

Полученные данные показали, что ПЭ менее проницаем для молекул D<sub>2</sub>O, чем для молекул H<sub>2</sub>O. При этом суммарный изотопный эффект диффузии, складывающийся из массового и магнитного изотопных эффектов, заметно влияет на проницаемость исследованных полимерных пленок.

Однако разделить суммарный эффект на два (массовый и магнитный изотопный) в выполнении эксперимента не представляется возможным.

Точно оценить влияние именно магнитного изотопного эффекта на диффузионную проницаемость можно при исследовании полимеров, содержащих вместо атомов водорода атомыдейтерия, так как в этом случае влияние массового изотопного эффекта диффузии исключено.

Поэтому исследовали пленки издейтерополиэтилена с содержаниемдейтерия 99% и ПЭ с различной степенью кристалличности *K* с тем, чтобы учесть влияние этого фактора. В связи с тем, что издейтерополиэтилена нам удалось изготовить пленки толщиной только 100 мкм, использовали пленки этой толщины.

Сравнение проницаемости ПЭ идейтерополиэтиленовых пленок с одинаковой кристалличностью свидетельствует об очень заметном влиянии магнитного изотопного эффекта на диффузионную проницаемость (таблица). Отношения величин объемных потоков (0,611/0,234=2,61) и магнитных моментов ядер ( $\mu_H/\mu_D=2,78/0,86=3,23$ ) близки.

Схема экспериментальной кюветы: 1 – кювета, 2 – пленка, 3 – уплотнение из резины на основе фторкаучука, 4 – крышка

Схема экспериментальной кюветы: 1 – кювета, 2 – пленка, 3 – уплотнение из резины на основе фторкаучука, 4 – крышка

- ЛИТЕРАТУРА
1. Финкель Э. Э. // Журн. физ. химии. 1957. Т. 31. № 5. С. 1650.
  2. Маркин В. С. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1974.
  3. Schom A. H. // Phys. Rev. Letters. 1956. № 1. Р. 138.
  4. Бучаченко А. Л., Галимов Э. М., Лешина Т. В., Молин Ю. Н., Сагдеев Р. З. Диплом № 300 на открытие «Закономерность радикальных химических реакций» // Б. И. 1985. № 46.

Поступила в редакцию  
12.II.1988

УДК 541.64:543

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛХЛОРСИЛАНОВ МЕТОДОМ ЯМР

Лаврухин Б. Д., Чернявская Н. А., Стрелкова Т. В.,  
Жданов А. А.

При изучении радикальной полимеризации винилоргано(алкокси)силанов показано, что развитие цепи полимера обусловлено конкурирующими реакциями – присоединения к двойной связи винилорганосилана и передачей цепи за счет отрыва атома водорода от  $-\text{OC}\text{H}_2\text{R}$  или  $-\text{OC}\text{H}\text{R}-$

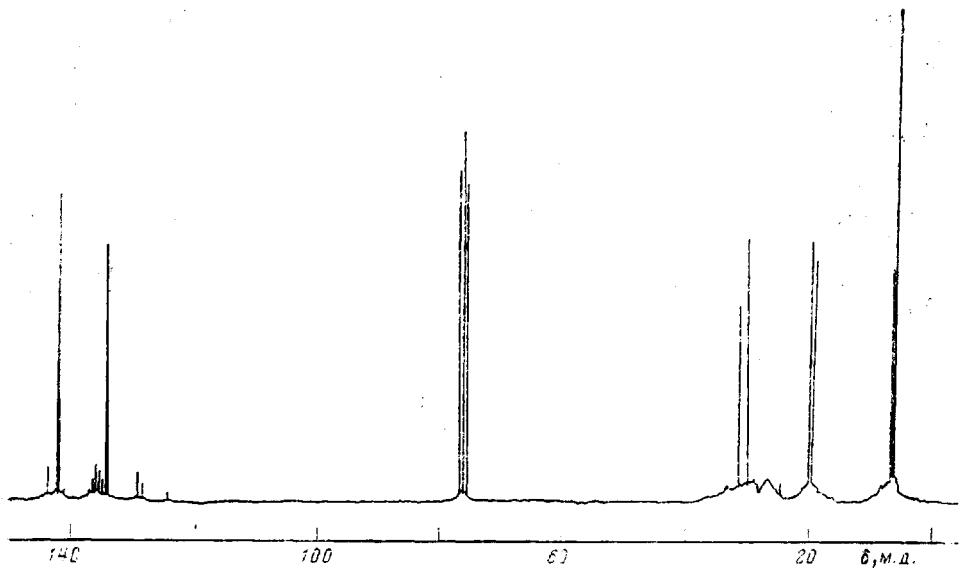


Рис. 1. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ -{ $^1\text{H}$ } ПМВДХС (полимер не доведен до постоянного веса). Число накоплений 2819

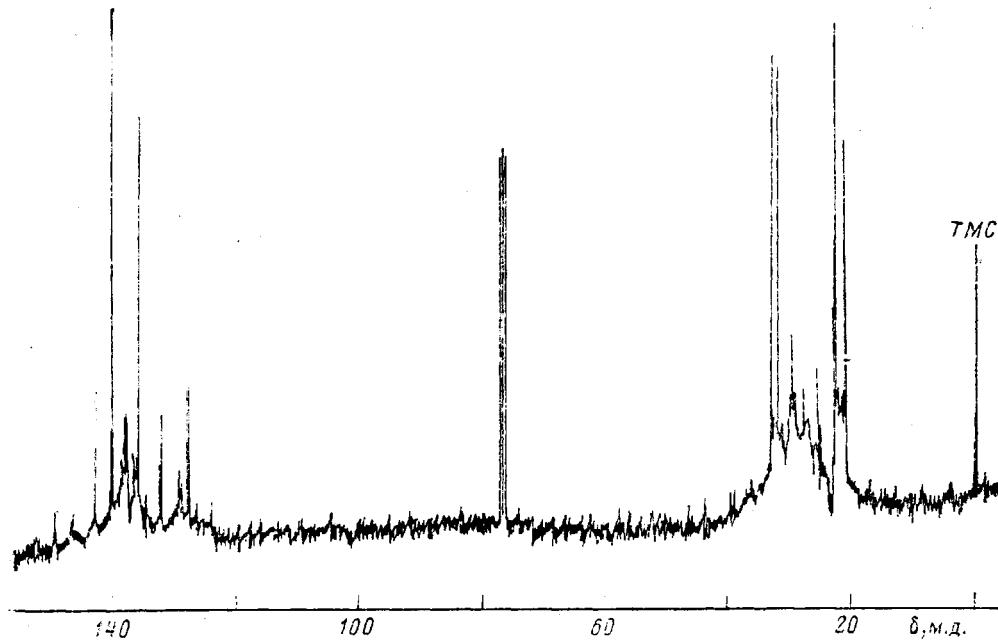


Рис. 2. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ -{ $^1\text{H}$ } ПВТХС. Число накоплений 1700

групп, причем передача цепи является очень эффективным процессом [1]. Ею вызвано появление кремния в основной цепи полимера, а следовательно, и существенная неоднородность структуры полимера. Различия в строении полиметилвинилид(алкокси)силанов связаны в основном с различием в скорости отрыва водорода от  $\alpha$ -углеродного атома алкооксигрупп нормального и изо-строения [2].

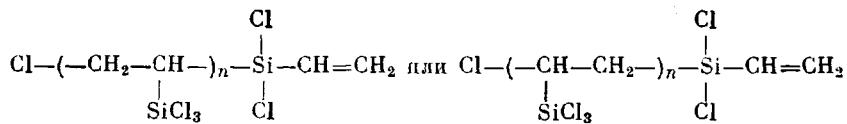
Представляло интерес выяснить, имеют ли такое же значение реакции передачи цепи при радикальной полимеризации винилоргансиланов с другими функциональными группами, в частности атомами Cl.

Принимая во внимание сложный характер полимеризации винилсиланов, показанных на примере винилалкооксилиров [2], и эффективность исследования структуры таких полимеров методом ЯМР, мы изучили строение продуктов радикальной полимеризации метилвенилдихлорсилана (**МВДХС**) и винилтрихлорсилана (**ВТХС**) этим методом с целью выяснения особенностей их полимеризации.

Полиметилвенилдихлорсилан (**ПМВДХС**) и поливинилтрихлорсилан (**ПВТХС**) получали радикальной полимеризацией в ампулах МВДХС и ВТХС при  $125 \pm 1^\circ$  в присутствии 0,5% перекиси дикумила. Конверсия мономеров составляла 39 и 30%, а ММ соответственно 500–600 и 450–500. Эффективная константа скорости полимеризации МВДХС (для ВТХС не определена) равна  $2,9 \cdot 10^{-3}$  мин $^{-1}$ .

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^1\text{H}$  регистрировали на спектрометре «Брукер WP-200 SY» на частотах 50,32; 39,77 и 200,13 МГц соответственно. Спектры *DEPT* получали по методике работ [3, 4] с многоимпульсными последовательностями, в которых управляющий импульс  $\theta$  для наблюдения  $^{13}\text{CH}$  – 23,5 мкс, для наблюдения  $^{13}\text{CH}_2$  и  $^{13}\text{CH}_3$  с положительными и  $^{13}\text{CH}_2$  с отрицательными интенсивностями – 35 мкс. Для количественного измерения интенсивностей снимали спектры  $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$  с импульсным подавлением, исключающим ядерный эффект Оверхаузера, с длительными задержками 20–25 с. Ширина спектров – 10 000 Гц при количестве точек 8192. Использовали 30–40%-ные растворы в  $\text{CDCl}_3$ . Хим. сдвиги измеряли от сигнала  $\text{CDCl}_3$  (77 м.д.) и тетраметилсилана.

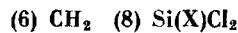
Ранее в работах [5, 6], посвященных радикальной полимеризации винилтрихлорсилана, предположили, что передача цепи на мономер идет с гомолитическим разрывом связи Si–Cl, что приводит к образованию низкомолекулярных олигомеров



В связи с этим прежде всего следовало выяснить, имеется ли отражение данной реакции в продуктах полимеризации. Однозначный ответ дают спектры ЯМР  $^1\text{H}$ : область от 3 до 5 м.д. не содержит сигналов, что свидетельствует об отсутствии групп  $(-\text{CH}_2\text{Cl})$  и  $(\text{CH}-\text{Cl})$  в сколько-нибудь заметной степени. Отсюда следует, что предложенные ранее [6] механизм полимеризации и продукты полимеризации не подтверждаются экспериментально.

В действительности продукты полимеризации МВДХС и ВТХС имеют сложный характер, ЯМР спектры содержат сигналы разнообразных олефиновых и алифатических фрагментов. Спектры  $^{13}\text{C}$  ПМВДХС и ПВТХС приведены на рис. 1 и 2 соответственно. Для отнесения сигналов к  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2$ ,  $-\text{CH}$  и  $-\text{C}-$  использовали спектры, полученные с помощью импульсных последовательностей *DEPT* и *QUAT* (стандартная микрограмма фирмы «Брукер» для наблюдения незамещенных водородом атомов C). На рис. 1 и 2 видно, что на фоне множества распределенных в широких диапазонах хим. сдвигов сигналов выделяются узкие пики индивидуальных соединений, содержание которых составляет 10–15% в ПВТХС и 15–30% в ПМВДХС (в зависимости от степени вакуумирования соответствующих полимеров). Строение этих соединений установлено по спектрам ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{29}\text{Si}$ . Параметры спектров ЯМР данных соединений приведены в табл. 1, 2. Указанными индивидуальными соединениями для ПМВДХС и ПВТХС являются тримеры, содержащие каждый три  $-\text{CH}_2-$ , одну  $-\text{CH}-$  и одну  $\text{C}=\text{CH}_2-$  группы. Такому набору могут

Таблица 1



Химические сдвиги  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$  структуры  $\text{Cl}_2(\text{X})\text{Si}-\overset{\parallel}{\underset{1}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\overset{\mid}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{X})\text{Cl}_2$

(7)

(5)

(4)

(3)

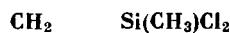
(2)

(1)

(9)

X	$\delta$ ( $^{13}\text{C}$ ), м. д.						$\delta$ ( $^{13}\text{C}$ ) <sub>CH<sub>3</sub></sub> , м. д.	$\delta$ ( $^{29}\text{Si}$ ), м. д.	
	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)		Si(7)	Si(8, 9)
CH <sub>3</sub>	19,70	20,39	30,57	32,79	143,90	132,16	4,94;	4,94;	5,26
Cl	20,12	22,12	33,01	32,17	140,71	135,73	—	—	—

Таблица 2



Химические сдвиги  $^1\text{H}$  структуры  $\text{Cl}_2(\text{CH}_3)\text{Si}-\overset{\parallel}{\underset{1}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\overset{\mid}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$

(4, 4')

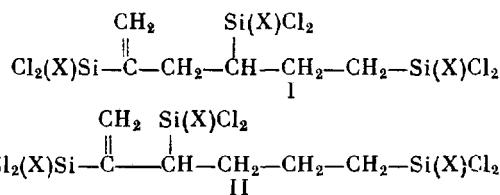
(3)

(2)

(1)

$\delta$ ( $^1\text{H}$ ), м. д.				$\delta$ ( $^1\text{H}$ ) <sub>CH<sub>3</sub></sub> , м. д.
H(1)	H(2)	H(3)	H(4, 4')	
1,3	1,8	1,6	2,35; 2,75	0,77; 0,83; 0,91

отвечать две альтернативные формулы



где X=Cl, CH<sub>3</sub>.

Для выбора между структурами I и II был снят спектр  $^{13}\text{C}$  без развязки от протонов легкой фракции (отгон) ПМВДХС, в котором содержание тримера максимально (50%). Характерным является сигнал  $-\text{CH}_2-$  винилиденовой группы. Он расщеплен на четыре компонента за счет прямого спин-спинового взаимодействия ( $J_{\text{с-с}}=156$  Гц и  $J_{\text{с-н}}=160$  Гц). Каждая из этих компонент является триплетом ( $J_{\text{с-н}}=7$  Гц), что указывает на непосредственное присоединение  $-\text{CH}_2-$  к винилиденовой группе. Таким образом, тримеру в случае ПМВДХС соответствует структура I. Можно предположить, что в случае ПВТХС структура аналогична.

Остальные продукты реакции полимеризации исследуются.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Лаврухин Б. Д., Чернявская Н. А., Стрелкова Т. В., Жданов А. А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 272.
- Лаврухин Б. Д., Стрелкова Т. В., Чернявская Н. А., Жданов А. А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 2. С. 272.
- Morris G. A., Freeman R. J. // J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. № 3. P. 760.
- Pegg D. T., Bendall M. R., Doddrell P. M. // J. Magn. Res. 1981. V. 44. № 2. P. 238.
- Wagner G. N., Bailey D. Z., Pins A. N., Dunham M. Z., McIntire D. B. // Industr. and Engng Chem. 1953. V. 45. № 2. P. 367.
- Андианов К. А., Андронов Ю. И. // Докл. АН СССР. 1967. Т. 175. № 2. С. 345.

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

Поступила в редакцию  
18.II.1988