

существии соединений титана находятся в пределах 19–24 ккал/моль, что значительно меньше значения ΔE распада ГПК без добавок, равного 31 ккал/моль.

Ускоренный распад инициаторов и пониженная эффективность инициирования должны соответствующим образом сказаться на ходе полимеризации. На рисунке приведены кинетические кривые полимеризации стирола в присутствии соединений титана. В случае перекисных инициаторов добавка соединений титана в большинстве случаев приводит к резкому возрастанию начальной скорости полимеризации с последующим быстрым ее снижением. Скорость инициирования в ряде случаев падает настолько быстро, что полимеризация прекращается на небольших глубинах. В отличие от этого при инициировании полимеризации при помощи ДАК ускорение полимеризации происходит лишь в присутствии TiO_2 , что находится в соответствии с ускоряющим действием TiO_2 на распад ДАК.

Институт химии
УНЦ АН СССР

Поступила в редакцию
31 VII 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. A. B. Сукин, M. A. Булатов, C. C. Спасский, A. L. Суворов, E. A. Хрусталева, Высокомолек. соед., A19, 973, 1977.
2. Ю. Г. Зайнуллин, С. И. Алымовский, Б. В. Митрофанов, В. Д. Любимов, Г. П. Швейкин, Изв. АН СССР, серия неорганические материалы, 12, 1581, 1976.
3. Ф. Тюдеш, Рассмотрение кинетики радикальной полимеризации на основе гипотезы горячих радикалов, «Мир», 1966, стр. 34.
4. В. В. Синицын, M. A. Булатов, A. B. Сукин, Ж. физ. химии, 49, 1333, 1975.
5. A. B. Сукин, M. A. Булатов, C. C. Спасский, Л. И. Курникова, Ж. физ. химии, 52, 474, 1978.

УДК 541.64:543.422.23

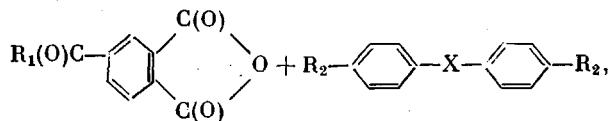
ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗНОЗВЕННОСТИ ПОЛИАМИДОИМИДОВ МЕТОДОМ ЯМР ^{13}C

Урман Я. Г., Чукуров А. М., Алексеева С. Г.,
Чудина Л. И., Воробьев В. Д., Слоним И. Я.

Среди различных методов синтеза полиамидоимидов (ПАИ) важное место принадлежит методам, основанным на использовании в качестве исходного сырья тримеллитового ангидрида и его хлорангидрида [1, 2]. Вследствие того что эти мономеры имеют несимметричное строение, при синтезе образуются разнозвенные полимеры, содержащие звенья, связанные по типу «голова к голове», «хвост к хвосту» и «голова к хвосту» [3]. Разнозвенность, как известно [3], существенно влияет на химические и физические свойства полимеров. В частности, обнаружено [4], что ПАИ, синтезированные с помощью специальных приемов, обеспечивающих регулярное чередование звеньев, имеют значительно более высокие температуры плавления, чем обычные ПАИ, которые относят к разнозвенным полимерам.

Насколько нам известно, в литературе нет экспериментальных данных, подтверждающих разнозвенность ПАИ, и не описаны способы количественного измерения разнозвенности ПАИ. Мы поставили своей задачей в данной работе обнаружение и измерение разнозвенности ПАИ с помощью ЯМР-спектроскопии ^{13}C , весьма эффективно используемой в последнее время для исследования разнозвенности полигетероариленов [5–8].

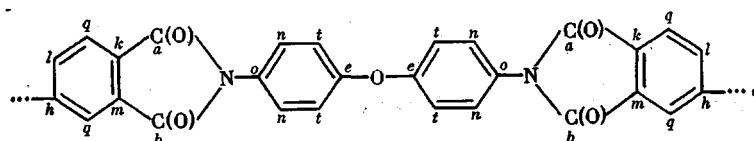
Исследовавшиеся ПАИ получали поликонденсацией хлорангидрида тримеллитового ангидрида с 4,4'-диаминодифенилоксидом или тримеллитового ангидрида с 4,4'-дифенилоксиддиизоцианатом или 4,4'-дифенилметандиизоцианатом в среде N-метилпирролидона



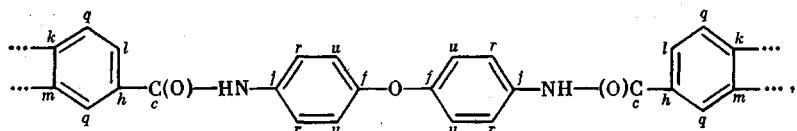
где $\text{R}_1=\text{Cl}, \text{OH}$; $\text{R}_2=\text{NH}_2, \text{NCO}$; $\text{X}=\text{O}, \text{CH}_2$.

Спектры ЯМР ^{13}C 10%-ных растворов ПАИ в N-метилпирролидоне снимали на частоте 22,63 $M\text{g}_{\text{c}}$ (спектрометр «Брукер WH-90») в импульсном режиме с последующим Фурье-преобразованием при широкополосном подавлении спин-спинового взаимодействия с протонами. Внутренним стандартом служил гексаметилдисилоксан, химический сдвиг которого относительно тетраметилсилана равен 1,94 $m.d.$. При качественных расчетах сравнивали сигналы только однотипных атомов углерода, что позволило получить достоверные результаты [9, 10].

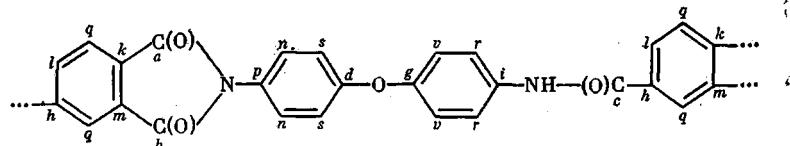
В цепи исследованных ПАИ остатки диамина (или диизоцианата) могут быть расположены в трех различных структурных фрагментах «имид-имидный» фрагмент



«амид-амидный» фрагмент



«имид-амидный» («амид-имидный») фрагмент



В имид-имидном и амид-амидном фрагментах ароматические кольца остатков диамина (или диизоцианата) эквивалентны и каждый из атомов углерода этих колец должен давать по одному сигналу в спектре ЯМР ^{13}C . В имид-амидном (амид-имидном) фрагменте ароматические кольца остатков диамина неэквивалентны и сигнал каждого из атомов углерода этих колец должен состоять из двух пиков. Таким образом, разновидность ПАИ должна приводить к расщеплению сигналов каждого из атомов углерода ароматических колец остатков диамина (диизоцианата) на несколько пиков (максимум на четыре пика). Действительно, в спектрах ЯМР ^{13}C ПАИ отчетливо наблюдается такое расщепление (рис. 1). Отнесение пиков показано буквами на рис. 1 и на формулах структурных фрагментов. При отнесении руководствовались расчетами хим. сдвигов по аддитивной схеме с использованием в качестве моделей дифенилоксида, фталанила и бензанилида, а также правилом равенства сумм хим. сдвигов симметричных и несимметричных фрагментов [11].

Цепь ПАИ можно рассматривать состоящей из блоков физически тождественных и неразличимых имид-амидных и амид-имидных структур, разделенных граничными (имид-имидной и амид-амидной) структурами.

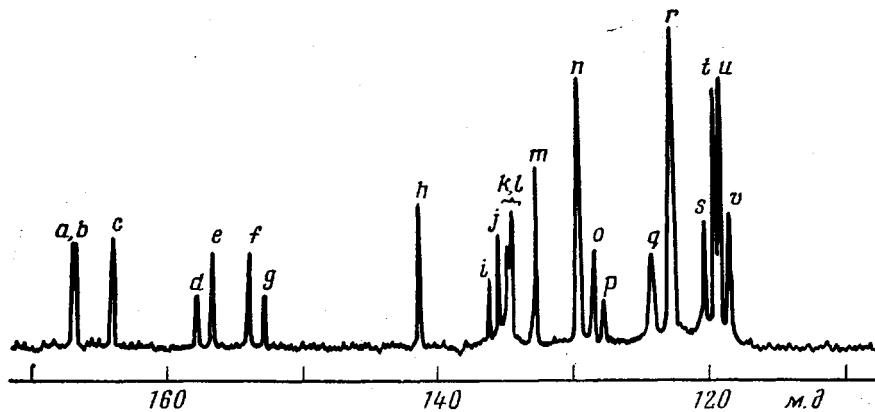


Рис. 1

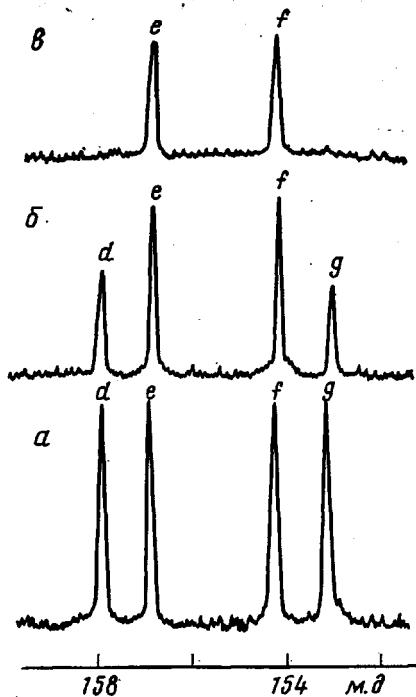


Рис. 2

Рис. 1. Спектр ЯМР ^{13}C полиамидоимида на основе хлорангидрида trimellитового ангидрида и 4,4'-диаминодифенил-оксида. Сигналы растворителя N -метилпирролидона не показаны

Рис. 2. Сигналы атомов углерода, связанных с мостиковым эфирным кислородом, в спектрах ЯМР ^{13}C полиамидоимидов:

a — статистическое распределение звеньев, $l=2$, $B=1$;
б — склонность к чередованию звеньев, $l=1,5$; $B=1,3$;
в — регулярное чередование звеньев; $l=1$, $B=2$

Строение цепи такого полимера можно описать с помощью коэффициента нерегулярности цепи B , который в данном случае рассчитывается по формуле

$$B=2/\bar{l}, \quad (1)$$

где \bar{l} — средняя длина имид-амидных и амид-имидных блоков. Расчет \bar{l} лучше всего проводить по четко расщепленному на четыре пика (рис. 1, *d*, *e*, *f* и *g*) сигналу атомов углерода, связанных с мостиковым эфирным кислородом

$$\bar{l} = \sum S/(S_e + S_f), \quad (2)$$

где $\sum S = S_d + S_e + S_f + S_g$, S — площадь пика с соответствующим буквенным индексом. Для ПАИ, спектр которого показан на рис. 1 и 2, *б*, $\bar{l}=1,5$ и $B=1,3$. Варьируя природу реагентов и условия синтеза, можно

получать ПАИ со значениями коэффициента B от $B=1$ (рис. 2, а), что отвечает статистическому распределению звеньев, до $B=2$ (рис. 2, б), когда в цепи регулярно чередуются имид-имидные и амид-амидные фрагменты.

Аналогичные результаты получены для ПАИ с $X=CH_2$, но вследствие большего перекрывания сигналов достоверность количественных определений для этого полимера ниже.

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
6 VIII 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. И. Чудина, С. И. Литовченко, Т. Н. Спирина, А. М. Чукров, Пласт. массы, 1970, № 8, 12.
2. Б. А. Жубанов, Л. Б. Рухина, Высокомолек. соед., Б13, 618, 1971.
3. В. В. Коршак, Разновидность полимеров, «Наука», 1977, стр. 98, 99.
4. S. G. Babe, J. de Abajo, J. Fontan, Angew. makromolec. Chem., 21, 65, 1972.
5. С. Г. Алексеева, С. В. Виноградова, В. Д. Воробьев, Я. С. Выгодский, В. В. Коршак, И. Я. Слоним, Т. Н. Спирина, Я. Г. Урман, Л. И. Чудина, Высокомолек. соед., Б18, 803, 1976.
6. Я. Г. Урман, Н. С. Забельников, С. Г. Алексеева, В. Д. Воробьев, И. Я. Слоним, Высокомолек. соед., А20, 2236, 1978.
7. H. M. Relles, C. M. Orlando, D. R. Heath, R. W. Schluenz, J. S. Manello, S. Hoff, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 15, 2441, 1977.
8. E. Gründemann, H. Raubach, Acta Polymer, 30, 83, 1979.
9. Y. Inoue, A. Nishioka, R. Chujo, J. Polymer Sci., Polymer Phys., Ed., 11, 2237, 1973.
10. T. H. Mareci, K. N. Scott, Analyt. Chem., 49, 2130, 1977.
11. Я. Г. Урман, С. Г. Алексеева, И. Я. Слоним, Высокомолек. соед., А19, 299, 1977.