

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Скрипов, М. К. Сутиков, Механика полимеров, 1971, 243.
2. А. И. Сахаров, Весы в физико-химических исследованиях, «Наука», 1968.
3. М. П. Вукалович, В. В. Альтунин, Теплофизические свойства двуокиси углерода, Атомиздат, 1965.
4. К. Роджерс, Растворимость и диффузия, Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений, «Мир», 1968.

УДК 541.64:543.422

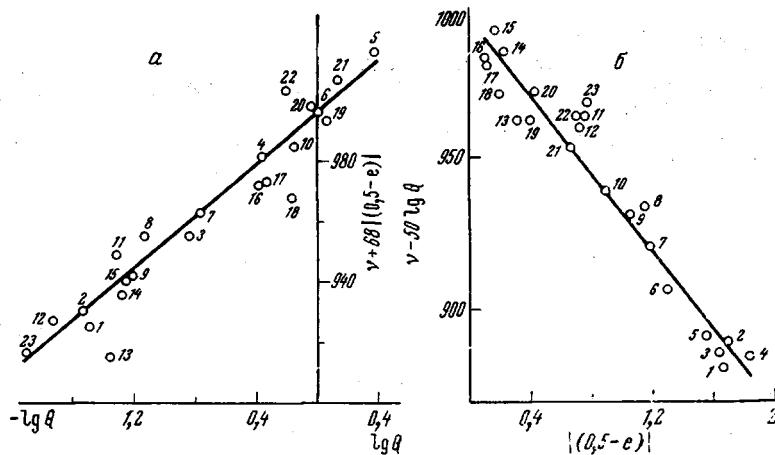
### О ВОЗМОЖНОСТИ ОЦЕНКИ ПАРАМЕТРОВ $Q$ И $e$ ВИНИЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ ПО ДАННЫМ СПЕКТРОСКОПИИ

Ю. Д. Семчиков, А. Н. Егорочкин, А. В. Рябов

Известно, что параметры реакционной способности мономеров  $Q$  и  $e$  определяются в результате весьма трудоемких методов по сополимеризации. Желательно иметь возможность хотя бы ориентировочной оценки этих параметров по данным спектроскопии. В литературе [1] описана корреляция между  $\lg Q$  и длиной волны, отвечающей максимуму поглощения мономеров в области УФ-спектра, характерной для  $\pi-\pi^*$ -переходов. В данной работе устанавливается связь между частотами неплоских деформационных (веерных) колебаний группы  $=\text{CH}_2$  винильных мономеров и их параметрами  $Q$  и  $e$ .

Указанная полоса  $\delta_{\text{CH}}$ , является наиболее характеристичной из полос ИК-спектра, относящихся к фрагменту  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  [2]. Ранее нами показано [3], что частота этой полосы весьма чувствительна как к индуктивным эффектам заместителей при двойной связи, так и к эффектам сопряжения с ними. Так, для аллиловых мономеров, где имеют место лишь индуктивные эффекты заместителей, найдено, что частота деформационных веерных колебаний  $\delta_{\text{CH}}$  линейно связана с индуктивными константами заместителей Тафта [4] уравнением  $v=13\sigma_p+911$  (1). В случае винильных мономеров частота рассматриваемой полосы зависит также от эффектов сопряжения. Последние характеризуются нами, как это принято в корреляционном анализе [5], разницей  $\sigma_p-\sigma'$ , где  $\sigma_p$  — константа *пара*-заместителя ароматического соединения по Гаммету,  $\sigma'$  — константа заместителя в насыщенном соединении — 4-замещенной бицикло-[2,2,2]-октан-1-карбоновой кислоте. С учетом обоих эффектов для винильных мономеров получено  $v=13\sigma_p+175(\sigma_p-\sigma')+900$  (2).

При описании связи между строением мономера и его реакционной способностью эффекты сопряжения характеризуются параметром  $Q$  или  $\lg Q$ , полярные эффекты, обусловленные донорно-акцепторным действием заместителей, — параметром  $e$ . Тогда, очевидно,  $\sigma'$  будет соответствовать  $e$  (в некоторых случаях выявлена конкретная форма связи между  $\sigma$  и  $e$  [6]), член  $\sigma_p-\sigma'$  отвечает  $\lg Q$ . Учтя это и основываясь на уравнении (2), можно допустить существование зависимости  $v=A\lg Q+Be+v_0$  (3). Подбор коэффициентов методом последовательных приближений с использованием данных таблицы привел к конкретному виду зависимости:  $v=50\lg Q-68|(0,5-e)|+996$  (4), где  $|(0,5-e)|$  — приведенное абсолютное (по знаку) значение полярности двойной связи. Физический смысл этого параметра обусловлен тем, что частота  $\delta_{\text{CH}}$  падает с увеличением как положительной, так и отрицательной поляризации двойной связи, причем нулевой точкой является  $+0,5e$ . По-видимому, эта небольшая положительная поляризация  $\beta$ -C необходима для компенсации  $I_e$ -эффекта связей C—H. Исполь-



Зависимость приведенной частоты  $\delta_{\text{CH}_2}$  от  $\lg Q$  (а) и  $|0.5 - e|$  (б).  
Номера точек соответствуют номерам мономеров в таблице

зая уравнение (4), можно выявить зависимость частоты  $\delta_{\text{CH}_2}$  мономера как от полярного, так и от резонансного факторов. Для этого из экспериментального значения частоты надо вычесть или прибавить поправку на второй фактор. Использование данных таблицы позволило получить соответствующие зависимости, приведенные на рисунке. В обоих случаях, несмотря на известный разброс точек, наличие корреляции несомненно. Олефины и замещенные в кольце производные стирола не подчиняются уравнению (4). Ранее указывалось, что существует линейная зависимость между  $\lg Q$  и длиной волны  $\lambda_{\pi-\pi^*}$ , отвечающей максимуму поглощения полосы  $\pi-\pi^*$  в УФ-спектре мономера [1]. Используя эту зависимость на-

#### Спектральные характеристики мономеров, значения $Q$ и $e$

Моно- мер, №	Название мономера	По данным сополи- меризации [7]		$\delta_{\text{CH}_2}$ , по дан- ным [8]	$\lambda_{\pi-\pi^*}$ , по дан- ним [1]	По данным спектроско- пии	
		$Q$	$e$			$Q$	$e$
1	Винилэтиловый эфир	0,032	-1,17	811			
2	Винилметиловый эфир	0,030	-1,20	813			
3	N-винилпирролидон	0,140	-1,14	842			
4	N-винилкарбазол	0,440	-1,34	856			
5	Дивинил	2,390	-1,05	910	217	2,500	-1,14
6	Стирол	1,000	-0,80	906	208	0,900	-0,85
7	Винилдихлорацетат	0,170	-0,68	882			
8	Винилхлорацетат	0,074	-0,65	878			
9	Винилбензоат	0,061	-0,55	870			
10	Винилацетилен	0,690	-0,40	923			
11	Винилбромид	0,047	-0,25	898			
12	Винилацетат	0,026	-0,22	873			
13	Винилхлорид	0,044	0,20	894	185	0,050	0,40
14	Аллиловый спирт	0,062	0,29	921	189	0,079	0,20
15	Аллилхлорид	0,056	0,35 *	929			
16	Метилакрилат	0,420	0,60	964	202,4	0,440	0,75
17	Этилакрилат	0,450	0,62	963			
18	Винилметилкетон	0,690	0,68	952			
19	Акролеин	1,080	0,89	963	208	0,900	0,96
20	Акриловая кислота	0,920	0,93 **	970			
21	Акриламид	1,300	1,18	960			
22	Акрилонитрил	0,600	1,20	960	201	0,400	0,80
23	Винилфторид	0,012	1,26	863			

\* Среднее из 0,1 [7] и 0,6 [9].

\*\* Среднее из  $Q = 1,15$  [7] и  $Q = 0,7$ ;  $e = 1,1$  [10] и  $e = 0,77$ .

ряду с уравнением (4), в принципе можно определить параметры  $Q$  и  $e$  винильных мономеров (монозамещенных этилена) по спектроскопическим данным. В таблице приведены вычисленные значения  $Q$  и  $e$  некоторых мономеров, для которых известны как  $\lambda_{\text{п-п}}$ , так и  $\delta_{\text{сн}}$ . Из сравнения «спектроскопических» значений  $Q$  и  $e$  со значениями, определенными по данным сополимеризации, вытекает, что первые следует рассматривать как ориентировочные.

В последнее время в радикальной полимеризации и сополимеризации широко применяют комплексующие модификаторы типа льюисовых кислот. При изучении методом ИК-спектроскопии комплексов мономеров с льюисовыми кислотами обычно анализируют  $\nu_{\text{C-C}}$ ,  $\nu_{\text{C=O}}$  и  $\nu_{\text{C=N}}$ . Однако наблюдаемые значения смещения частоты валентных колебаний двойной связи обычно незначительны, кроме того, эти изменения трудно приписать какому-либо определенному эффекту. По-видимому, более перспективной для этих целей является полоса  $\delta_{\text{сн}}$ , поскольку она высокочарактеристична, частота ее меняется в широком интервале, и, как показано выше, ее изменение можно сопоставить с вполне определенными электронными эффектами.

Научно-исследовательский институт химии  
при Горьковском государственном  
университете им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию  
18 V 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. T. Ito, T. Otsu, M. Imoto, J. Polymer Sci., B4, 81, 1966
2. Л. А. Лейтес, И. Д. Павлова, Ю. Д. Егоров, Ж. теорет. и экспер. химии, 1, 311, 1965.
3. А. Н. Егорочкин, Ю. Д. Семчиков, Н. С. Вязанкин, С. Я. Хорошев, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 775.
4. В. А. Пальм, Успехи химии, 30, 1069, 1961.
5. Р. У. Трафт, Пространственные эффекты в органической химии, Изд-во иностр. лит., 1960.
6. Y. Furukawa, T. Tsuruta, J. Polymer Sci., 36, 275, 1959.
7. L. J. Young, J. Polymer Sci., 54, 411, 1961.
8. W. Y. Potts, R. A. Nyquist, Spectrochim. acta, 15, 679, 1959.
9. Цурата Тайдзи, Реакции получения синтетических полимеров, Госхимиздат, 1963.
10. А. В. Рябов, Ю. Д. Семчиков, Н. Н. Славницкая, Высокомолек. соед., A12, 553, 1970.

УДК 541.64:537.311

#### ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИКАПРОАМИДА

Ю. И. Химченко, М. М. Хворов, Л. С. Радкевич

Свойства полимерных композиций, содержащих в качестве наполнителей дисперсные металлы, определяются природой полимера и металла, концентрацией, дисперсностью и состоянием поверхности металлического наполнителя и существенно зависят от способа введения наполнителя в полимер. Последнее обстоятельство во многом определяет характер взаимодействия полимера с поверхностью дисперсных частиц металла. Так, Левиной и Лобановой [1] было показано, что композиция полизопрен — железо в зависимости от метода получения может обладать свойствами полупроводников *n*- и *p*-типа. Изменение характера проводимости в таких системах авторы связывают с возможностью химического взаимодействия полизопрена с железом.