

кремния, в присутствии оксидов металлов переменной валентности аллоксисилановых и силазановых олигомеров.

Следует отметить, что в присутствии тухуглерода прочность связи резины с непропитанной капроновой тканью весьма низка (0,5–0,7 кН/м), при добавлении модификаторов эта величина не меняется.

Таким образом, уменьшение поверхностного напряжения резиновых смесей путем использования диоксида кремния, аллоксисилана и оксида металла переменной валентности позволяет повысить адгезионное взаимодействие резиновой смеси с волокном.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вакула В. Л., Притыкин Л. М. Физическая химия адгезии полимеров. М., 1984. 222 с.
2. Шварц А. Г., Евстратов В. Ф., Сапронов В. А. // Химическая модификация резин. Т. 23. М., 1985. С. 3.
3. Русанов А. И., Оверукская Н. А., Акопян Л. А. // Коллоид. журн. 1981. Т. 43. № 4. С. 685.
4. Zisman W. A., Fox H. W. // J. Colloid Sci. 1953. № 7. Р. 428.
5. Рахман М. З., Малкина Л. Б., Аврущенко Б. Х., Кажукова Л. Я. Каучук и резина. 1977. № 4. С. 36.
6. Рахман М. З., Труфанова Н. Д., Вакорина М. В., Чудова В. Ф. // Производство шин, РТИ и АТИ. 1983. № 3. С. 8.
7. Рахман М. З., Малкина Л. Б., Вакорина М. В., Елешенкова Т. И. А. с. 979400 СССР // Б. И. 1982. № 46.
8. Рахман М. З., Малкина Л. Б., Вакорина М. В., Ерченков А. И., Елешенкова Т. И., Гринблат М. П. А. с. 975443 СССР // Б. И. 1982. № 43.
9. Рахман М. З., Малкина Л. Б., Вакорина М. В., Елешенкова Т. И. А. с. 1062223 СССР // Б. И. 1983. № 47.
10. Шершнев В. А., Потапов Е. Э., Сахарова Е. В., Корнеев В. А., Шварц А. Г. А. с. 1067008 СССР // Б. И. 1984. № 2.

Ленинградский филиал
Научно-исследовательского
института резиновой
промышленности

Поступила в редакцию
11.II.1987

УДК 541(49+64)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ КАРБОНИЛХЛОРИДА РОДИЯ (I) С ПОЛИМЕРАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ ОЛЕФИНОВЫЕ ГРУППЫ

Мирзоева Е. Ш., Бронштейн Л. М., Валецкий П. М.,
Виноградова С. В., Яновская И. М., Ядрицева Т. С.,
Коршак В. В.

Исследование соединений родия в качестве эффективных катализаторов в важнейших реакциях органического синтеза [1] стимулировало интенсивное развитие исследований полимерных комплексов родия [2].

Нам представлялось целесообразным получить комплексы родия, иммобилизованные на полимерной матрице, содержащей способные к комплексообразованию олефиновые группы [3].

В настоящей работе представлены результаты исследования процесса иммобилизации комплексов карбонилхлорида родия(I) на таких полимерах, содержащих олефиновые группы, как полибутадиен (ПБ) ($M=2,5 \cdot 10^5$) и полистирол-бутадиеновый блок-сополимер (промышленная марка ДСТ-30), содержащий 70 вес.% олигобутадиена и 30 вес.% олигостирола ($M=1,0 \cdot 10^5$).

Карбонилхлорид родия (KХР) получали пропусканием окиси углерода над силикагелем, пропитанным водным раствором $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при 100° в течение 48 ч [4].

Реакцию комплексообразования проводили в растворе. В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капилляром для ввода аргона помещали 0,0043 моля полимера и бензол. Раствор полимера в течение 30 мин продували аргоном и добавляли определенное количество KХР. Реакцию проводили при 25 и 70° . По окончании реакции полимер осаждали смесью ацетон : метанол = $= 2 : 1$ (об.%). Выпавший осадок промывали осадительной смесью и экстрагировали этанолом в аппарате Сокслета 24 ч для удаления KХР, затем сушили при 50° в вакуум-шкафу.

Состав и структуру полимерных комплексов исследовали методами ИК-спектроскопии и рентген-флуоресцентного анализа. ИК-спектры снимали на спектрофотометре «SPECORD», диапазон $4000 - 200 \text{ см}^{-1}$, образцы в виде пленок отливали из раствора в хлороформе на пластины КРС. Элементный анализ проводили рентген-флуоресцентным методом на РФ-спектрометре «VPA-2», трубка с W анодом, кристаллизатор LiF (002), счетчик сцинтилляционный.

В работе исследовано влияние условий комплексообразования (температуры, концентрации, продолжительности реакции, соотношения исходных реагентов) на состав образующихся продуктов. Из табл. 1 видно, что

Таблица 1

Состав родийсодержащих полимеров, полученных при различных условиях комплексообразования
(Мольное соотношение ПБ : KХР = $1 : 0,142$; температура реакции 70°)

Образец, №	Время реакции, ч	Содержание полимера в растворе, г/дл	Содержание в полимере *, вес. %		Мольное соотношение Rh : Cl в комплексе	Степень комплексообразования **, %
			Rh	Cl		
1	0,25	1	3,84	1,87	1 : 0,71	2,22
2	0,50	1	4,66	1,56	1 : 1,03	2,74
3	1,00	1	7,62	3,20	1 : 0,95	4,72
4	1,50	1	8,17	2,62	1 : 1,08	5,11
5	2,00	1	11,45	3,85	1 : 0,99	7,38
6	3,00	1	11,10	3,78	1 : 0,98	7,37
7	4,50	1	11,11	3,80	1 : 0,98	7,37
8 ***	12,00	1	11,05	3,67	1 : 0,98	7,37
9	2,00	2	11,58	4,65	1 : 0,86	7,73
10	2,00	4	12,33	5,09	1 : 0,94	8,35

* По данным элементного анализа.

** Здесь и в табл. 2 определяли как отношение числа двойных связей, участвующих в комплексообразовании, к общему числу двойных связей, содержащихся в полимере, умноженное на 100%.

*** Температура реакции 25° .

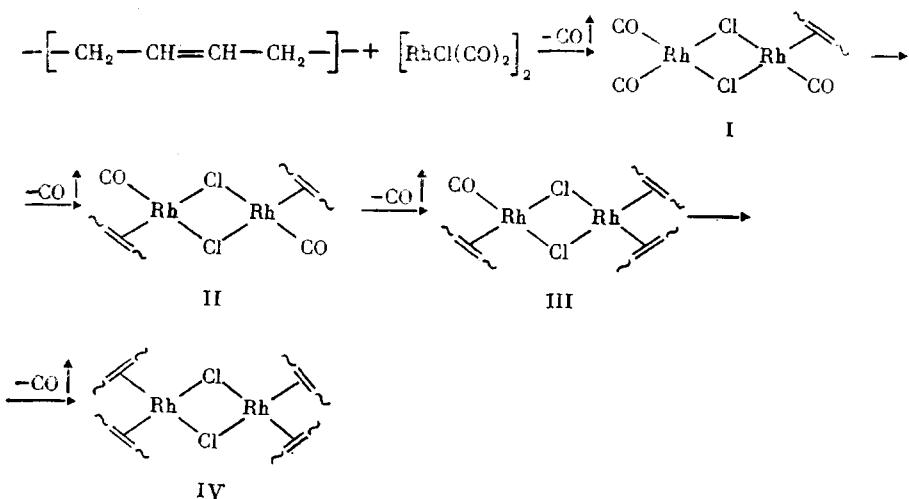
реакция комплексообразования при комнатной температуре идет в 6 раз медленнее, чем аналогичная реакция при 70° (в обоих случаях были получены полимеры с одинаковым содержанием родия и хлора) (табл. 1, образцы 5 и 8).

По данным элементного анализа показано, что процесс комплексообразования при 70° практически завершается за 2 ч, и в дальнейшем состав родийсодержащего полимера почти не меняется (табл. 1, образцы 1–7).

Мало зависит состав полимерного комплекса и от концентрации реакционного раствора (табл. 1, образцы 5, 9, 10).

При исследовании влияния соотношения исходных реагентов на состав полимерного родиевого комплекса установлено, что с ростом мольной доли KХР в исходной смеси увеличивается соответственно содержание родия и хлора в полимере: степень комплексообразования возрастает, а мольное соотношение родия и хлора в комплексе остается практически неизменным, т. е. на один атом родия приходится один атом хлора (табл. 2).

Вероятно, при комплексообразовании происходит постадийное замещение карбонильных лигандов в КХР по схеме



Образование в результате реакции легколетучей окиси углерода и проведение реакции в токе аргона позволяет сдвинуть равновесие в сторону образования конечных продуктов и получить полимеры со значительным содержанием родия (до 24 вес. %).

Для исследования строения полимерных комплексов были проведены спектральные исследования в области характеристических частот валент-

Таблица 2

Состав родийсодержащих полимеров при различных соотношениях реагентов
(Концентрация полимера в реакционной смеси 1 г/дл,
время реакции 2 ч, 70°)

Мольное соотношение ПБ : КХР в исходной смеси	Содержание в полимере, вес. %		Мольное соотношение Rh : Cl в комплексе	Степень комплексообразования, %
	Rh	Cl		
1 : 0,085	2,40	0,72	1 : 1,01	1,02
1 : 0,142	11,15	3,85	1 : 0,99	7,38
1 : 0,159	13,28	6,03	1 : 0,91	9,16
1 : 0,167	15,43	6,12	1 : 0,85	10,85
1 : 0,183	23,95	7,74	1 : 1,07	21,01

ных колебаний карбонильных групп ($2200-1800 \text{ см}^{-1}$) родийсодержащих полимеров.

ИК-спектр исходного КХР содержит две интенсивные полосы с максимумами 2088 и 2035 см^{-1} , а также полосу средней интенсивности с максимумом 2106 см^{-1} [5]. ИК-спектр полимерного образца, выделенного через 1 ч из реакционного раствора, содержит полосу поглощения при 2008 см^{-1} , относящуюся к несимметричным колебаниям группы CO, которые возникают в результате замещения одной из карбонильных групп у атома родия на олефиновую группу полимера и образования дизамещенного карбонилхлоридного комплекса II, а также полосу поглощения малой интенсивности при 2088 см^{-1} , являющуюся результатом наложения частот цис-дикарбонильных группировок $\text{Rh}(\text{CO})_2$, имеющихся и в составе исходного димерного КХР (ср. 2088 см^{-1}) и образующегося на первой стадии реакции монозамещенного комплекса родия I (схема).

В ИК-спектре образца, полученного по окончании процесса комплексо-

образования, имеется только одна полоса поглощения при 2008 см^{-1} , характеризующая колебания карбонильных групп и свидетельствующая о наличии в полимере только комплексов диенового типа II [5]. Существование структур триенового (с одной группой CO) типа в полимерном комплексе III (схема) маловероятно, поскольку не находит отражения в ИК-спектрах образца. Полного замещения всех карбонильных групп в КХР IV (схема), видимо, не происходит, так как при образовании тетраеновых комплексов полибутадиена с RhCl_3 в аналогичных условиях наблюдается гелеобразование уже в реакционном растворе [3], тогда как реакционные растворы с КХР достаточно устойчивы.

Растворимость родийсодержащих полимеров в реакционных растворах обеспечивается тем, что часть координационных мест в комплексе занята молекулами растворителя. После осаждения и удаления растворителя все координационные места в комплексе родия занимают фрагменты полимерной молекулы, что приводит к образованию полимерной сетки, частота которой определяется степенью комплексообразования.

В случае ДСТ-30 комплексообразование идет только в полибутадиеновой фазе, поскольку ПС в этих условиях не вступает в реакцию, при этом все закономерности комплексообразования, обнаруженные при изучении реакции с ПБ, полностью воспроизводятся для ДСТ-30.

Таким образом, в результате проведенных исследований получен ряд родийсодержащих полимеров с различными степенями комплексообразования и установлена структура комплексов КХР с полимерными лигандами в составе координационной сферы.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Capka M., Svoboda P., Cerny M., Hetfelize J.* // Tetrahedron Letters. 1971. V. 50. P. 4787.
2. Губин С. П., Валецкий П. М., Ким В. А., Виноградова С. В. А. с. 919330 СССР // Б. И. 1982. № 43. С. 285.
3. Мирзоева Е. Ш., Козырева Н. М., Валецкий П. М., Бронштейн Л. М., Коршак В. В. М., 1986. 7 с. — Деп. в ВИНИТИ 24.10.85, № 741485.
4. Winkhans G., Singer A. // Chem. Ber. 1966. V. 99. P. 3539.
5. Варшавский Ю. С., Бузина Н. А., Киселева Н. В., Черкасова Т. Г. // Координац. химия. 1983. Т. 9. № 1. С. 112.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова АН СССР

Поступила в редакцию
16.II.1987

УДК 541.64:539.199

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ФЛУКТУАЦИЙ РАДИУСА ИНЕРЦИИ МАКРОМОЛЕКУЛЫ В ОБЛАСТИ ПЕРЕХОДА ГЛОБУЛА — КЛУБОК

Кузнецов Д. В., Бирштейн Т. М., Гросберг А. Ю.

Предмет настоящей работы — вычисление флуктуаций радиуса инерции цепной макромолекулы в плохом и θ -растворителе, т. е. в состоянии глобулы и в области перехода глобула — клубок. Известно, что глобула отличается от клубка в первую очередь именно характером флуктуационного режима: в хорошо оформленном глобулярном состоянии флуктуации имеют локальный характер и происходят в разных участках глобулы независимо, поскольку радиус корреляции заметно меньше размера глобулы; напротив, в клубке радиус корреляции порядка размеров и флу-