

**О ВЛИЯНИИ ДОБАВОК ОПТИЧЕСКИ АКТИВНОГО ПОЛИМЕРА
ПРИ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ РАЦЕМИЧЕСКОЙ ОКИСИ
СТИРОЛА**

Казанский К. С., Спасский Н. П.

Ранее при исследовании анионной полимеризации неэквивалентных смесей R- и S-окисей стирола была обнаружена стереоэлективность, обусловленная хиальным влиянием растущей полимерной цепи [1, 2]. Аналогичные эффекты наблюдали также для трет-бутилэтиленоксида [3] и для некоторых циклических сульфидов [4]. Предполагалось, что обладающая из-за начального неэквивалентного содержания энантиомеров асимметрией полимерная цепь придает хиальные свойства растущей ионной паре, сольватируя ее катион. В подтверждение этого эффект избирательности в значительной степени подавлялся добавками сильносольватирующих агентов (краунами, криптандами), которые препятствовали образованию асимметрического окружения ионной пары. Сольватация растущих центров макромолекулами осуществлялась, видимо, внутримолекулярно (автосольватация [5, 6]), а не путем взаимодействия с «чужими» цепями, хотя прямых доказательств этого по существу не было. Пытаясь решить этот вопрос, мы исследовали влияние добавок оптически активных полимеров окиси стирола на анионную полимеризацию рацемического мономера.

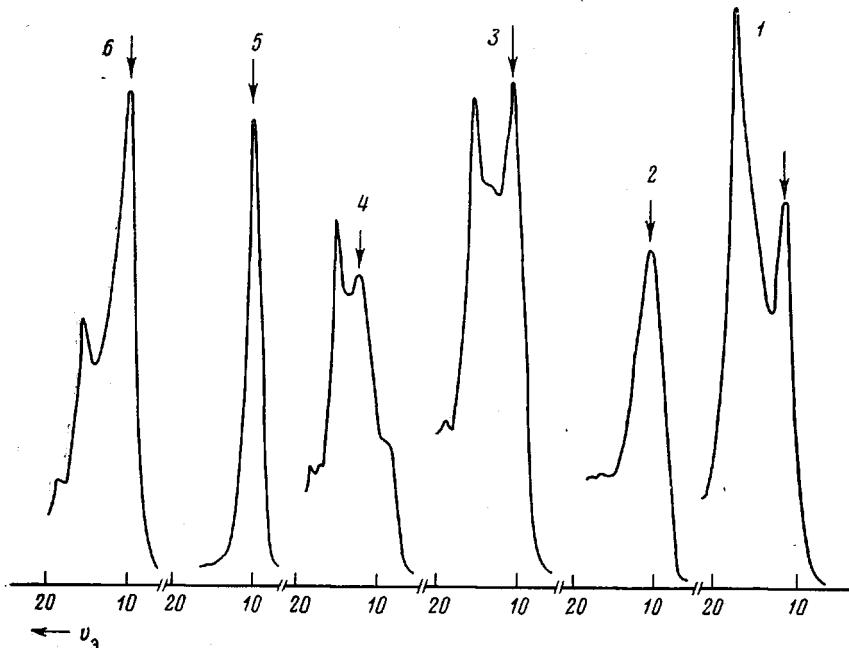
В качестве добавок использовали полимеры, полученные в опытах 6 (полимер А) и 8 (полимер Б) по полимеризации смесей R- и S-окисей стирола [2]; полимеры имели оптическую активность в диоксане при 578 нм +92 и +102 соответственно. Условия проведения опытов были такими же, как в работах [1, 2]. Непрореагировавший мономер отгоняли в вакууме, и его оптическую активность измеряли на поляриметре «Perkin — Elmer 141» при 578 нм в кюветах длиной 10 см без растворителя. Полимеры анализировали методом жидкостной хроматографии на приборе «Waters C-204» с колонками из микростирогеля (500+1000 Å) с ТГФ в качестве элюэнта при скорости элюирования 1 мл/мин; использовали УФ-детектор. С целью идентификации пиков в пробы для анализа вводили добавки исходных полимеров.

Результаты опытов представлены в таблице. Из полученных данных следует, что непрореагировавший мономер приобретает оптическую активность, т. е. обогащается одним из энантиомеров. Положительный знак вращения указывает на предпочтительное связывание S-(—)-формы, как это было в опытах по сополимеризации [1, 2]. Наблюдаемая стереоэлективность в данном случае обусловлена, очевидно, влиянием введенного полимера как хиальной добавки. Фактор стереоэлективности имеет, однако, крайне низкие значения; приведенные в последнем столбце таблицы величины вычисляли по уравнению [7], соответствующему расходованию энантиомеров по первому порядку

$$(1 - x)^{r_s} = \frac{1 + \alpha/\alpha_0}{(1 - \alpha/\alpha_0)^{r_s}},$$

где x — общая конверсия мономера, α_0 и α — активности оптически чистого изомера ($\alpha_0 = -36,08^\circ$ [2]) и выделенного мономера соответственно. В опытах по сополимеризации величины r_s составляли 1,2–5,0 [2].

Различие в величинах фактора стереоэлективности косвенно свидетельствует о том, что внутримолекулярный механизм сольватации растущих центров более эффективен в создании хиальной структуры, чем межмолекулярный, когда асимметрический полимер выступает как «внешняя» по отношению к растущей цепи добавка. Как видно из при-



Жидкостные хроматограммы полимеров окиси стирола: 1 – продукт реакции (таблица, опыт 2), 2 – полимер А, 3 – их смесь в соотношении 1 : 1; 4 – продукт реакции (таблица, опыт 3); 5 – полимер Б, 6 – их смесь 1 : 2. Элюэнт – ТГФ, скорость элюирования 1 мл/мин, УФ-детектор (254 нм), концентрации растворов $\sim 5 \cdot 10^{-3}$ г/мл, объем пробы 20–30 мкл

веденных данных, эффект практически исчезает при большой конверсии, когда количество накапливающегося полимера существенно превышает введенное первоначально.

Анализ образовавшихся полимеров методом жидкостной хроматографии (рисунок) показывает, что исходные полимерные добавки не встраиваются в цепь, как это было бы возможно из-за типичного для такого рода систем быстрого обмена между гидроксильными и алкоголятными группами, и остаются неизменными в конце процесса (пики, принадлежащие ис-

Стереоэлективность при введении добавок оптически активных полимеров окиси стирола при ее анионной полимеризации *

Опыт, %	Добавка	Содержание полимера в смеси, %	[O] : [K ⁺]	Конверсия мономера	Доля исходного полимера в продукте	α_{578}^{**}	r_s^{***}
1	А	4,20	8,2	0,72	0,06	0,012	–
2	А	7,50	16,0	0,48	0,17	0,081	1,007
3	Б	7,20	15,0	0,82	0,09	0,093	1,003

* Инициатор EtO(CH₂CH₂O)₂K (0,044 моль/л); полимеризация в блоке при 82°; время реакции не фиксировано.

** Измеряли без растворителя.

*** Величина фактора стереоэлективности, рассчитанная по уравнению (1).

ходным полимерам, помечены стрелками на рисунке). Это обусловлено, видимо, низким содержанием и низкой реакционной способностью OH-групп в полимерах.

В таком случае вводимые добавки выступают, действительно, как «внешние» по отношению к растущему центру хиральные комплексооб-

разователи, роль которых существенно уменьшается при изменении степени конверсии, тогда как влияние сольватации собственными макромолекулами, напротив, возрастает.

ЛИТЕРАТУРА

1. Казанский К. С., Рекс М., Спасский Н. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 10, с. 762.
2. Kazanskit C., Reix M., Spassky N. Polymer Bull., 1979, v. 1, № 11, p. 793.
3. Sato A., Hirano T., Tsuruta T. Makromolek. Chem., 1975, B. 176, № 4, S. 1187.
4. Spassky N. Amer. Chem. Soc. Symp. Ser., 1977, № 59, p. 191.
5. Казанский К. С., Птицына Н. В., Казакевич В. Р., Дубровский С. А., Берлин П. А., Энгелис С. Г. Докл. АН СССР, 1977, т. 234, № 4, с. 858.
6. Kazanskij K. S. In: New Developments in Ionic Polymerization, Strasbourg, 1978, p. 15.
7. Sepulchre M., Spassky N., Sigwalt P. Macromolecules, 1972, v. 5, № 1, p. 92.

Институт химической физики АН СССР
Университет Пьера и Марии Кюри, Париж

Поступила в редакцию
25.XII.1980

УДК 541.64:539.2

СТРУКТУРА ТОНКИХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК, ОБРАЗОВАННЫХ ИЗ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА

Ткачук Б. В.

Тонкие (0,1–2 мкм) полимерные пленки, полученные под действием электронно-ионной бомбардировки, находят широкое практическое применение в различных областях техники [1]. Преимуществом данного метода плазмохимической полимеризации по сравнению с обычными способами получения полимеров является возможность превращения мономеров непосредственно в готовые изделия, минуя стадию переработки полимера, а также возможность проведения процесса при комнатной температуре. Известно, что структура образованного полимера во многом зависит как от условий проведения полимеризации, так и от структуры исходного вещества. Методами рентгенографии и электронной микроскопии установлено [2], что полимерные пленки, полученные под действием тлеющего разряда, в основном имеют аморфную структуру.

Цель настоящей работы – исследование влияния центрального атома в исходных элементоорганических соединениях общей формулы $(\text{CH}_3)_x\text{ЭR}$ ($\text{Э} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}; \text{R} = \text{CH}=\text{CH}_2$) на структуру образующихся полимерных пленок.

Полимеризацию исходных элементоорганических соединений проводили по методике, описанной ранее [1], при следующих условиях: давление паров исходных соединений в системе 50–80 Па; плотность тока разряда 0,2–1 мА/см²; напряжение горения разряда 400–600 В; частота тока 1000 Гц.

Для электронно-микроскопических и электронно-графических исследований использовали методику напесения элементоорганических полимерных пленок на сколы монокристаллов каменной соли. Исследования проводили на электронном микроскопе УЭВМ-100 К при ускоряющем напряжении 100 кВ, $\times 15\,000$ раз. Расшифровку электронограмм осуществляли с использованием эталонов (MgO, Au). При рассмотрении электронной микрофотографии полимерной пленки, полученной из триметилвинилолова (TMBO), обнаружено наличие значительного контраста. Учитывая, что поверхность скола монокристаллов каменной соли является достаточно гладкой, а вакуумные конденсаторы равномерно покрывают подложку, следует считать, что наблюдаемый контраст имеет дифракционное происхождение. Это свидетельствует о наличии в исследуемых пленках некоторого количества кристаллической фазы.