

ние констант $k_0 : k_1 : k_2$ с достаточной точностью (более чувствительным является кинетический метод определения индивидуальных констант)*.

Тем не менее согласие теоретической функции композиционного распределения, рассчитанной по кинетическим данным работы [1] (кривая 2 на рис. 2), дает основание для вывода о том, что общепринятая модель полимераналогичного превращения с эффектом соседа [2] действительно позволяет описать закономерности хлорирования ПЭ в изученных ранее [1] условиях.

Институт нефтехимического
синтеза им. А. В. Топчиева
АН СССР

Поступила в редакцию
21 1973

ЛИТЕРАТУРА

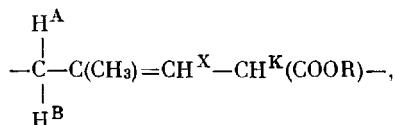
1. Л. Б. Кренцель, А. Д. Литманович, И. В. Пастухова, В. А. Агасандян, Высокомолек. соед., A13, 2489, 1971.
2. Н. А. Платз, А. Д. Литманович, Высокомолек. соед., A14, 2503, 1972.
3. Л. Г. Кудрявцева, А. Д. Литманович, Высокомолек. соед., A9, 18, 1967.
4. А. Д. Литманович, А. Л. Изюмников, Сб. Новое в методах исследования полимеров, «Мир», 1968, стр. 200.
5. Л. Б. Кренцель, Диссертация, 1972.
6. П. У. Аллен, Методы исследования полимеров, Изд-во иностр. лит., 1961.
7. О. В. Ноа, Диссертация, 1972.
8. D. A. McQuarrie, Y. P. McTague, H. Reiss, Biopolymers, 3, 657, 1965.

УДК 541.64:532.77

СТРУКТУРА И ДОМИНИРУЮЩАЯ КОНФОРМАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ЭФИРОВ ИЗОПРЕНКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ В РАСТВОРАХ

С. Р. Рахимова, И. А. Арбузова, В. Н. Ефремова,
А. И. Колыцов, Т. П. Сушки

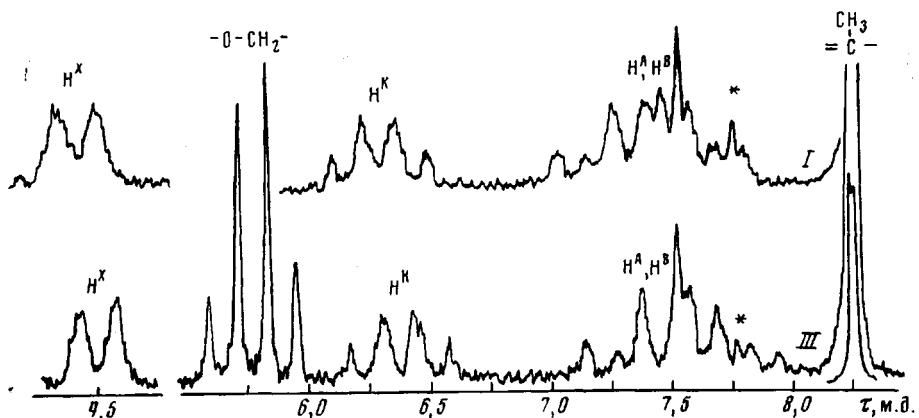
Спектры ПМР полимеров изопренкарбоновой кислоты и ее эфиров в различных растворителях (четыреххлористый углерод, хлороформ, метанол, фенол, пиридин, о-дихлорбензол) показывают, что полимеры состоят целиком из звеньев типа 1,4, которые, судя по данным ИК-спектров [1], имеют транс-структуры



где $\text{R}=\text{H}$; CH_3 ; C_2H_5 ; $n\text{-C}_3\text{H}_7$ (полимеры I—IV соответственно). ПМР и ИК-спектры растворов радикальных и анионных полимеров заметно не отличаются.

На рисунке приведены спектры полимеров I и III. Мультиплет из восьми линий, принадлежащий метиленовым протонам, проанализирован как АВ-часть спектра спиновой системы АВК. Разница химических сдвигов метиленовых протонов для полимера III равна 0,33 м.д. Определены константы спин-спинового взаимодействия (КССВ), равные $-14,2$ ($\text{H}^{\text{A}}-\text{H}^{\text{B}}$); $7,8-8,0$ ($\text{H}^{\text{A}}-\text{H}^{\text{K}}$ и $\text{H}^{\text{B}}-\text{H}^{\text{K}}$); $9,3$ ($\text{H}^{\text{K}}-\text{H}^{\text{X}}$); $-1,2$ г μ ($\text{H}^{\text{X}}-\text{CH}_3$). Эти параметры ПМР слабо зависят от растворителя и близки к параметрам, измеренным для других полимеров изученной серии.

* Этот вывод относится не только к хлорированию ПЭ, а имеет больший характер, поскольку расхождения теоретических кривых 1—3 находятся в пределах точности обычных аналитических методов определения состава сополимеров.



Спектры ПМР полимеров I и III в их растворах в циридине (8 вес.%) ($60\text{ M}_{\text{Гц}}$, 160°). Звездочкой помечены примесные сигналы

В спектрах ПМР полимеров во всех растворителях отсутствует расщепление сигналов, обусловленное стереохимической неэквивалентностью протонсодержащих групп. Следовательно, либо указанная неэквивалентность очень слабо проявляется в химических сдвигах, либо полимеры стереорегулярны. Последнее согласуется с существенной кристаллизуемостью как анионных, так и радикальных полимеров II [1].

Анализ значений КССВ, приведенных выше, позволяет судить о доминирующей конформации полимеров. С помощью имеющихся в литературе данных о корреляциях между КССВ вицинальных протонов и углами поворота вокруг соответствующих связей (см., например, [2]), можно сделать следующие предположения относительно двугранных углов Φ между плоскостями, включающими связи основной цепи (примыкающие к двум соседним атомам углерода) в доминирующую конформацию: связь CH^x-CH^k , $\Phi=120^\circ$, связь CH^k-CH_2 , $\Phi=150^\circ$. Для двойной связи $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}^x$ $\Phi=180^\circ$ (*транс*-расположение из данных ИК-спектроскопии). Угол Φ для связи $\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=$ мы предполагаем равным 90° , что соответствует минимальному взаимодействию валентно не связанных групп. По этим данным была построена модель полимерной цепи, которая оказалась для изотактической последовательности звеньев спиралью, один виток которой соответствует одному звену. Шаг спирали близок к величине 4.7 \AA .

Такая же конформация принята для кристаллической β -формы 1,4-*транс*-полиизопрена (гуттаперчи) [3]. Период идентичности для изотактической цепи равен 4.7 \AA . У синдиотактической цепи, где направление закручивания спирали противоположно для соседних звеньев, период идентичности оказывается вдвое большим.

К сожалению, отсутствие данных о спектроскопических (ПМР) параметрах близких модельных соединений с заданной конформацией не позволяет получить количественную информацию о содержании различных поворотных изомеров в изучаемых полимерах.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
21 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Арбузова, В. Н. Ефремова, А. Г. Елисеева, Н. В. Михайлова, В. Н. Никитин, А. В. Сидорович, Н. А. Клашин, Е. В. Кувшинский, Высокомолек. соед., A12, 697, 1970.
2. А. И. Кольцов, Б. А. Ершов, Ядерный магнитный резонанс в органической химии, Изд-во ЛГУ, 1968, стр. 47.
3. А. И. Китайгородский, Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел, «Наука», 1972, стр. 256.