

ходить из колонки раньше олигостиролов без алкильных групп соответствующих степеней полимеризации N . На рис. 3 и 4 приведены совмещенные гель-хроматограммы указанных олигостиролов и молекулярно-массовые зависимости их удерживаемых объемов. Выделенные с помощью ГПХ тетрамеры олигостиролов позволили идентифицировать полимергомологи путем тонкослойной хроматографии (рис. 1). Линейные зависимости R_f от степени полимеризации при тонкослойной хроматографии (рис. 2) подтверждают правильность этой идентификации.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию:
30 VI 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. С. Ганкина, М. Д. Вальчихина, Б. Г. Беленький, Высокомолек. соед., A18, 1170, 1976.
2. B. G. Belenky, M. D. Walchikhina, I. A. Vakhtina, E. S. Gankina, O. G. Tarakanov, J. Chromatogr., 129, 115, 1976.
3. L. Favretto, L. Favretto Gabrielli, G. Pertoldi Marietta, J. Chromatogr., 66, 167, 1972.
4. Е. Ю. Меленевская, В. Н. Згонник, К. К. Каляньюш, Высокомолек. соед., B18, 869, 1976.
5. D. Berek, D. Bakos, J. Chromatogr., 91, 237, 1974.

УДК 541.64:543.253

О ПРИМЕНЕНИИ ПОЛЯРОГРАФИИ ДЛЯ ОЦЕНКИ ПАРАМЕТРОВ Q И e МОНОМЕРОВ

**Воронов С. А., Пучин В. А., Косик Л. А.,
Токарев В. С., Киселев Е. М.**

Мера резонансной стабилизации Q и фактор полярности e , впервые предложенные Алфреем и Прайсом для мономеров [1], позволяют оценить их реакционную способность в реакциях сополимеризации. Поэтому определение указанных параметров представляет значительную практическую ценность. Расчет их на основании экспериментально найденных относительных активностей [2] является весьма трудоемким. В связи с этим, в последние годы предложены методы оценки этих параметров по данным УФ- [3] и ИК- [4] спектроскопии или молекулярной рефракции [5].

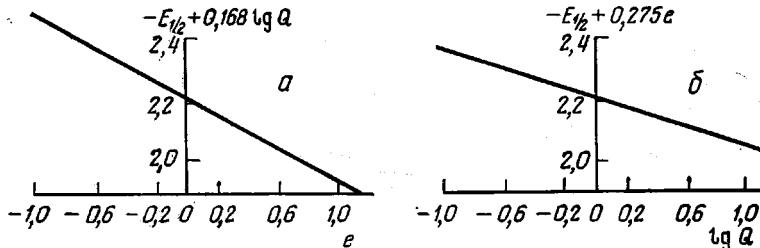
Цель данной работы — установление взаимосвязи между потенциалом полуволны восстановления $E_{1/2}$ двойной связи винильных и диеновых мономеров и их мерой резонансной стабилизации и фактором полярности.

Проведено полярографическое восстановление винильных и диеновых мономеров (таблица). Видно, что потенциал восстановления винильной

Полярографическое восстановление мономеров

Мономер	e [9]	Q [9]	$-E_{1/2}, \text{в}$ (эксп.)	$-E_{1/2}, \text{в}$ (вычислено)	$\Delta E_{1/2} = E_{1/2} \text{ выч} -$ $-E_{1/2} \text{ эксп}$
Бутилакрилат	1,06	0,50	1,968	1,960	0,008
Метилметакрилат	0,40	0,74	2,098	2,1130	-0,015
Винилацетат	-0,22	0,026	2,527	2,527	0,000
2-Метил-5-винипиридин	-0,58	0,99	2,360	2,360	0,000
Диметилвинилэтилметил-трет.бутилперекись	-0,64 [10]	2,06 [10]	2,370	2,324	0,046
Стирол	-0,80	1,00	2,435	2,421	0,014
Бутадиен-1,3	-1,05	2,39	2,382	2,426	-0,044
Изопрен	-1,22	3,33	2,474	2,449	0,025

связи определяется строением мономера. С увеличением электронодонорных свойств заместителя у двойной связи восстановление происходит при более высоком значении потенциала восстановления. Вместе с тем видно, что на $E_{1/2}$, помимо донорно-акцепторных свойств заместителей в значительной степени влияет их мезомерный эффект. Так, самый высокий потенциал полуволны восстановления наблюдается для винилацетата, у которого наиболее низкая сопряженность винильной связи с заместителем. Двойная связь бутилакрилата, обладающая высокой сопряженностью с электроноакцепторным заместителем, восстанавливается легко.



Зависимости: $a - e$ от $-E_{1/2} + 0,168 \lg Q$ и $\delta - \lg Q$ от $-E_{1/2} + 0,275 e$

Влияние заместителей на $E_{1/2}$ восстанавливающих групп описывается уравнением Тафта [6]

$$E_{1/2} = E_0 + P + M + S, \quad (1)$$

где E_0 — потенциал восстановления стандартного вещества, P — сдвиг $E_{1/2}$, вызванный полярным, M — резонансным и S — стерическим эффектами.

Для мономеров количественной характеристикой полярности двойной связи является величина e , а резонансный и стерический эффекты определяют значение Q , тогда уравнение (1) можно записать

$$E_{1/2} = E_0 + A e + B \lg Q, \quad (2)$$

где A и B — коэффициенты.

По данным полярографического восстановления винильных и диеновых мономеров (таблица) аппроксимированием по методу наименьших квадратов по стандартной программе [7] на ЭЦВМ найдены E_0 и коэффициенты A , B и уравнение (2) приведено к виду

$$-E_{1/2} = 2,201 - 0,275e - 0,168 \lg Q \quad (3)$$

Из уравнения видно, что наличие электроноакцепторных заместителей и сопряженность двойной связи с заместителем понижают ее потенциал восстановления, что согласуется с литературными данными [6]. Корреляционное уравнение (3), представленное графически на рисунке, позволяет определить влияние как полярного, так и резонансного факторов на $E_{1/2}$.

Таким образом, параметры Q и e винильных и диеновых мономеров могут быть оценены на основании данных их полярографического восстановления и, например, их УФ-спектров.

Мономеры очищали известными методами, и их константы совпадали с литературными. Исследования проводили на полярографе ОН-101 (Венгрия), на ртутном капельном электроде относительно насыщенного каломельного электрода в термостатированной ячейке при $25 \pm 0,3^\circ$ в атмосфере азота. Чувствительность прибора $1 \cdot 10^{-7} \text{ а/м.м.}$, характеристика капилляра $1,597 \text{ м}^2/\text{сек}^{-1/2}$.

Мономеры восстанавливали на фоне $0,05 \text{ M N(C}_2\text{H}_5)_4\text{I}$ в ДМФ. $E_{1/2}$ определяли графически по точке пересечения зависимости $\lg i/(id-i)$ от E , значения αh рассчитывали из наклона кривой этой зависимости [8], и они составляли для данного ряда мономеров $0,4-0,5$.

ЛИТЕРАТУРА

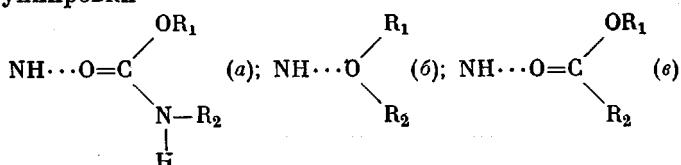
1. T. Jr. Alfrey, C. C. Price, J. Polymer Sci., 2, 101, 1947.
 2. Т. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд-во иностр. лит., 1953, стр. 107.
 3. Toshio Ito, Takayuki Otsu, Minoru Imoto, J. Polymer Sci., 48, 81, 1966.
 4. Ю. Д. Семчиков, А. Н. Егорочкин, А. В. Рябов, Высокомолек. соед., Б15, 893, 1973.
 5. С. С. Спасский, Л. Ю. Карась, Высокомолек. соед., 3, 505, 1961.
 6. В. Д. Безуглый, Полярография в химии и технологии полимеров, «Химия», 1968.
 7. Б. Р. Монцибович, Б. А. Попов, Программирование и стандартные программы для ЭЦВМ «Промин» и «Промин-М», «Наукова думка», 1969, стр. 270.
 8. Я. Гейровский, Я. Куга, Основы полярографии, «Мир», 1965, стр. 77.
 9. Д. Хэм, Сополимеризация, «Химия», 1971, стр. 605.
 10. С. А. Воронов, В. А. Пучин, В. С. Токарев, Ю. А. Ластухин, Высокомолек. соед., Б19, 18, 1977.
-

УДК 541(64+571.9)

О ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЯХ В СОЕДИНЕНИЯХ С УРЕТАНОВЫМИ И АМИДНЫМИ ГРУППИРОВКАМИ

Куценко О. М., Храновский В. А., Гриценко Т. М.

Принято считать, что в полиэфиуретановых системах возможно образование трех типов водородных связей: а) с карбонилом уретановой группировки, б) с простым эфирным кислородом и в) с карбонилом сложноэфирной группировки



В работе [1] нами исследованы методом ИК-спектроскопии водородные связи в многокомпонентных уретановых сополимерах, полученных на основе простых эфиров гликолей и диизоцианатов. Следовательно, в них можно ожидать образование Н-связи типов а и б. Однако наличие в уретановой группе алcoxильного кислорода обуславливает возможность образования Н-связи и с ним. Это предположение не лишено оснований, поскольку с алcoxильным кислородом в сложноэфирной группе Н-связь показана в работе [2].

Данная работа посвящена исследованию влияния водородных связей на ИК-спектры ряда соединений с уретановыми и амидными группировками, представляющими собой модельные системы.

ИК-спектры регистрировали на приборе UR-20. Образцы использовали в виде порошка, запрессованного в KBr, и растворы в хлороформе концентрации 0,25–2,0 %.

Как видно из таблицы, где приведены характеристики некоторых полос поглощения, в ИК-спектрах исследованных в данной работе модельных соединений для первых шести отсутствуют полосы поглощения свободных от Н-связи C=O-групп в конденсированном состоянии, которые должны находиться в области 1700–1720 cm^{-1} , судя по положению ее для разбавленного раствора, где водородные связи не образуются. В случае же соединения 7, в спектре конденсированной фазы, кроме полосы 1690 cm^{-1} (ассоциированные группы C=O), четко наблюдается полоса 1715 cm^{-1} свободных от Н-связи групп C=O. В спектре раствора она находится при 1718 cm^{-1} . Эти полосы почти не перекрываются, и соотношение их интен-