

УДК 541.64 : 543.422.23

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЯМР  $^{13}\text{C}$   
ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ  
МОНОМЕРОВ НЕСИММЕТРИЧНОГО СТРОЕНИЯ**

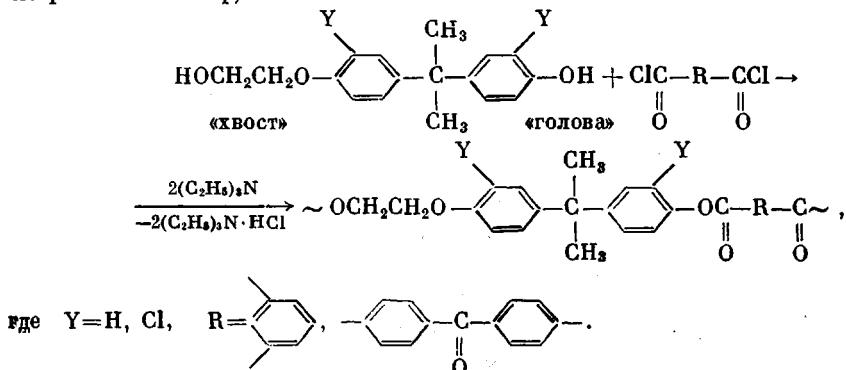
*Слоним И. Я., Васнеев В. А., Бурай А. Х.,  
Урман Я. Г., Маркова Г. Д., Коршак В. В., Виноградова С. В.*

При помощи метода ЯМР  $^{13}\text{C}$  установлено строение поликонденсационных полимеров (сложных полизэфиров) на основе мономеров несимметричного ( $\beta$ -оксиэтиловые эфиры бисфенолов) и симметричного (дихлорангидриды дикарбоновых кислот) строения. Найдено, что в условиях неравновесной поликонденсации в зависимости от строения исходных соединений и способа их введения в сферу реакции могут быть получены полимеры с различным направлением присоединения звеньев — «голова к голове», «хвост к хвосту», «голова к хвосту» и «хвост к голове». Изменяя указанные факторы, можно регулировать строение полимеров в нужном направлении.

При поликонденсации с участием мономеров с несимметричным расположением функциональных групп, т. е. имеющих так называемые «голову» и «хвост», могут быть получены полимеры различного строения. В частности, в таких полимерах порядок присоединения «голов» и «хвостов» может быть статистическим или регулярным. Предельные структуры полимера регулярного строения содержат присоединения «голова — голова», «хвост — хвост» или присоединения «голова — хвост», «хвост — голова».

Ранее строение полимеров указанного типа определяли методом ПМР-спектроскопии [1—4]. В настоящей работе впервые для этой цели использован метод ЯМР  $^{13}\text{C}$ , который позволил расширить круг изучаемых полимеров.

Исследовали сложные полизэфиры, получаемые акцепторно-катализитической полимерификациейmono- $\beta$ -оксиэтиловых эфиров бисфенолов (несимметричный мономер) с дихлорангидридами изофталевой или 4,4'-бензофенондикарбоновой кислоты (симметричный мономер)



Исходные соединения получали и очищали по методикам [1, 2, 5].

Поликонденсацию проводили следующими способами. Метод А<sup>1</sup>: к раствору диола (0,002 моля) и триэтиламина (0,7 мл; 0,004 моля) в 7,5 мл дихлорэтана в течение заданного промежутка времени т вводили раствор дихлорангидрида (0,002 моля) в 5 мл дихлорэтана. Метод А: последним в зону реакции в течение нескольких секунд ввели твердый дихлорангидрид. Метод Б: к раствору диола (0,002 моля) и дихлорангидрида (0,002 моля) в 12,5 мл дихлорэтана в течение нескольких секунд добавляли триэтиламин (0,7 мл, 0,004 моля). Метод Б<sup>2</sup>: последним в реакционный раствор в 7,5 мл дихлорэтана в течение заданного промежутка времени т ввели раствор триэтиламина (0,7 мл) в 5 мл дихлорэтана. Соотношение исходных соединений проводили при 30° в течение 1 час, после чего полимер высаживали метанолом, промывали водой и метанолом и высушивали в вакууме при 40–60°. Приведенные вязкости растворов 0,05 г полимера в 10 мл тетрахлорэтана определяли при 25°.

Модельными соединениями служили: 4,4'-дифенилолпропан (диан), 3,3'-дихлор-4,4'-дифенилолпропан-2,2(дихлордиан), диметилзофталат (I), моноbenзоат диана (II), моноbenзоат дихлордиана (III), монофенилтерефталат (IV), фениловый эфир хлорангидрида терефталевой кислоты (V), метилфенилтерефталат (VI), полизиэтилензофталат (VII), полизефир гексаметиленгликоля и 4,4'-бензофенондикарбоновой кислоты (VIII), полизофталат диана (IX), полиарилат 4,4'-бензофенондикарбоновой кислоты и диана (X) и дихлордиана (XI).

Синтез модельных соединений проводили по следующим методикам.

**Моноbenзоат диана (II).** В 10–15%-ный раствор бисфенола в пиридине при 40° в течение 15 мин вводили раствор хлористого бензоила в диоксане. Мольное соотношение бисфенола и хлористого бензоила составляло 1:1. Перемешивание смеси заканчивали через 2 час, после чего продукт реакции высаживали из раствора водой. Моноbenзоат диана очищали многократной перекристаллизацией из смеси этанол : вода (3:5 по объему). т. пл. 130–131°. Чистоту продукта реакции контролировали тонкослойной хроматографией на пластинах «Силуфол-УФ-254» (элюент – бензол : хлороформ : этанол = 15:1:1 (объемное,  $R_f=0,363$ )).

**Фениловый эфир хлорангидрида терефталевой кислоты (V).** В 10–15%-ный раствор дихлорангидрида терефталевой кислоты в бензоле при 40° в течение 15 мин добавляли раствор фенола (10%) и триэтиламина (10%) в бензоле. Мольное соотношение исходных реагентов составляло 1:1:1. Реакцию продолжали 30 мин при перемешивании в инертной атмосфере, после чего солянокислый триэтиламин отфильтровывали и полученный продукт высаживали в *n*-гексаном. Уочищали многократной перекристаллизацией из *n*-гексана, контролируя этот процесс тонкослойной хроматографией на «Силуфол-УФ-254», элюент – бензол : хлороформ : *n*-гептан = 4:4:1 (объемное), при проявлении хроматограммы в порах иода; т. пл. 85–86°,  $R_f=0,243$ .

**Монофенилтерефталат (IV).** 1 г (0,0038 моля) V растворяли в 25 мл ацетона и при перемешивании добавляли 7-кратный мольный избыток воды. Реакцию проводили при 30°. За ходом реакции следили по тонкослойной хроматографии на пластинах «Силуфол-УФ-254» в элюенте серный эфир : бензол : хлороформ = 2,5:2:1. Реакцию заканчивали после исчезновения пятна от V. Продукт реакции высаживали в воду, отфильтровывали и сушили; т. пл. 234–236°,  $R_f=0,39$ .

**Метилфенилтерефталат (VI).** К раствору V и метанола в бензоле при 30° и постоянном перемешивании добавляли триэтиламин. Концентрация V была 0,2 моль/л, мольное соотношение V : метанол : триэтиламин = 1:1:2. Перемешивание реакционной смеси заканчивали через 2 час, выпавший солянокислый триэтиламин отфильтровывали, продукт реакции высаживали в *n*-гексан. Метилфенилтерефталат очищали перекристаллизацией из *n*-гексана; т. пл. 105,6–106,6°.

Полизефирь получали по методике, аналогичной приведенной выше.

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  (22,63  $\text{MHz}$ ) регистрировали на спектрометре WH-90 фирмы «Брукер» методом фурье-преобразования с применением широкополосной развязки от спин-спинового взаимодействия с протонами. Растворителем служил тетрахлорэтан (15%-ный раствор), внутренним эталоном – гексаметилдисилоксан, хим. сдвиг которого относительно тетраметилсилина равен 1,94 м.д.

Для отнесения сигналов в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  были сняты спектры исходных мономеров и модельных соединений и найдены инкременты различных заместителей (табл. 1).

**Описание строения цепи полимеров на основе несимметричных мономеров.** В результате поликонденсации диола несимметричного строения с дикарбоновой кислотой K симметричного строения образуются разновидные макромолекулы, содержащие структуры «хвост к хвосту», «голова к голове», «хвост к голове» и «голова к хвосту».

Количественной характеристикой регулярности строения полимерной цепи может служить величина коэффициента микрогетерогенности  $K_m$ , вычисляемая через доли указанных структур [1]. Для полимеров, содержащих только структуры «хвост к хвосту» и «голова к голове»,  $K_m=0$ ;

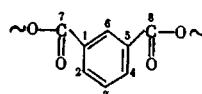
Таблица 1

Влияние заместителей на химические сдвиги  $^{13}\text{C}$  атомов углерода ароматического кольца (растворы в тетрахлорэтане)

Заместитель	Хим. сдвиг ( $\delta_{\text{C}}$ , м.д) при положении заместителя			
	C-1	ортого-	мета-	пара-
$-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$	22,50	-1,62	-0,82	-1,53
$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	29,86	-12,97	1,47	-6,73
$-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	22,42	-1,55	-0,39	-1,59
$-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC(O)-C}_6\text{H}_4-$	21,60	-1,61	-0,28	-1,32
$-\text{OC(O)-C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	22,26	-6,29	1,41	-1,88
$-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$	22,50	-2,93	-2,36	-6,02
$-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	21,55	-2,59	-1,74	-5,87
$-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC(O)-C}_6\text{H}_4-$	21,50	-1,33	0,39	-5,52

Таблица 2

Отнесение сигналов кислотного остатка в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  полизофталата  $\beta$ -оксиэтилового эфира диана



Структура	Химический сдвиг $\delta$ , м.д *				
	C-1,5	C-2,4	C-7,8	C-3	C-6
«Голова к голове»	130,67 (p)	135,26 (e)	164,74 (d)	129,59 (r)	132,02 (k)
«Голова к хвосту»	130,43 (q)	134,94 (f)	165,90 (b)	129,38 (s)	131,67 (l)
«Хвост к голове»	131,02 (n)	134,83 (g)	164,82 (c)		
«Хвост к хвосту»	130,81 (o)	134,47 (h)	165,98 (a)	129,14 (t)	131,35 (m)

\* Буквы соответствуют сигналам в спектре полизэфира (рис. 1, а).

для полимеров, содержащих только структуры «хвост к голове» и «голова к хвосту»,  $K_m=2$ . У полимеров статистического строения  $K_m=1$ . Таким образом, по величине отклонения  $K_m$  от единицы можно количественно судить о степени регулярности полимера.

Рассматриваемый разнозвездный полимер можно представить состоящим из блоков «хвост к голове» или «голова к хвосту», которые прерываются граничными структурами «хвост к хвосту» или «голова к голове». Для количественной оценки строения цепи можно использовать также параметр  $B$  [6, 7]. Этот параметр в данном случае равен  $B=2P_r$ , где  $P_r$  — вероятность граничных структур «голова к голове» и «хвост к хвосту»

$$P_r = n_r / (N-1), \quad (1)$$

где  $n_r$  — число граничных структур «голова к голове» и «хвост к хвосту», а  $N$  — общее число звеньев.

Для величины  $n_r$  справедливо выражение

$$n_r = (N - \bar{l}) / \bar{l}, \quad (2)$$

где  $\bar{l}$  — средняя длина блоков «хвост к голове» и «голова к хвосту».

С учетом (1) и (2) выражение для коэффициента нерегулярности цепи  $B$  имеет вид

$$B = (2/l) \cdot [(N-l)]/(N-1) \quad (3)$$

Тогда для полимеров, у которых  $N \gg l$

$$B = 2/l \quad (4)$$

Параметры  $B$  и  $K_m$  связаны между собой следующим соотношением:  $K_m = 2 - B$ .

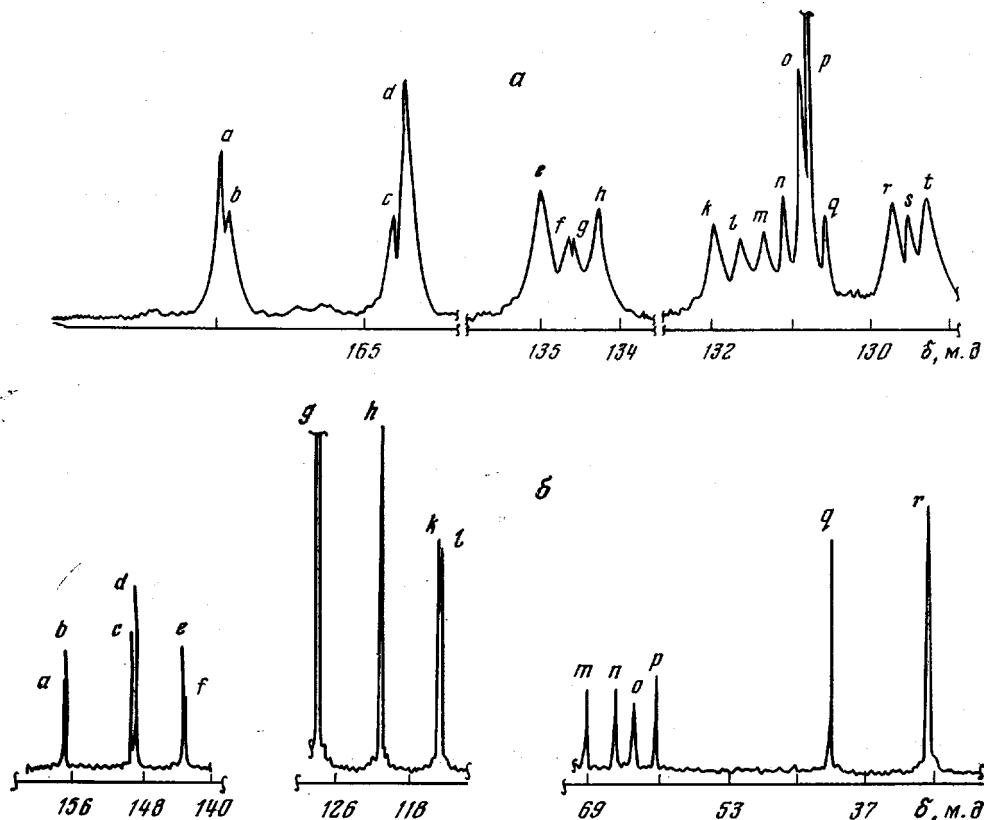


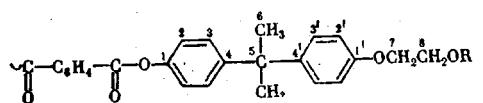
Рис. 1. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  15%-ного раствора полизофталата  $\beta$ -оксиэтилового эфира диана в тетрахлорэтане: *a* — область сигналов остатка кислоты, *b* — область сигналов остатка диола. Число накоплений — 35 000

**Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  полизофталата  $\beta$ -оксиэтилового эфира диана.** В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  (рис. 1, *a*) сигнал каждого из углеродных атомов кислотного остатка расщеплен на три или четыре пика, что связано с наличием в цепи структур «голова к голове», «хвост к хвосту», «голова к хвосту» и «хвост к голове». Отнесение сигналов (табл. 2) проведено при помощи спектров полиэфиров, моделирующих присоединения только одного типа: «хвост к хвосту» (VII) или «голова к голове» (IX). Из табл. 2 видно, что по спектру ЯМР  $^{13}\text{C}$  содержание последовательностей «хвост к голове» и «голова к хвосту» (в отличие от граничных структур «хвост к хвосту» и «голова к голове») нельзя рассчитывать отдельно; это обусловлено симметричным строением кислотного остатка.

Область сигналов диольного компонента полиэфира приведена на рис. 1, *b*. Сравнение спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  полизофталатов  $\beta$ -оксиэтилового эфира диана различной молекулярной массы показывает, что в спектрах

Таблица 3

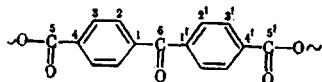
Отнесение сигналов дольной компоненты в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  поликзофталата  
 $\beta$ -оксиэтилового эфира диана



R	Хим. сдвиги сигналов атомов углерода ( $\delta$ , м.д.) и буквенные обозначения сигналов в спектре полизефира (рис. 1, б) для атомов углерода											
	1	1'	2	2'	3	3'	4	4'	5	6	7	8
$-\text{C}(=\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(=\text{O})-$	149,25	156,80	121,39	114,76	128,29	128,29	148,85	143,39	42,52	31,42	64,29	66,34
H	c	b	h	k	g	g	d	e	q	r	o	n
	149,25	156,96	121,39	114,59	128,29	128,29	148,85	143,18	42,52	31,42	69,63	61,70
	c	a	h	l	g	g	d	f	q	r	m	p

Таблица 4

Отнесение сигналов кислотного остатка в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  полизефиров  
 $4,4'$ -бензофенондикарбоновой кислоты и  $\beta$ -оксиэтилового эфира дихлордиана



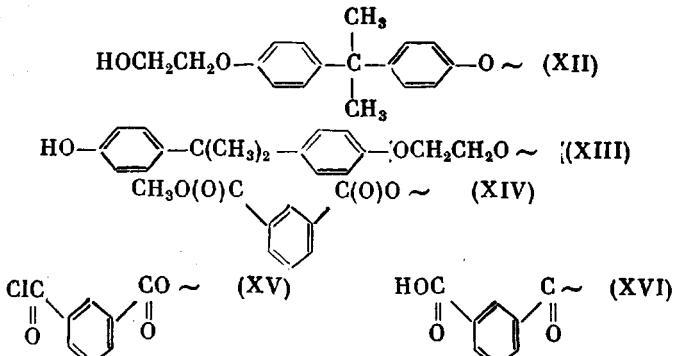
Структура	Химический сдвиг $\delta$ , м.д *				
	C-1,1'	C-4,4'	C-6	C-5,5'	C-2,3 **
«Голова к голове»	141,55 (g)	132,83 (n)	195,25 (c)	—	130,21 (p)
«Голова к хвосту»	141,70 (f)	133,99 (l)	195,38 (b)	—	130,32 (p)
«Хвост к голове»	140,86 (k)	132,72 (o)	195,52 (a)	—	130,97 (q)
«Хвост к хвосту»	141,0 (h)	133,88 (m)	—	163,87 (e)	—
Диада «голова – кислота»	—	—	—	—	—
Диада «хвост – кислота»	—	—	—	165,89 (d)	—

\* Буквы соответствуют сигналам в спектре полизефира (рис. 2, а).

\*\* Углеродные атомы 2,3 дают сигналы в области от 130,21 м.д до 130,97 м.д.

олигомеров появляются пики a, f, l, m и p, которые отвечают углеродным атомам концевых групп.

Можно предположить, что в процессе акцепторно-катализитической полимерификации и выделения полимера из реакционного раствора будут образовываться макромолекулы со следующими концевыми группами:



В концевом звене XII метиленовые группы должны (как показывает спектр  $\beta$ -оксиэтилового эфира диана) давать сигналы в области 61–62 и 69–70 м.д. В спектре полиэфира на рис. 1, б наблюдаются сигналы при 69,63 (*m*) и 61,70 (*p*) м.д., а положения пиков при 156,96 (*a*), 143,18 (*f*) и 114,59 (*l*) м.д. удовлетворительно согласуются с рассчитанными по аддитивной схеме для ароматических атомов углерода в концевом звене XII.

Сравнение рассчитанных химических сдвигов ароматических атомов углерода в XIII и наблюдавшихся в области 110–160 м.д. в спектре полиэфира (рис. 1, б) указывает на отсутствие концевых звеньев XIII.

В концевом звене XIV метильная группа должна (как показывают спектры I и VI) давать сигнал в области 52–53 м.д., а карбонильный атом углерода — в области 167 м.д. Отсутствие этих пиков в спектре полиэфира (рис. 1) позволяет исключить из рассмотрения и концевые структуры XIV.

В структурах XV и XVI карбонильные атомы углерода должны (как показывают спектры IV и V) давать пики в области 167–168 м.д. Однако в спектре полиэфира (рис. 1, а) сигналы в этой области не наблюдаются, что указывает на отсутствие концевых групп XV и XVI. Таким образом, анализ спектральных данных показал, что в полизофталатах  $\beta$ -оксиэтилового эфира диана имеются концевые группы только одного типа — концевые группы XII (табл. 3).

Обозначая через  $S_{\text{XKX}}$  и  $S_{\text{XKG}}$  площади сигналов кислотного остатка в структурах «голова к хвосту» и «хвост к голове», а через  $S_n$  — общую площадь сигнала кислотного остатка (табл. 2) и исходя из уравнения (3), можно получить выражение для средней длины блока

$$\bar{l} = \frac{1}{1 - p \left( \frac{S_{\text{XKG}} + S_{\text{XKX}}}{S_n} \right)}, \quad (5)$$

где  $p$  — число звеньев дикарбоновой кислоты на звено диола.

Общее число звеньев  $N$  равно  $\bar{n}+1$ .

Величину средней степени поликонденсации  $\bar{n}$  можно рассчитать по сигналам концевых групп.

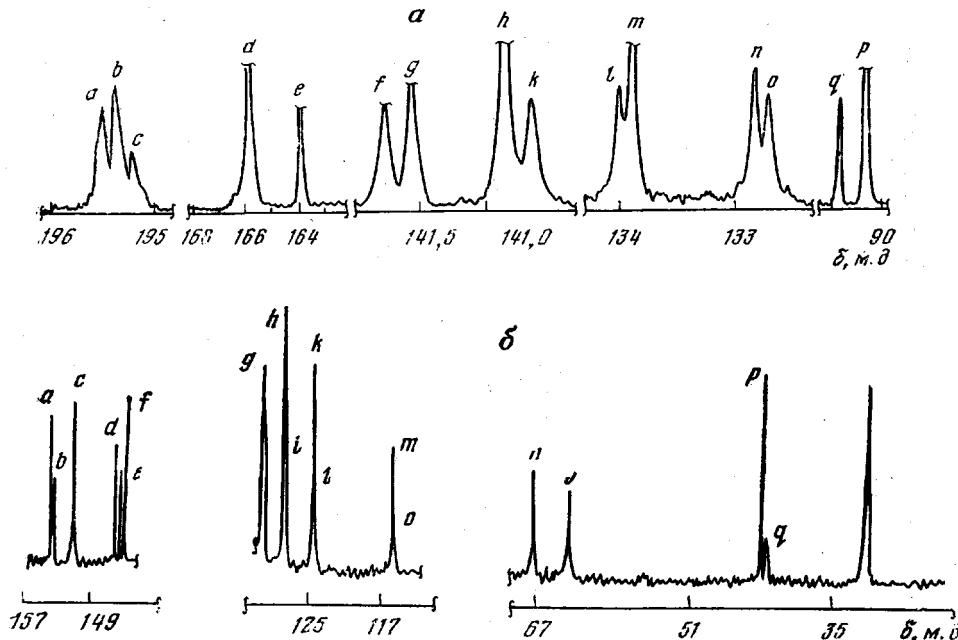
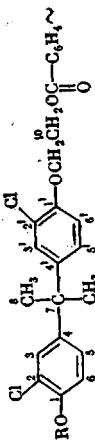


Рис. 2. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  15%-ного раствора полиэфира 4,4'-бензофенондикарбоновой кислоты и  $\beta$ -оксиэтилового эфира дихлордиана в тетрахлорэтане; число накоплений — 40 000; *а* — область сигналов остатка кислоты, *б* — область сигналов остатка диола

Таблица 5  
Отнесение сигналов диольной компоненты в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  полиэфира 4,4'-бензофеноидикарбоновой кислоты и  $\beta$ -оксиэтилового эфира дихлордиана



R	Хим. сдвиги сигналов атомов углерода ( $\delta$ , м.д.) и буквенные обозначения сигналов в спектре полиэфира (рис. 2, б) для атомов углерода														
	1	1'	2	2'	3	3'	4	4'	5	5'	6	6'	7	8	9
$-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-$ $\parallel$ O	145,23	152,64	129,08	123,63	126,70	126,70	150,25	144,26	126,70	123,63	126,70	42,69	34,07	64,08	67,83
-H	150,25	152,46	123,49	123,49	126,70	126,70	144,88	145,23	126,49	126,49	114,92	42,23	34,07	64,08	67,83

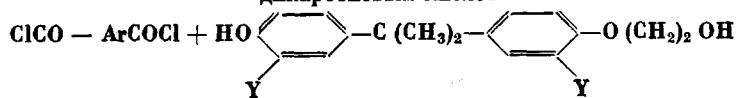
Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  полиэфира 4,4'-бензофеноидикарбоновой кислоты и  $\beta$ -оксиэтилового эфира дихлордиана. На рис. 2, а показана область сигналов кислотного остатка полиэфира. Из спектра видно, что наиболее чувствительными к влиянию строения полимерной цепи являются сигналы ароматических четвертичных атомов углерода (C-1 и C-4) и сигнал карбонильного углерода кетогруппы (C-6). Отнесение пиков (табл. 4) проведено с помощью спектров полиэфиров, моделирующих последовательности только одного типа «хвост к хвосту» (VIII) или «голова к голове» (XI).

Сравнение углеродных спектров (область сигналов кислотного остатка) полиэфиров на основе  $\beta$ -оксиэтиловых эфиров диана и дихлордиана показывает, что введение атома хлора в молекулу диола наиболее сильно влияет на химический сдвиг пиков, отнесенных к структуре гкг (для сигналов C-1 и C-4). Этот факт является дополнительным косвенным подтверждением правильности сделанного отнесения, так как атом хлора ближе всего будет находиться к углеродным атомам C-1 и C-4 именно в случае присоединения по типу «голова к голове». Интересно также отметить, что введение атома хлора в ароматические кольца диола увеличивает разницу химических сдвигов сигналов различных последовательностей в углеродном спектре кислотного остатка полиариата.

Область сигналов диольного фрагмента полиэфира показана на рис. 2, б. Концевые звенья типа XII отсутствуют в цепи этого полиариата, так как в спектре на рис. 2, б не наблюдается сигналов в области 61–62 и 69–70 м.д.

Таблица 6

Условия синтеза и коэффициент микрогетерогенности полиэфиров, получаемых из диолов несимметричного строения и дихлорангидридов ароматических дикарбоновых кислот



Ar	Y	Способ введения исходных соединений в сферу реакции	$\eta^*$ , дЛ/г	$K_m$
	H	A <sup>35</sup> с	0,24	0,50
		A <sup>65</sup> с	0,16	0,54
		A <sup>6 м.н.</sup>	0,26	0,44
		A <sup>16 м.н.</sup>	0,18	0,52
		Б	0,24	1,09
		Б <sup>15 м.н.</sup>	0,15	1,21
	Cl	A <sup>35</sup> с	0,16	0,33
		A <sup>65</sup> с	0,13	0,34
		A <sup>6 м.н.</sup>	0,18	0,36
		A <sup>16 м.н.</sup>	0,12	0,33
	H	Б	0,16	0,92
		Б <sup>16 м.н.</sup>	0,12	1,34
	Cl	А	0,32	0,48 **
		Б	0,42	0,51 **

\* Выход полиэфиров составляет 95—98%.

\*\* Расщепление сигналов структур «голова к голове», «хвост к хвосту», «хвост к голове», «голова к хвосту» незначительно (0,06—0,08 м.д.), что понижает достоверность расчета  $K_m$ .

В олигомерной цепи нет также и концевых звеньев кислотного типа XIV, XV, XVI. Это установлено (так же как и в случае полизофталата  $\beta$ -оксиэтилового эфира диана) путем сравнительного анализа спектров полиарилата (рис. 2) и спектров модельных соединений I, IV—VI.

В структуре XIII сигнал мостикового углеродного атома должен (как показывает сравнение спектров дихлордиана и III) сдвигаться в сильное поле ~ на 0,4 м.д. по сравнению с сигналом (при 42,69 м.д.) аналогичного атома углерода диольного звена в середине цепи. Присутствие в спектре полиэфира (рис. 2, б) пика при 42,23 м.д. (*q*) и удовлетворительное согласие между химическими сдвигами, рассчитанными для ароматических атомов углерода в структуре XIII и наблюдаемыми в спектре (рис. 2, б) (*b*, *e*, *i*, *l*), свидетельствуют о наличии в олигомерной цепи полиэфира концевых звеньев типа XIII (табл. 5).

Интересно также отметить, что данные по определению природы концевого звена коррелируют с результатами расчета долей различных структур. Так, в полизофталате  $\beta$ -оксиэтилового эфира диана (концевые звенья типа XII) доля структур гкг превышает долю структур ххх, а в полиэфире 4,4'-бензофенондикарбоновой кислоты и  $\beta$ -оксиэтилового эфира дихлордиана (концевые звенья типа XIII) — наоборот.

Для полизофталата  $\beta$ -оксиэтилового эфира дихлордиана и полиэфира 4,4'-бензофенондикарбоновой кислоты и  $\beta$ -оксиэтилового эфира диана определение строения цепи и природы концевых групп проводили аналогичным образом.

**Влияние условий синтеза на строение цепи полиэфиров.** Результаты расчета коэффициента микрогетерогенности  $K_m$  синтезированных полиэфиров приведены в табл. 6.

Из этой таблицы видно, что постепенное введение симметричного мономера, дихлорангидрида, в зону реакции (методы А и А<sup>т</sup>) приводит к формированию полимеров регулярного строения с преимущественным присоединением «голова к голове» и «хвост к хвосту» ( $K_m=0,3-0,5$ ).

В исследованном промежутке времени продолжительность дозировки раствора дихлорангидрида в реакционный раствор мало влияет на величину  $K_m$ . По-видимому, это связано с тем, что процесс акцепторно-катализической полиэтерификации в выбранных условиях протекает с очень высокой скоростью, которая превышает скорость дозировки дихлорангидрида, вводимого в зону реакции в течение даже очень небольшого промежутка времени (30 с).

Обращает на себя внимание тот факт, что величины  $K_m$  полиэфиров, полученных по методам А и А<sup>т</sup>, зависят от строения несимметричного мономера — диола.  $K_m$  полиэфира на основе  $\beta$ -оксиэтилового эфира дихлордиана меньше  $K_m$  полиэфира на основе  $\beta$ -оксиэтилового эфира диана ( $\Delta K_m=0,10-0,20$ ). Этот результат свидетельствует о том, что разница в активности ОН-групп первого диола больше, чем второго. Как следствие, в первом случае образуется полиэфир более регулярного строения.

Из данных табл. 6 также видно, что если оба мономера в начале акцепторно-катализической полиэтерификации находятся в растворе (методы Б и Б<sup>т</sup>), то это способствует формированию полиэфиров со статистическим распределением структур «хвост к голове», «голова к хвосту», «голова к голове» и «хвост к хвосту».

Институт элементоорганических соединений  
АН ССР  
Научно-производственное объединение  
«Пластмассы»

Поступила в редакцию  
4 XII 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. И. Кучанов, В. А. Васнецов, Г. Д. Маркова, А. И. Тарасов, Высокомолек. соед., A16, 1992, 1974.
2. P. Pino, P. Casartelli, J. Quiroga, G. Lorenzi, International Symposium on Macromolecules. Preprints, v. 1, IUPAC, 1974, Madrid, Sept., 15–20.
3. V. V. Korshak, S. V. Vinogradova, V. A. Vasnev, G. D. Markova, T. V. Lecae, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 13, 2741, 1975.
4. P. Pino, G. Lorenzi, U. Suter, P. Casartelli, A. Steinmann, Amer. Chem. Soc. Polymer Prepr., 19, 267, 1978.
5. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Васнецов, Высокомолек. соед. A10, 1329, 1968.
6. R. Yamadera, M. Murano, J. Polymer Sci., A5, 1, 2259, 1967.
7. Я. Г. Урман, И. Я. Слоним, С. Г. Алексеева, Р. С. Барштейн, В. С. Калинина, Высокомолек. соед. A17, 1530, 1975.

#### SYNTHESIS AND NMR $^{13}\text{C}$ STUDY OF POLYCONDENSATES BASED ON MONOMERS OF ASYMMETRICAL STRUCTURE

Slonim I. Ya., Vasnev V. A., Bulai A. Kh., Urman Ya. G.,  
Markova G. D., Korshak V. V., Vinogradova S. V.

#### Summary

Using the NMR  $^{13}\text{C}$  method the structure of some polycondensates (polyesters) has been established. These were produced from monomers of asymmetrical ( $\beta$ -oxyethylic esters of bisphenoles) and symmetrical (dichloranhydrides of dicarboxylic acids) structure. It was found that under conditions of irreversible polycondensation the polymers can be produced having various direction of units addition — «head to head», «tail to tail», «head to tail» and «tail to head» depending on the structure of initial compounds and on the method of their introduction into a reaction sphere. By variation of the factors the structure of the polymers can be regulated into necessary trend.