \end{aligned}$$

Таким образом, полученные в настоящей работе квантово-химическим путем результаты, касающиеся относительной устойчивости изомеров моделей активных центров полимеризации 1,3-диенов в системах с литиевым противоионом, качественно согласуются с экспериментальными данными о микроструктуре соответствующих полимеров. Наши результаты не позволяют, однако, предсказать более высокую стереорегулярность полизопрена по сравнению с полибутадиеном, что, возможно, обусловлено недооценкой стерических эффектов в приближении ППДП/2.

Таблица 1
Полная энергия изомеров литийкротила, литий-2,3-диметилаллила и
литий-2-этил-3-метилаллила (*ккал/моль*)

Соединение	Структура			
	I	II	III	IV
LiC ₄ H ₇	-21515	-21458	-21541	-21526
LiC ₅ H ₉	-26988	-26932	-27017	-27004
LiC ₆ H ₁₁	-32458	-32343	-32487	-32426

Таблица 2
Индексы ковалентного связывания B_{AB} в изомерах литийкротила

Структура	Индексы B_{AB}						
	C ₁ —C ₂	C ₂ —C ₃	C ₃ —C ₄	C ₁ —Li	C ₂ —Li	C ₃ —Li	C ₄ —Li
I	1,028	1,894	1,011	0,776	0,041	0,028	0,293
III	1,381	1,363	0,996	0,465	0,245	0,385	0,255
IV	1,376	1,370	1,030	0,499	0,288	0,449	0,031

Анализ индексов ковалентного связывания B_{AB} [15] на примере литийкротила дает возможность вскрыть причины стабилизации *цис*-изомеров рассмотренных соединений, а также повышенной устойчивости неплоских структур (табл. 2). Особенностью *цис*-изомеров является значительное стабилизирующее взаимодействие атомов Li и C₄, которое существенно ослабляется при переходе к *транс*-изомеру. С другой стороны, в неплоских структурах в силу специфики их геометрического строения реализуется гораздо более сильное связывание металла с аллильной группой в целом, чем в структурах *σ*-типа. Оба эти фактора делают структуры типа III наиболее стабильными из всех рассчитанных. Проведенные нами расчеты моделей, включающих предпоследнее звено цепи, показали, что усложнение объекта качественно не сказывается на выводах о структуре активных центров.

Авторы выражают благодарность кандидату физико-математических наук Ю. Е. Эйзнеру за любезное предоставление программы, реализующей метод ППДП/2 на ЭВМ БЭСМ-6.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
26 III 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Morton, R. D. Sanderson, R. Sakata, *Macromolecules*, 6, 181, 1973.
2. M. Morton, R. D. Sanderson, R. Sakata, L. A. Falvo, *Macromolecules*, 6, 186, 1973.
3. M. Morton, L. A. Falvo, *Macromolecules*, 6, 190, 1973.

4. В. И. Кленикова, М. И. Лобач, В. А. Корнер, Докл. АН СССР, 217, 352, 1974.
 5. J. A. Pople, G. A. Segal, J. Chem. Phys., 44, 3289, 1966.
 6. М. Шеарц, Анионная полимеризация, гл. 8, «Мир», 1972.
 7. J. A. Pople, M. S. Gordon, J. Amer. Chem. Soc., 89, 4253, 1967.
 8. L. Andrews, J. Chem. Phys., 47, 4834, 1967.
 9. S. Bywater, D. J. Worsfold, G. Hollingworth, Macromolecules, 5, 389, 1972.
 10. V. Sgonnik, E. Schadrina, K. Kalninsch, B. Erussalimsky, Makromolek. Chem., 174, 81, 1973.
 11. D. J. Worsgold, S. Bywater, Canad. J. Chem., 42, 2884, 1964.
 12. J. Roovers, S. Bywater, Macromolecules, 1, 328, 1968.
 13. W. Gebert, J. Hinz, H. Sinn, Makromolek. Chem., 144, 97, 1971.
 14. R. Ohno, Y. Tanaka, M. Kawakami, Polymer J., 4, 56, 1973.
 15. D. R. Armstrong, P. G. Perkins, J. J. Stewart, J. Chem. Soc., Dalton, 8, 838, 1973.
-

УДК 541.64:547.315

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПО ТИПАМ ФУНКЦИОНАЛЬНОСТИ ОЛИГОБУТАДИЕНОВ, ПОЛУЧЕННЫХ РАДИКАЛЬНОЙ ОЛИГОМЕРИЗАЦИЕЙ НА АЗОНИТРИЛЬНЫХ ИНИЦИATORAХ

*В. И. Валуев, Т. С. Дмитриева, Н. Н. Тризна,
Р. А. Шляхтер*

Известно, что процессы передачи цепи при полимеризации диеновых мономеров с применением азодинитрильных инициаторов протекают в незначительной степени [1, 2]. Действительно, при фракционировании по функциональности с помощью ступенчатой экстракции с активной насадкой было установлено, что олигобутадиены с гидроксильными и карбоксильными группами, полученные в процессе радикальной полимеризации на азодинитрильных инициаторах, являются бифункциональными и практически не содержат моно- и полифункциональных фрагментов [3, 4]. Однако окончательно решенным этот вопрос считать нельзя, так как ранее примененный метод фракционирования не позволял выделить из полимера незначительное количество как моно-, так и трифункциональных молекул.

В настоящей работе, благодаря сочетанию методов жидкостной адсорбционной хроматографии (ЖАХ) и гель-проникающей хроматографии (ГПХ), проведено детальное исследование распределения по типам функциональности (РТФ) указанных выше олигодиенов и определено содержание в них молекул с функциональностью 1 и 3.

Фракционирование олигомеров по функциональности проводили методом адсорбционной хроматографии; в качестве адсорбента использовали силикагель АСК. Методика фракционирования описана в работе [5]. В качестве элюента использовали смесь растворителей, основным компонентом которых являлся хлороформ*. Элюентные кривые, полученные при фракционировании олигобутадиенов с гидроксильными и карбоксильными группами, а также составы элюента, использованные в этих опытах, приведены на рис. 1. Фракции, соответствующие трем зонам элюентной кривой, объединяли; функциональность объединенных фракций определяли путем измерения среднечисленной молекулярной массы \bar{M}_n и содержания функциональных групп. При этом было установлено, что фракция 1 содержит только монофункциональные молекулы, 1 – бифункциональные, а 3 – представляет собой смесь би- и трифункциональных молекул со среднечисленной функциональностью $f_n > 2$.

С целью получения максимальной информации о молекулярных параметрах фракций, выделенных фракционированием по функциональности, нами был применен метод ГПХ. Гель-хроматограммы, снятые на приборе «Уотерс» (модель 200), показали, что фракции, соответствующие зонам I и II, имеют унимодальное ММР и явля-

* Хлороформ содержал ~1% этанола в качестве стабилизатора.