

ные характеристики которого соответствуют характеристикам продуктов первой стадии. В этом можно убедиться, сопоставив данные табл. 1. Очевидно, подбором соотношения мономер : ТИБА на второй стадии процесса можно получить требуемые значения скоростей полимеризации и характеристики суммарного полимера.

Еще одной особенностью хромовых систем, позволяющей регулировать свойства конечного продукта, является возможность получения смесей различных полимеров. С этой целью по завершении полимеризации бутадиена вместе с ТИБА вводили пиперилен. Точно таким же образом можно первоначально проводить полимеризацию пиперилена, а на второй стадии добавлять бутадиен. Кинетические данные для этих процессов представлены на рис. 3, а в табл. 1 приведены характеристики смешанных продуктов.

Полученные результаты позволяют прийти к выводу, что для хромовой катализитической системы, как и для никелевой [2], полимеризационно-способные центры не гибнут в ходе процесса, а падение их активности можно компенсировать добавкой АОС.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bozik J. E., Vogel R. F., Kissin Y. V., Beach D. L. J. Appl. Polymer Sci., 1984, v. 29, № 11, p. 3491.
2. Аксенов В. И., Антонова Н. Г., Золотарев В. Л., Зaborистов В. Н., Мураев В. Б., Шашкина Е. Ф., Праведников А. Н. Промышленность СК. М.: ЦНИИЭнефтехим, 1983, № 6, с. 5.
3. Гавриленко И. Ф., Соколова В. Л., Стефановская Н. Н., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 5, с. 1096.
4. Chien J. C. W. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1979, v. 17, № 8, p. 2555.
5. Гавриленко И. Ф., Лазутский А. М., Стефановская Н. Н., Тинякова Е. И., Чирковича В. Ф., Долгоплоск Б. А. Докл. АН СССР, 1979, т. 249, № 5, с. 1121.
6. Долгоплоск Б. А., Тинякова Е. И. Металлоорганический катализ в процессах полимеризации. М.: Наука, 1982, с. 172.
7. Хенрици-Оливэ Г., Оливэ С. Координация и катализ. М.: Мир, 1980, с. 197.

Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова

Ефремовский завод синтетического каучука им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
2.XII.1985

УДК 541.64:547.315

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МОНОМЕРНЫХ ЗВЕНЬЕВ В СОПОЛИМЕРАХ БУТАДИЕНА С ИЗОПРЕНОМ, ПОЛУЧЕННЫХ В ПРИСУТСТВИИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Эскина М. В., Ловчиков В. А., Хачатуров А. С.,
Чурляева Л. А., Шибаева А. Н., Скуратов К. Д., Лобач М. И.,
Кормер В. А.

В предлагаемой работе были проанализированы спектры ЯМР ^{13}C сополимеров бутадиена и изопрена, полученных под влиянием катализитических систем [1] на основе спиртового сольвата хлорида неодима (1) и на основе карбоксилата неодима (2). Катализаторы на основе соединений f -элементов обладают способностью при сополимеризации бутадиена с изопреном формировать макромолекулы, содержащие в основном *цис*-1,4-звенья [2].

Доля 3,4-звеньев изопрена составляла 1–3%. Конверсия 20%. Спект-

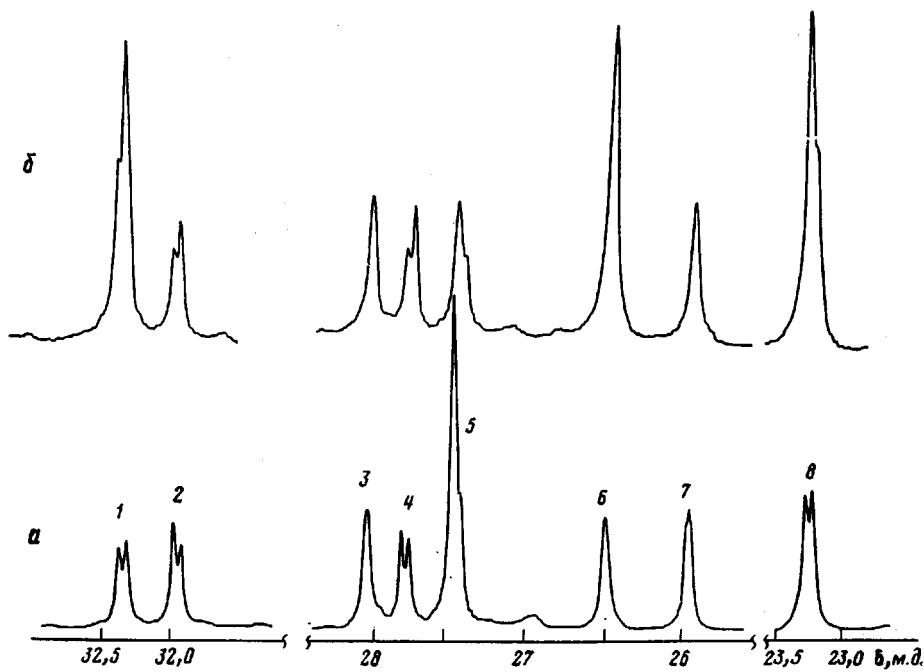


Рис. 1

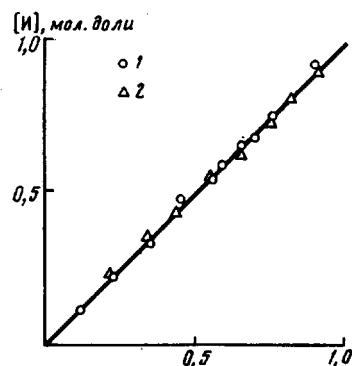


Рис. 2

Рис. 1. Алифатическая область спектра сополимера с содержанием изопрена 48 (а) и 69 мол. % (б). Пояснения в тексте

Рис. 2. Зависимость состава сополимера от исходного соотношения мономеров: 1 – хлоридный катализатор; 2 – карбоксилатный катализатор

ры снимали на спектрометре «Bruker HX-270» с рабочей частотой для ^{13}C 67,88 МГц в импульсном режиме с полным подавлением спин-спинового взаимодействия углерод – протон. Для улучшения разрешения использовали разбавленные (до 3–5 вес. %) растворы полимеров в дейтерохлорформе. Задержка между импульсами длительностью 12 мкс ($\sim 60^\circ$) составляла 6 с, число накоплений $\sim 10^4$.

Алифатическая область спектра ЯМР ^{13}C сополимера бутадиена с изопреном приведена на рис. 1. Положения линий в спектре совпадают с положением сигналов диадных сочетаний звеньев [2, 3].

Нами впервые обнаружено расщепление сигналов 1, 2, 4, 5 и 8 (рис. 1), составляющее 0,04–0,05 м. д. Компоненты сигнала 8, углеродов метильных групп изопрена, очевидно, обусловлены влиянием природы соседнего звена. Компоненты резонансов 1, 2, 4, 5 метиленовых углеродов бутадиена и изопрена отнесены к различным триадным последовательностям звеньев сомономеров (табл. 1). Правильность такого отнесения подтверждается соответствующим изменением интенсивностей сигналов при варьировании состава сополимеров (рис. 1).

Таблица 1

Отнесение сигналов алифатической области спектра ЯМР ^{13}C сополимеров бутадиена и изопрена

δ , м. д.	Последовательность звеньев	δ , м. д.	Последовательность звеньев
32,35		27,79	
32,30		27,49	
31,98			
31,94		27,45	
28,07		26,48	
27,84		25,94	

Примечание. Звездочкой обозначен резонирующий углерод.

Таблица 2

Распределение мономерных звеньев в сополимерах бутадиена и изопрена на основании данных спектроскопии ЯМР ^{13}C и ^1H

Катализическая система	Мольная доля изопрена					Мольные доли диад, определенные по спектрам ЯМР ^{13}C **						
	в исходной мономерной смеси	в сополимере				^{13}C * среднее по триадам	[ИИ]	(ИИ)	[ББ]	(ББ)	[ИБ] + [БИ]	[ИБ] + [БИ]
		^1H	^{13}C	олефиновая область	алифатическая область							
1	0,70	0,68	0,67	0,69	0,65	0,48	0,49	0,1	0,09	0,42	0,42	
1	0,59	0,59	0,58	0,60	0,58	0,36	0,36	0,17	0,16	0,47	0,48	
1	0,45	0,47	0,47	0,48	0,50	0,23	0,23	0,29	0,27	0,48	0,50	
2	0,65	—	0,56	0,59	0,56	0,35	0,35	0,19	0,17	0,46	0,48	
2	0,56	0,56	0,54	0,57	0,55	0,33	0,32	0,21	0,19	0,46	0,49	
2	0,44	0,44	0,46	0,48	0,48	0,23	0,23	0,27	0,30	0,50	0,47	

* Вычислено по формуле (1).

** Значения [ИИ], [ББ], [ИБ+БИ] получены по формуле (2). Значения в скобках рассчитаны из состава сополимера в предположении бернульиевской статистики роста цепи по формулам (3). Относительная погрешность определения площадей сигналов не превышает 3%.

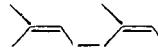
Соответствие сигналов спектра диадным сочетаниям звеньев позволяет определить состав сополимеров по формуле

$$\frac{[I]}{[B]} = \frac{S_1 + S_2 + S_3 + S_6}{S_4 + S_5 + S_7}, \quad (1)$$

где S_i — удельные площади соответствующих сигналов (табл. 1); [И] и [Б] — мольные доли звеньев изопрена и бутадиена.

Состав сополимера в предположении случайного распределения звеньев можно определить, пользуясь отнесением резонансов триадных последовательностей (табл. 1). Его дает отношение площадей компонент сигналов 1, 2 и 4 (табл. 2). Разделение линий указанных сигналов проводили по методу, предложенному в работе [4].

В табл. 2 приведены средние по этим трем сигналам величины мольной доли изопрена для каждого образца; эти значения хорошо согласуются с данными о составе, полученными по олефиновым сигналам спектров ^1H и ^{13}C , а также с вычисленными по сигналам алифатической области по формуле (1).

Диадное распределение звеньев в исследованных образцах рассчитано следующим способом. Обозначим доли соответствующих диад [ИИ] — доля диад , [ИБ]+[БИ] — доля диад  , [ББ] — доля диад .

Они связаны с удельными площадями сигналов спектра соотношениями

$$\begin{aligned} [\text{ИИ}] &= S_1 + S_6 \\ [\text{ИБ}] + [\text{БИ}] &= S_2 + S_3 + S_4 + S_5 \\ [\text{ББ}] &= S_9 \end{aligned} \quad (2)$$

В предположении бернуллиевской статистики роста цепи сополимера [5] доли диад можно определить из данных по составу

$$\begin{aligned} ([\text{ИИ}]) &= [\text{И}]^2 \\ ([\text{ИБ}] + [\text{БИ}]) &= 2[\text{Б}][\text{И}] \\ ([\text{ББ}]) &= [\text{Б}]^2 \end{aligned} \quad (3)$$

Рассчитанные величины хорошо совпадают с полученными по формулам (2) (табл. 2).

Состав сополимера и состав исходной мономерной смеси совпадают в пределах погрешности эксперимента (рис. 2). Результаты свидетельствуют о том, что в рассмотренном случае строение концевого звена макромолекулы не влияет на вероятность присоединения того или другого мономера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Shen Z., Ouang J., Wang F., Hu Z., Yu F., Qian B. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1980, v. 18, № 12, p. 3345.
2. Lobach M. I., Poletayeva I. A., Khachaturov A. S., Druz N. N., Kormer V. A. Polymer, 1977, v. 18, № 11, p. 1196.
3. Xie D., Xiao Y. Gaofenxi Tongxun, 1982, № 3, p. 202.
4. Полянский В. И. В кн.: Исследование строения макромолекул методом ЯМР высокого разрешения/Под ред. Соколова С. В. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1983, с. 71.
5. Бови Ф. А. ЯМР высокого разрешения макромолекул. М.: Химия, 1977, с. 167.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
28.I.1986

УДК 541.64:536.7:539.3

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ
ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫХ
ПОЛИМЕРОВ В НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ**
Головин В. А., Лотменцев Ю. М., Крюков В. Н.

В последние годы выполнено большое количество работ по построению и изучению диаграмм фазового состояния пластифицированных полимеров. Эти диаграммы являются основой для выбора предельно допустимых содержаний пластификатора в полимерных материалах, сохраняю-