

ски не зависит от изменения соотношения $[Cu^{+2}]$: [КПЭ]. Эти данные можно объяснить изменением конформации полимерного лиганда и, следовательно, структуры комплекса. Подобная зависимость $\eta_{уд}/c$ от $[Cu^{+2}]$: [КПЭ] наблюдается также для спирто-водной смеси (9 : 1 об. %). Вероятно, смесь $C_2H_5OH - H_2O$ действует как низкомолекулярный электролит вследствие предпочтительного взаимодействия гидрофильных частей полимерной цепи в органическом растворителе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Geckeler K., Weingartner K., Bayer E. Pure Appl. Chem., 1980, v. 52, № 7, p. 1883.
2. Tsuchida E., Nishide H., Nishiyama T. J. Polymer Sci. Polymer Symp., 1974, № 47, p. 35.
3. Бектуров Е. А., Бимендина Л. А., Кудайбергенов С. Е. Полимерные комплексы и катализаторы Алма-Ата: Наука, 1982, с. 191.
4. Уильямс Д. Металлы жизни. М.: Мир, 1975, с. 236.
5. Шайхутдинов Е. М., Курманалиев О. Ш., Тульбаев Ш. С., Ермаганбетов М. Е. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 1, с. 61.
6. Bekturov E. A., Shajakhetmetov Sh. Sh., Kudaibergenov S. E. Polymer, 1981, v. 21, № 7, p. 787.
7. Morawetz H. J. Polymer Sci., 1955, v. 17, № 1, p. 442.
8. Моравец Г. Макромолекулы в растворе. М.: Мир, 1967, с. 312.
9. Маров И. Н., Костромина Н. А. ЭПР и ЯМР в химии координационных соединений. М.: Наука, 1979, с. 288.
10. Бъеррум Я. Образование аминнов металлов в водном растворе, М.: Изд-во иностр. лит., 1961, с. 308.
11. Gregor H. P., Luttinger L. B., Loeb E. M. J. Phys. Chem., 1955, v. 59, № 1, p. 34; № 4, p. 366.
12. Loeb E. M., Luttinger L. B., Gregor H. P. J. Phys. Chem., 1955, v. 59, № 6, p. 559.
13. Mandel M., Leyte J. C. J. Polymer Sci., 1962, v. 56, № 2, p. 299.
14. Monjol P. Bull. Soc. Chim. France, 1972, № 4, p. 1319.
15. Kirsh Yu. E., Kovner V. Ya., Kokorin A. I., Zamaraev K. I., Kabanov V. A. Europ. Polymer J., 1974, v. 10, № 10, p. 671.
16. Полинский А. С., Пшежецкий В. С., Кабанов В. А. Докл. АН СССР, 1981, т. 256, № 1, с. 129.
17. Кудайбергенов С. Е., Шаяхметов Ш. Ш., Бектуров Е. А. Изв. АН КазССР, Сер. хим., 1979, № 4, с. 29.

Институт химических
наук АН КазССР

Поступила в редакцию
9.VIII.1982

УДК 541.64:539.199

О РАСПРЕДЕЛЕНИИ ЗВЕНЬЕВ ВИНИЛАЦЕТАТА И Н-ВИНИЛФАЛИМИДА В СОПОЛИМЕРЕ С УЧЕТОМ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ МОНОМЕРОВ

*Яблонский О. П., Свityч Р. Б., Недедова А. И.,
Могилевич И. М., Бондаренко В. М., Николаев А. Ф.*

Одним из наиболее распространенных методов изучения структуры сополимеров является ЯМР-спектроскопия [1]. Возможность определения последовательностей мономерных звеньев различной длины позволяет не только исследовать микроструктуру сополимеров, но и более конкретно оценить относительную реакционную способность мономеров при сополимеризации, выявить эффекты растворителя, комплексообразования мономеров, влияния предпоследнего звена [2-4].

Сополимеры винилового спирта с виниламином содержат функциональные группы в цепи и находят разнообразное применение, в частности для получения полимерных физиологически активных веществ [5, 6].

Исходными продуктами для синтеза этих сополимеров являются сополимеры винилацетата с N-винилфталимидом (ВА – ВФИ).

Цель данного исследования — определение характера чередования звеньев винилацетата и N-винилфталимида в сополимере.

В ПМР-спектрах ВА – ВФИ наблюдается изменение положения сигналов метиновых протонов звеньев ВА и ВФИ при изменении состава сополимера: при уменьшении содержания ВА от 100 до 7 мол. % максимумы указанных сигналов сдвигаются на 0,475 м.д. в сильное поле у звеньев ВА и в слабое поле у звеньев ВФИ (рис. 1). Считая, что на положение

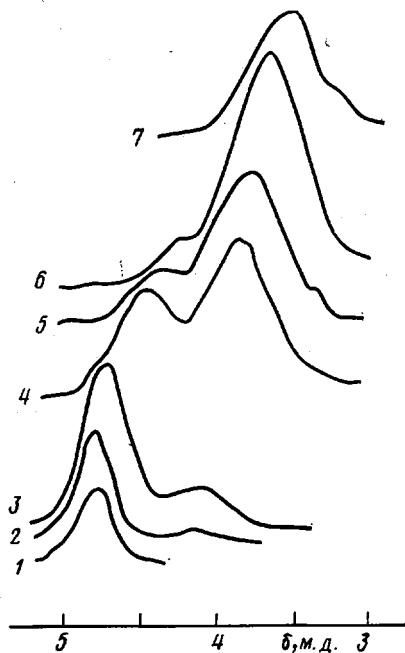


Рис. 1

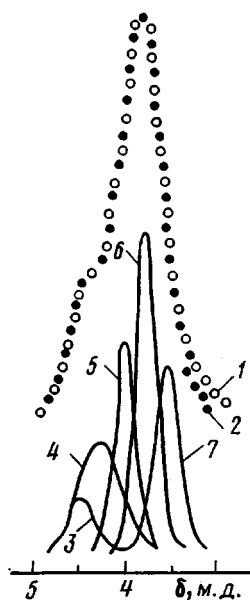


Рис. 2

Рис. 1. Спектры ПМР метиновых протонов ВА и ВФИ в полимерах с содержанием ВФИ 0 (1), 4 (2), 11 (3), 59 (4), 72 (5), 91 (6) и 100 (7)

Рис. 2. Спектры ПМР метиновых протонов сополимеров ВА – ВФИ (72 мол. % ВФИ): 1 — экспериментальный, 2 — суммарный контур разделенных триад; 3–7 — разделенные контуры центральных звеньев триад ААФ и ФАА (3), ФАФ (4), АФА (5), ФФА и АФФ (6), ФФФ (7)

сигнала основное влияние оказывает химическая природа двух соседних звеньев, находили содержание триад разного состава в сополимере. Для разделения сильно перекрывающихся сигналов метиновых протонов различных триад была использована программа для ЭВМ, минимизирующая средний квадрат отклонения суммарного контура сигналов различных триад с центральными звеньями ВА и ВФИ от контура спектра. В результате расчета получены контуры сигналов метиновых протонов звеньев ВА и ВФИ с различным окружением и общий контур сигналов метиновых протонов ВА и ВФИ (рис. 2). 13 образцов различного состава имеют следующие значения положения максимумов сигналов триад: ВА – ВА – ВФИ (АФФ) и ВФИ – ВА – ВА (ФАА) – $4,49 \pm 0,09$ м.д.; ВА – ВФИ – ВФИ (АФФ) и ВФИ – ВФИ – ВА (ФФА) – $3,76 \pm 0,08$ м.д.; ВФИ – ВА – ВФИ (ФАФ) – $4,3 \pm 0,1$ м.д.; ВА – ВФИ – ВА (АФА) – $4,0 \pm 0,1$ м.д.

Положение сигналов гомотриад принимали таким же, как и сигналов метиновых протонов гомополимеров: ВА – ВА – ВА (AAA) – 4,775 м.д.; ВФИ – ВФИ – ВФИ (ФФФ) – 3,525 м.д. Содержание триад и состав сополимера ВА – ВФИ рассчитывали по формулам (1) и (2) соответственно (табл. 1)

$$N_{IJK} = \frac{I_{IJK}}{\sum_n I_{IJK}} \cdot 100\% \quad (1)$$

$$N_F = \sum N_{IJK}, \quad (2)$$

где N_{IJK} – содержание триад с центральным звеном J в окружении звеньев I и K, мол.%; I_{IJK} – интенсивность сигнала метинового протона звена J в окружении звеньев I и K, усл. ед.; n – количество триад, полученных

Таблица 1

Содержание триад N_{IJK} в сополимерах ВА – ВФИ в зависимости от мольного соотношения мономеров ВФИ : ВА F в реакционной массе

Образец *	Конверсия, %	$F \cdot 10^2$	N_F , мол.%		N_{IJK} (мол.%) в триадах					
			ПМР	УФ	ФФФ	АФФ (ФАА)	АФА	ФАФ	ФАА (АФФ)	AAA
X-1	3	2,19	4	7	0	0	4,4	4,0	1,7	89,9
X-2	2	5,3	18	23	0	0	18,3	10,9	32,9	37,9
X-4	1	50,8	65	60	22,4	31,1	11,5	24,9	8,6	1,4
X-5	2	119,2	87	88	34,5	28,6	22,4	8,7	5,7	0
Д-1	7	2,0	5	6	0	0	4,6	5,4	0	90,0
Д-2	4	5,2	11	15	0	3,9	7,4	22,8	25,3	40,7
Д-3	5	23,9	59	64	6,8	26,6	26,0	13,3	19,1	8,2
Д-4	2	50,9	72	–	24,3	31,0	20,1	20,7	6,9	0
Д-5	3	118,0	90	96	56,4	31,4	3,1	5,0	3,8	0,3

* X — полимеризация в хлороформе, Д — в 1,2-дихлорэтане.

Таблица 2

Значения констант сополимеризации, рассчитанные по формулам (3) и (4)

Образец, №	r_F	r_A	r_F	r_A
	хлороформ		дихлорэтан	
1	–	0,389	–	0,332
2	–	0,106	4,01	0,079
3	–	–	2,14	0,186
4	2,76	0,009	2,03	0,072
5	1,11	0,294	3,25	0,374
Среднее	$1,9 \pm 0,8$	$0,22 \pm 0,12$	$2,9 \pm 0,8$	$0,20 \pm 0,12$

ных при разделении сигнала; N_F – содержание ВФИ в сополимере, мол. %.

Результаты расчета состава по формуле (2) хорошо согласуются с данными о содержании ВФИ в сополимере, полученными методом УФ-спектроскопии (табл. 1).

Диадный состав сополимера позволяет оценить относительную реакционную способность макрорадикала с определенным концевым звеном при взаимодействии со «своим» и «чужим» мономером для каждого состава мономерной смеси. В работе О'Дрисколла [4] предложены формулы для определения констант сополимеризации по данным о составе мономерной смеси и о триадном составе сополимера

$$r_F F + 1 = \frac{N_{AFA} + N_{AFF} + N_{FFA} + N_{FFF}}{N_{AFA} + 0,5(N_{AFF} + N_{FFA})} \quad (3)$$

$$\frac{r_A + F}{F} = \frac{N_{\Phi\Phi} + N_{\Phi\Phi\Phi} + N_{\Phi\Phi\Phi} + N_{\Phi\Phi\Phi}}{N_{\Phi\Phi} + 0,5(N_{\Phi\Phi\Phi} + N_{\Phi\Phi\Phi})} \quad (4)$$

В работе [4] рассматривается и возможность расчета обеих констант по данным о составе мономерной смеси, составе сополимера и по триадному составу лишь одного из сомономеров. Проведенные расчеты для ВА – ВФИ показали, что удовлетворительные результаты получаются при оценке реакционной способности того мономера, триадный состав которого известен, значение же второй константы едва ли можно назвать даже оценочным. Средние значения констант сополимеризации, приведенные

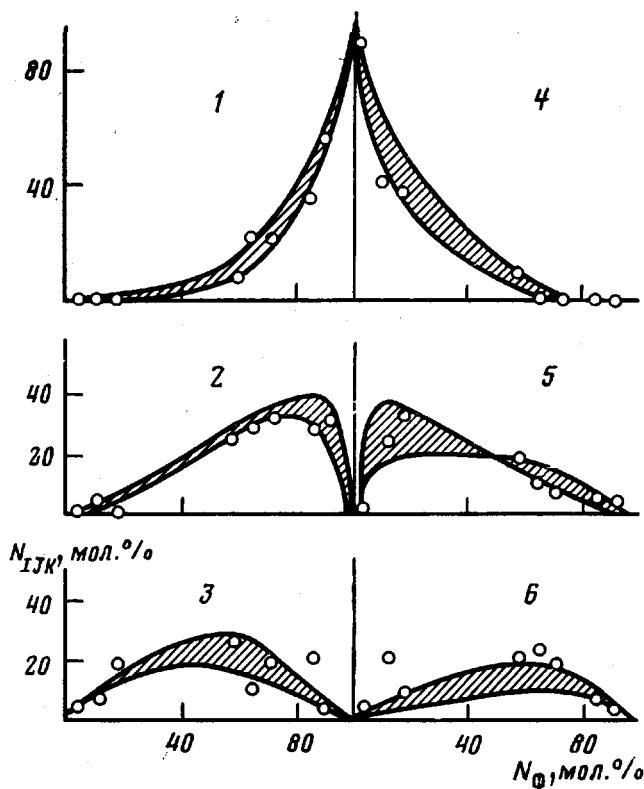


Рис. 3. Зависимость содержания триад N_{IJK} от состава сополимера ВА – ВФИ; 1 – $\Phi\Phi\Phi$; 2 – $\Phi\Phi\Phi$ и $\Phi\Phi\Phi\Phi$, 3 – $\Phi\Phi\Phi\Phi$, 4 – $\Phi\Phi\Phi\Phi\Phi$, 5 – $\Phi\Phi\Phi\Phi\Phi\Phi$, 6 – $\Phi\Phi\Phi\Phi\Phi\Phi\Phi$. Точки – значения, полученные из ПМР-спектра, заштрихованные плоскости – величины N_{IJK} , рассчитанные по составу мономерной смеси и константам сополимеризации

в табл. 2, позволяют, объединив значения констант для обоих растворителей, получить значения констант сополимеризации ВА и ВФИ в хлорированных углеводородах ($r_\Phi=2,6\pm 0,8$; $r_A=0,22\pm 0,11$).

В работе [7] приведены константы сополимеризации ВА и ВФИ в масле при 65° ($r_\Phi=2,4$ и $r_A=0,07$), определенные графическим методом Майо-Льюиса. Как видно из сопоставления с найденными нами константами при полимеризации в растворе, при изменении субстрата особенно заметно меняется реакционная способность макрорадикала с концевым звеном ВА. Сообщение о возможности образования комплекса между ароматическими растворителями и винилацетатным макрорадикалом [8] позволяет предположить такое взаимодействие с молекулами ВФИ.

Большой объем фталимидного заместителя ВФИ может вызвать различие в реакционной способности макрорадикалов с разным (ВА или

Таблица 3

Значения констант сополимеризации, рассчитанные по предконцевой модели сополимеризации

Образец	r	\bar{r}
X-4, X-5, Д-3, Д-4, Д-5	r_{Φ}	$2,6 \pm 0,4$
X-4, X-5, Д-3, Д-4, Д-5	r'_{Φ}	$2,7 \pm 0,8$
X-2, X-4, Д-2, Д-3, Д-5	r_A	$0,17 \pm 0,03$
X-2, X-4, Д-2, Д-3, Д-4	r'_A	$0,09 \pm 0,03$

ВФИ) предконцевым звеном. По данным о триадном составе сополимера можно оценить влияние предконцевого звена на реакционную способность макрорадикалов.

По константам сополимеризации, определенным без учета влияния предконцевого звена по формулам (3) и (4) и составу мономерной смеси, можно рассчитать триадный состав сополимера по приведенным в работе [1] формулам. На рис. 3 видно отклонение рассчитанного по концевой модели сополимеризации распределения триад от найденного экспериментально. Относительные реакционные способности макрорадикалов с учетом влияния предконцевого звена характеризуются четырьмя константами, которые можно определить по несколько преобразованным формулам, приведенным в работе [1].

$$r_{\Phi} = \frac{k_{\Phi\Phi}}{k_{\Phi A}} = \frac{N_{\Phi\Phi}}{0,5(N_{\Phi A} + N_{A\Phi})} : F$$

$$r'_{\Phi} = \frac{k_{A\Phi}}{k_{\Phi A}} = \frac{0,5(N_{\Phi A} + N_{A\Phi})}{N_{\Phi A}} : F$$

$$r_A = \frac{k_{A\Phi}}{k_{AA}} = \frac{N_{AA}}{0,5(N_{AA} + N_{A\Phi})} : F$$

$$r'_A = \frac{k_{\Phi A}}{k_{AA}} = \frac{0,5(N_{AA} + N_{A\Phi})}{N_{\Phi A}} : F$$

Результаты такого расчета (табл. 3) указывают на изменение реакционной способности макрорадикала с концевым звеном ВА при изменении природы предконцевого звена.

Определение значений констант сополимеризации ВА с ВФИ в хлорированных углеводородах позволило провести компенсационный синтез сополимера. При сополимеризации с определенной скоростью дозировали более активный мономер — ВФИ, что дало возможность получать сополимеры, более однородные по составу и с известным распределением звеньев.

ВА сушили над прокаленными цеолитами 4 Å, дважды перегоняли и отбирали фракцию с т. кип. 346 К. ВФИ получали по методике [9] и очищали методом колоночной хроматографии (элюент — гексан, сорбент — силикагель КСК № 2,5 (т. пл. 359 К)). ДАК перекристаллизовывали из этанола, т. пл. 376–377 К. Хлороформ и 1,2-дихлорэтан очищали по методике [10], остальные растворители марок ч. и х. ч. использовали без дополнительной очистки. Сополимеры ВА – ВФИ получали в атмосфере аргона в присутствии 0,5 вес.% ДАК ампульным методом при $328 \pm 0,1$ К до конверсии 1–7% (концентрация мономеров 1 г/мл). Полимер очищали переосаждением из метиленхлорида в петролейный эфир и сушили до постоянного веса при 10 мм. рт. ст. Отсутствие мономеров в сополимере показано хроматографически (силифол, элюент — смесь петролейного и диэтилового эфиров в соотношении 2 : 3). УФ-спектры сополимеров снимали в хлороформе на регистрирующем спектрофотометре «Hitachi-323» в интервале длин волн 260–340 нм. Содержание ВФИ в сополимере определяли методом базисной линии ($\lambda = 280, 310$; $\lambda_{\max} = 295$ нм). Коэффициент поглощения $4,2 \pm 0,2$ л/г·см при $r = 0,95$. Запись ПМР-спектров растворов сополимеров в метиленхлориде с концентрацией от 60 до 80 мг/мл проводили при $293 \pm 0,5$ К на спектрометре «TESLA BS-487C» на рабочей частоте 80 МГц (внутренний стандарт ГМДС).

ЛИТЕРАТУРА

1. Платэ Н. А., Литманович А. Д., Ноа О. В. Макромолекулярные реакции. М.: Химия, 1977, с. 255.
2. Gais R. E., Farmer R. G., O'Donnell J. H., O'Sullivan P. W. In: IUPAC Macro Florence 1980, p. 154. (Прерг. в. 2/Pisa, с. а.).
3. San Roman J., Madruga E. L. In: IUPAC Macro Florence, 1980, p. 158. (Прерг., в. 2/Pisa, с. а.).
4. Rudin A., O'Driscoll K. F., Rumack M. S. Polimer, 1981, v. 22, № 6, p. 740.
5. Ушаков С. Н., Панарин Е. Ф., Докл. АН СССР, 1962, т. 147, № 5, с. 1102.
6. Ушаков С. Н., Панарин Е. Ф., Докл. АН СССР, 1963, т. 149, № 2, с. 334.
7. Николаев А. Ф., Ушаков С. Н., Вишневецкая Л. П., Воронова Н. А., Родина Э. И. Высомолек. соед., 1962, т. 4, № 7, с. 1058.
8. Kamachi M., Liaw D. J., Nosakura Sh. Polymer J., 1979, v. 11, № 12, p. 921.
9. Соколова Т. А. Ж. прикл. химии, 1955, т. 28, № 10, с. 1142.
10. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976, с. 531.

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

Поступила в редакцию
19.VIII.1982

Научно-исследовательский институт
мономеров для синтетического
каучука

УДК 541(127+64)

КИНЕТИКА ЦИКЛИЧЕСКОЙ ДИМЕРИЗАЦИИ ИЗОЦИАНАТОВ

*Бахитов М. И., Емельянова Н. К., Тихонова А. И.,
Давлетбаев И. Г.*

Ранее нами было показано, что *трис-(диэтиламидо)фосфит* (ТДФ) катализирует реакцию циклополимеризации дизоцианатов с образованием разнозвездных олигомеров и полимеров, содержащих изоциануратные и уретидинионные циклы [1].

В настоящей работе на примере ТДФ изучена катализическая активность полных амидов фосфористой кислоты в реакции циклической димеризации фенилизоцианата (ФИЦ) и *n*-бутилизоцианата (БИ).

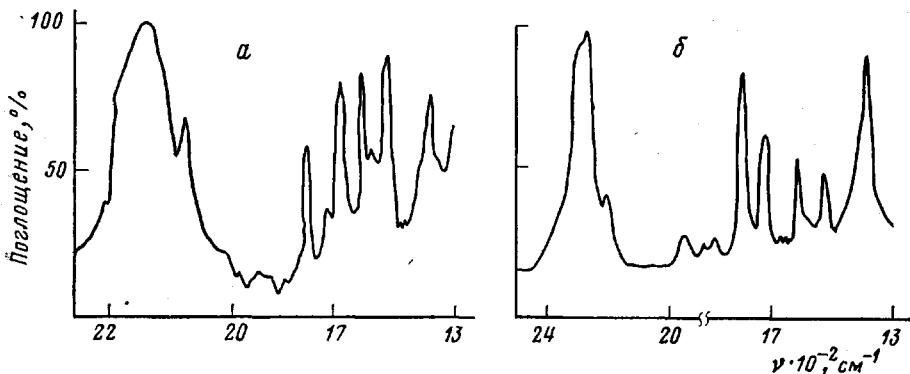


Рис. 1. ИК-спектры раствора ФИЦ, содержащего 1 вес. % ТДФ, выдержанного при 80° (a) и 50° (b) (5%-ный раствор в хлорбензоле, $l=0,26$ мм).

Исследования, проведенные на модельных реакциях, показали, что ТДФ в зависимости от условий реакции вызывает не только циклическую димеризацию изоцианатов, но и превращение последних в соответствующие карбодиимииды. В ИК-спектрах реакционной смеси на основе ФИЦ (рис. 1) проявляются интенсивные полосы поглощения в области 1780