

Результаты оценки эффективных характеристик межфазного слоя ПВХ-систем

Композиция	V_H , %	Δl , Å	ρ_1 , г/см ³	Композиция	V_H , %	Δl , Å	ρ_1 , г/см ³
ПВХ+Cu	0,5	680	1,354	ПВХ+W	0,2	890	1,375
	1	600	1,356		1	730	1,389
	3	400	1,365		3	420	1,420
	8	200	1,384		8	250	1,444

по экспоненциальному закону. Чем меньше Δl межфазного слоя, тем больше его плотность. Естественно, мы имеем дело также и с другими флуктуациями плотности, которые свойственны межфазному слою [2].

Таким образом, изложенные результаты показывают, что существует функциональная зависимость свойств межфазного слоя от типа, количества и дисперсности введенных добавок в определенную полимерную матрицу.

Ровенский государственный
педагогический институт им. Д. З. Мануильского

Поступила в редакцию
7 VIII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Адсорбция полимеров, «Наукова думка», 1972, стр. 195.
2. Ю. С. Липатов, Физическая химия наполненных полимеров, «Химия», 1977, стр. 304.
3. Б. С. Колупаев, Б. П. Демьянюк, Пласт. массы, 1974, № 5, 43.

УДК 541(64+57)

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛЯРНОСТИ СВЯЗИ В АКТИВНЫХ ЦЕНТРАХ
АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ, СОДЕРЖАЩИХ МЕТАЛЛЫ
ГРУППЫ II**

Арест-Якубович А. А., Басова Р. В., Бирман Е. А.

Одним из основных факторов, определяющих реакционноспособность и стереоспецифичность активных центров в процессах анионной полимеризации, является степень поляризации связи между концом растущей цепи и противоионом. К сожалению, электронные спектры поглощения самих растущих концов мало чувствительны к таким параметрам, как природа противоиона и среды, оказывающим огромное влияние на полярность связи в активном центре [1, 2]. Значительно более чувствительны к этим факторам спектры металлоорганических соединений 1,1-дифенилалкильного типа, которые по этой причине часто используются как модели для экспериментального исследования полярности связи металл — углерод [2—4]. На примере систем со щелочными металлами установлена корреляция между положением максимума поглощения модельного соединения и характером процесса полимеризации (более коротковолновому максимуму, т. е. меньшей полярности связи, соответствует более высокая доля координационного процесса, приводящего, в частности, к увеличению содержания 1,4-диеновых структур) [2, 5].

Мы исследовали электронные спектры поглощения 1,1-дифенилалкильных производных металлов группы IIА в двух растворителях, существенно различающихся по своей сольватирующей способности — в бензоле и в ТГФ. Модельные соединения получали путем присоединения 1,1-дифенилэтилена (ДФЭ) к олигобутадиенилмагнию (соединение кротильного типа, образующееся при реакции магния с бутадиеном [6]) и к дибензильным производным щелочноземельных металлов в среде ТГФ. Для измерений в среде бензола ТГФ удаляли откачкой в вакууме.

Результаты спектрофотометрических измерений сведены в табл. 1. Продукт присоединения ДФЭ к олигобутадиенилмагнию в среде ТГФ (а так-

Таблица 1

Максимумы поглощения в спектрах модельных соединений типа
 $R(C_6H_5)_2C^- \cdot M^+$

Металл	$\lambda_{\text{макс}} (\text{нм})$ в растворителях	
	бензол	ТГФ
Литий	420 [3]	490 [3]
Натрий	460 [3]	480 [7]
Магний	—	<330; 490 *
Кальций	460	520
Стронций	470	470
Барий	445	445

* При температуре ниже -60° .

же и в диметоксиэтане) при комнатной температуре имеет слабо-желтую окраску и не обнаруживает максимумов поглощения при длинах волн, больших 330 нм (более коротковолновая область закрывается собственным поглощением олигобутадиенилмагния), хотя присоединение ДФЭ подтверждается ИК-спектром выделенного вещества. Следовательно, максимум поглощения 1,1-дифенилалкилмагния расположен в области длин волн короче 330 нм. Такое необычно коротковолновое положение максимума согласуется с опубликованными данными о спектре близкого по строению соединения — дифенилметилмагнийбромида ($\lambda_{\text{макс}}=298$ нм в диэтиловом эфире [8]) и подтверждает представления об очень низкой (по сравнению со щелочными и щелочноземельными металлами) полярности связи магний — углерод, вследствие чего магнийорганические соединения не инициируют полимеризацию углеводородных мономеров в углеводородных и эфирных средах при комнатной температуре [9]. Однако при охлаждении системы ниже -60° наблюдается скачкообразное появление красной окраски и появляется четкий максимум поглощения вблизи 490 нм. При повышении температуры этот максимум вновь исчезает, и весь цикл превращений может быть многократно воспроизведен путем последовательного охлаждения и нагревания системы. Эти явления напоминают поведение 1,1-дифенилалкиллития в присутствии малых количеств ТГФ, где при охлаждении наблюдался скачкообразный сдвиг максимума от 440 до 490 нм [3, 4], и, несомненно, связаны со ступенчатым повышением степени сольватации противоиона при понижении температуры.

При переходе от магния к кальцию полярность связи металл — углерод резко возрастает. При дальнейшем же переходе в ряду щелочноземельных металлов к стронцию и барнию полярность связи в среде ТГФ постепенно снижается (табл. 1), что сопровождается значительным уменьшением доли 1,2-звеньев в полимерах бутадиена, образующихся в тех же условиях (табл. 2).

Если соединения кальция как по спектрам, так и по структуре полимеров близки к «обычным» анионным системам на основе щелочных металлов, то в случае бария положение максимума поглощения в ТГФ заметно смешено в сторону коротких волн не только по сравнению с другими системами в том же растворителе, но даже по сравнению с натрием в углеводородной среде. Соответственно полибутадиен, полученный под действием бария в среде ТГФ, содержит больше 1,4-звеньев, чем полимеры, полученные с любым другим анионным инициатором (за исключением лития) даже в углеводородной среде. Таким образом, есть веские основания считать, что полибутадиенилбариевые (а, возможно, и стронциевые) активные центры даже в среде ТГФ представляют собой не ионные пары, а молекулы с поляризованной связью между растущим концом цепи и противоионом.

В среде бензола максимумы поглощения также обнаруживают отчетливый коротковолновый сдвиг при переходе от кальция к барнию (табл. 1). Более длинноволновый максимум в случае стронция может быть связан с неполнотой удаления ТГФ (полнота удаления ТГФ из соединений бария доказана аналитически [13]).

Таблица 2

Структура полимеров бутадиена, полученных под действием щелочноземельных металлов при комнатной температуре
(Концентрация инициатора $\sim 10^{-2}$ – 10^{-3} г-экв/л)

Инициатор	Содержание звеньев, %			Литература
	<i>цис</i> -1,4	<i>транс</i> -1,4	1,2-	
Растворитель – бензол				
R ₂ Ca–RCaI	48–39	48–72	7–13	[10]
R ₂ Sr	27	64	9	[11]
R ₂ Ba	60–70	20–30	10	[12]
Растворитель – ТГФ				
R ₂ Ca–RCaI	12	17	71	[10]
R ₂ Sr	16	47	37	[11]
R ₂ Ba	28	50	22	[12]

Структурные данные (табл. 2) еще более четко указывают на увеличение роли координационного процесса при переходе от кальция к барнию (резкое возрастание содержания *цис*-1,4-звеньев). Таким образом, совокупность спектральных и структурных данных показывает, что в ряду щелочноземельных металлов (кроме неактивного в полимеризации магния) полярность связи металл — углерод как в углеводородной среде, так и в ТГФ понижается по мере роста ионного радиуса металла.

Найденный характер зависимости полярности от ионного радиуса металла в среде ТГФ, как и тот факт, что переход от бензола к ТГФ оказывает значительно большее влияние на спектр и стереорегулирующую способность активных центров с низшим членом ряда — кальцием, чем с высшим — барием, согласуются с закономерностями, установленными в ряду щелочных металлов [2, 5]. Эти закономерности хорошо объяснямы тем, что способность противоиона к сольватации, определяющая характер изменения полярности связи при переходе от углеводородной среды к электронодонорной, убывает с увеличением ионного радиуса металла.

С другой стороны, в углеводородной среде в ряду щелочных металлов наблюдается другая зависимость, а именно — с ростом ионного радиуса металла полярность связи металл — углерод возрастает (с соответствующим возрастанием содержания 1,2-полибутадиеновых звеньев) [5]. В работе [2] отмечено, что полярность связи металл — углерод (для одного и того же карбаниона) должна возрастать по мере уменьшения электроноакцепторных свойств металла. Расчетные данные [14] показывают, что если в ряду щелочных металлов средство к электрону (являющееся мерой электроноакцепторных свойств) с увеличением атомного номера металла падает, как и можно было ожидать на основании общих соображений, то в ряду щелочноземельных металлов наоборот наблюдается тенденция к возрастанию этой величины.

В связи с этим можно указать, что подобное же различие в поведении щелочных и щелочноземельных металлов при полимеризации метилметакрилата в среде толуола (содержание изотактических последовательностей в полимере с увеличением ионного радиуса в ряду щелочноземельных металлов растет, а в ряду щелочных — убывает) было отмечено уже ранее [15], причем на этом основании были высказаны сомнения в анионном механизме процессов, инициированных щелочноземельными металлами.

Теперь, когда анионный механизм этих реакций не вызывает сомнений, становится ясно, что различия в процессах, протекающих под действием щелочных и щелочноземельных металлов, отражают различие в свойствах активных центров с одно- и двухвалентными противоионами.

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

Поступила в редакцию
30 VIII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Шварц, Анионная полимеризация, «Мир», 1971.
2. А. Р. Гантмахер, Сб. Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул, «Наука», 1968, стр. 173.
3. Д. К. Поляков, Ю. Л. Спирин, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 150, 1051, 1963.
4. R. Waack, M. A. Doran, Ph. E. Stevenson, J. Amer. Chem. Soc., 88, 2109, 1966.
5. А. Р. Гантмахер, Высокомолек. соед., А13, 1263, 1971.
6. Р. В. Басова, А. А. Арест-Якубович, Высокомолек. соед., Б18, 107, 1976.
7. А. А. Арест-Якубович, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Сб. Карбоценные высокомолекулярные соединения, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 87.
8. H. F. Ebel, B. O. Wagner, Chem. Ber., 104, 307, 1971.
9. Б. Л. Ерусалимский, И. Г. Красносельская, И. В. Кулевская, Успехи химии, 37, 2003, 1968.
10. Н. А. Смирнягина, Е. И. Тинякова, Докл. АН СССР, 186, 1099, 1969.
11. Б. И. Науманович, З. М. Байдакова, Р. В. Басова, А. А. Арест-Якубович, Высокомолек. соед., Б16, 245, 1974.
12. B. I. Nakhtmanovich, R. V. Basova, A. A. Arrest-Yakubovich, J. Macromolec. Sci., A9, 575, 1975.
13. Р. В. Басова, Г. А. Кабалина, А. А. Арест-Якубович, Высокомолек. соед., Б18, 910, 1976.
14. R. I. Zollweg, J. Chem. Phys., 50, 4251, 1969.
15. B. Francois, N. Mayer, V. Sinn, J. Parrot, Compt. rend., 263C, 1517, 1966.

УДК 541.64:546.22

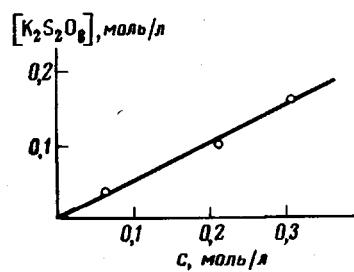
ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ, ИНИЦИИРОВАННАЯ КОМПЛЕКСОМ 18-КРАУН-6 — ПЕРСУЛЬФАТ КАЛИЯ

Рахматуллина Т. Н., Байгородина Е. Н., Ржепка А. В.,
Лопырев В. А., Воронков М. Г.

Персульфаты щелочных металлов широко используются в качестве инициаторов полимеризации. Однако область их применения, как правило, ограничивается водной средой из-за плохой растворимости в органических растворителях.

Сообщалось, что растворимость многих неорганических солей в органической среде улучшается в присутствии краун-эфиров за счет образования комплексов последних с катионом металла [1—3]. Комплексы персульфатов щелочных металлов с краун-эфирами до настоящего времени не описаны.

Нами показано, что персульфат калия образует комплекс с 18-краун-6, растворимый в метаноле, диметилсульфоксида и диметилформамиде. Зависимость количества персульфата калия, перешедшего в раствор, от содержания в последнем краун-эфира представлена на рисунке, из которого следует, что комплекс имеет состав персульфат калия — краун 1:2 соответственно. Концентрацию персульфат-иона определяли полярографически [4].



Зависимость содержания персульфата калия от концентрации 18-краун-6 в метаноле