

3. Чайноват А. // Успехи физ. наук. 1961. Т. 75. № 1. С. 169.
4. Борисова М. Э., Рышша В. П. // Изв. вузов. Физика. 1981. Т. 24. № 9. С. 26.
5. Eichhorn // IEEE Trans. Elec. Insul. 1976. V. EI-12. № 1. P. 2.
6. Макельский В. Д., Основич Л. Д. // Изв. вузов. Энергетика. 1977. № 11. С. 26.
7. Сливков И. Н. // Процессы при высоком напряжении в вакууме. М., 1986. С. 14.
8. Shimizu N., Kozaki M., Horii K. // J. Appl. Phys. 1977. V. 48. № 6. P. 2491.
9. Shimizu N., Kosaki M., Horii K. // IEEE Trans. Elec. Insul. 1977. V. EI-12. № 1. P. 40.
10. Shimizu N., Katsukawa H., Miyashi M., Kosaki M., Horii K. // IEEE Trans. Elec. Insul. 1979. V. EI-14. № 5. P. 256.
11. O'Dwyer // Proc. 2nd Intern. Conf. on Conduct and Breakdown in Solid Dielectrics. N. Y. 1986. P. 31.
12. Takada T., Sakai T. // IEEE Trans. Elec. Insul. 1983. V. EI-18. № 6. P. 619.
13. Ламперт М., Марк П. // Инжекционные токи в твердых телах. М., 1973. С. 182.
14. Закревский В. А., Слуцкер А. И. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 6. С. 1201.

Ленинградский политехнический
институт им. М. И. Калинина

Поступила в редакцию
21.IV.1988

УДК 541.64 : 542.952

КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 1,6-ГЕКСАМЕТИЛЕНДИИЗОЦИАНАТА И ЕГО СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ С НЕНАСЫЩЕННЫМИ МОНОМЕРАМИ

Матюшова В. Г., Липатова Т. Э., Липатов Ю. С.

Катионная полимеризация алифатических изоцианатов является совершенно не изученным процессом, имеются лишь патенты [1, 2], в которых описан способ (со)полимеризации гексаметилендиизоцианата (ГМДИ) со стиролом в присутствии SnCl_4 в качестве катализатора [1] и сополимеризация изоциановой кислоты с ММА при 195 К при использовании катализатора дихлорида цинка [2]. В работе [3] отмечено, что полимеризация *n*-бутилизоцианата на катализаторе AlBr_3 не происходит.

Нами впервые проведена катионная полимеризация фенилизоцианата и его сополимеризация со стиролом и ММА [4, 5]; катализатором служил тетрахлорид титана. В этих работах было показано, что в присутствии использованного катализатора (со)полимеризация ароматических изоцианатов проходит преимущественно по связи $\text{C}=\text{O}$ изоцианатной группы с образованием линейного полимера, содержащего фрагменты ацетальной структуры. 2,4-Толуиленидиизоцианат полимеризуется также по связи $\text{C}-\text{O}$; в полимеризации принимает участие одна изоцианатная группа [5].

В настоящей работе впервые исследовали гомополимеризацию ГМДИ и его сополимеризацию с ММА и стиролом в присутствии тетрахлорида титана.

(Со) полимеризацию ГМДИ проводили в растворе в хлороформе в вакууме при концентрации катализатора от 0,12 до 0,055 моль/л при комнатной температуре.

Концентрация мономеров составляла 0,5 моль/л, мольное соотношение ГМДИ : ненасыщенный мономер меняли от 0,2 : 0,8 до 0,8 : 0,2. Константы сополимеризации ненасыщенный мономер (r_1) – ГМДИ (r_2): вычисляли по интегральному уравнению Майо и Льюиса [6].

ГМДИ очищали вакуумной перегонкой, n_D^{20} 1,4532. Хлороформ сушили перед перегонкой 2,4-толуиленидиизоцианатом, затем перегоняли над этим же осушителем, запаивали в ампулы и хранили в темном месте, n_D^{20} 1,4433.

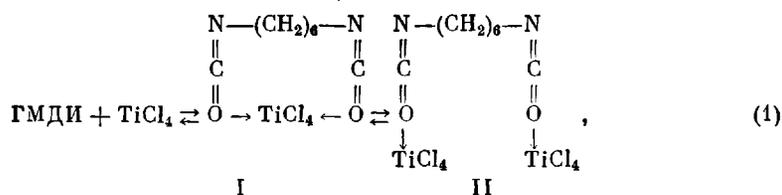
Стирол и ММА очищали по методикам, описанным в работе [7].

Тетрахлорид титана перегоняли в вакууме в ампулы, которые отпаивали от вакуумной гребенки. Затем ампулу с катализатором подсоединяли к высоковакуумной установке и необходимое количество $TiCl_4$ конденсировали в сосуд, помещенный в жидкий азот. Количество конденсированного $TiCl_4$ контролировали весовым методом. Затем сосуд с необходимым количеством $TiCl_4$ размораживали, термостатировали при комнатной температуре, после чего приливали раствор мономера в хлороформе. Ампулу отсоединяли от вакуумной установки, раствор заливали осадителем – абсолютным диэтиловым эфиром. Осадок декантировали, промывали, сушили в вакууме до постоянного веса. Выход полимера определяли весовым методом.

Запись спектров ЯМР проводили на спектрофотометре BS-467 при комнатной температуре; в качестве растворителя использовали дейтерированный хлороформ и хлористый метилен. ИК-спектры записывали на спектрофотометре «Specord IR-75»; полимер запрессовывали в КВг в таблетку. Девиватограммы полимеров получали на девиватографе при нагревании на воздухе в диапазоне 293–870 К. Экспериментальные кривые углового распределения интенсивности рассеянного рентгеновского излучения ПГМДИ, полученного в присутствии $TiCl_4$ и при электрохимическом иницировании полимеризации, сняты на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2,0.

После полимеризации ГМДИ был выделен белый порошок, который не растворяется в обычных органических растворителях и растворим при нагревании в таких полярных растворителях, как ДМСО, N-метилпирролидон, гексаметиленфосфортриамид, серная кислота. Температура плавления продукта лежит в пределах 500–520 К с разложением.

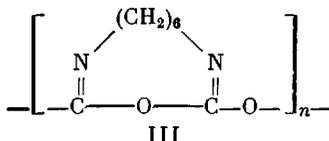
Тетрахлорид титана образует прочные комплексы со многими кислотосодержащими соединениями [8–10]. В связи с этим можно полагать, что $TiCl_4$ образует комплексы с ГМДИ по схеме



что подтверждает изменение цвета раствора ГМДИ в хлороформе при добавлении к нему каталитических количеств $TiCl_4$ от бесцветного до желтого. Комплекс I, вероятно, неактивен в иницировании полимеризации вследствие того, что он насыщен, а центральный ион не может дополнительно координировать молекулу протонодатора, чтобы возник активный центр катионной полимеризации. При возрастании концентрации катализатора становится возможным образование комплекса II. Действительно, на кривой зависимости выхода полимера от логарифма концентрации $TiCl_4$ (рис. 1) наблюдается резкий подъем ее в области концентраций $\sim 0,1$ моль/л. В этой области концентраций мольное соотношение ГМДИ : $TiCl_4$ приблизительно равно 2,5; полимеризация ГМДИ происходит при очень высокой концентрации катализатора. Согласно схеме (1), часть катализатора расходуется «непроизводительно», а другая ее часть обеспечивает реакцию иницирования. Такое явление с комплексообразующим катализатором наблюдали ранее при катионной полимеризации олигоэфиракрилатов [11] и в реакции образования уретанов из олиго-

мерных гликолей и изоцианатов [12]. В области низких концентраций $TiCl_4$ (10^{-3} – 10^{-2} моль/л) содержание активных комплексов очень низко, полимеризация ГМДИ практически не идет, выход полимера не превышает 4–5%.

ИК-спектр ПГМДИ (рис. 2) содержит две полосы поглощения при 1660 и 1610 cm^{-1} . Авторы работ [13, 14], исследовавшие анионную полимеризацию алифатических диизоцианатов, на основании синтезированных ими модельных соединений пришли к выводу о том, что в области 1600 – 1690 cm^{-1} регистрируется связь $C=N$, расположенная в цикле. На основании этих работ полосы поглощения 1660 и 1610 cm^{-1} мы интерпретируем как валентные колебания связей $C=N$. В ИК-спектре ПГМДИ связь $C-N$ характеризуется полосой поглощения при 1230 cm^{-1} ; связь $C-O-C$ — группой полос в области 1000 – 1200 cm^{-1} . В ИК-спектре ПГМДИ отсутствуют характеристические полосы поглощения изоцианатных групп при 2280 cm^{-1} , связь $C=O$ в группе замещенного амида $-N-C=O$ при 1700 cm^{-1} , связь $C-N$ в изоциануратном кольце при 1420 и 1430 cm^{-1} . Исходя из анализа ИК-спектров мы сделали вывод о том, что катионная полимеризация ГМДИ проходит с участием обеих изоцианатных групп с образованием циклического линейного полимера ацетальной структуры, которую схематически можно представить в виде



Интересно отметить, что при анионной полимеризации алифатических диизоцианатов [13, 14] образуются также циклические линейные полимеры и в полимеризации участвуют обе изоцианатные группы, однако она проходит как по связи $C=N$, так и по связи $C=O$ изоцианатной группы. Полученный нами ПГМДИ при электрохимическом способе

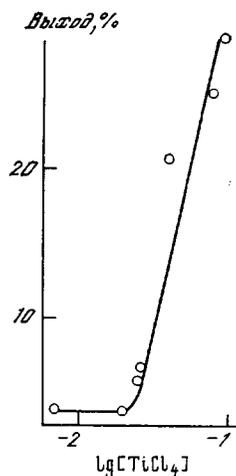


Рис. 1. Зависимость выхода ПГМДИ от концентрации тетрагидрида титана

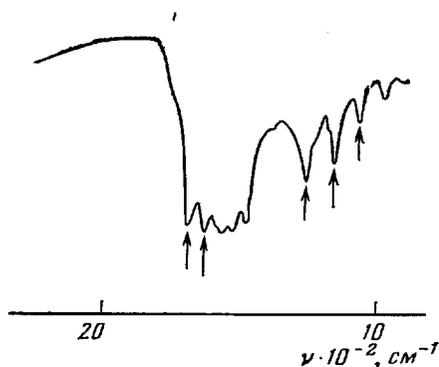


Рис. 2

Рис. 2. ИК-спектры ПГМДИ

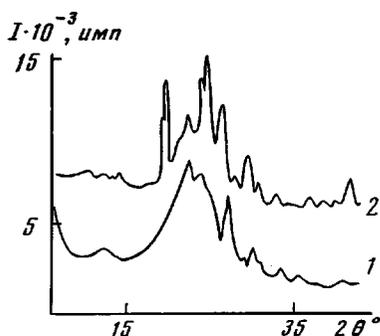


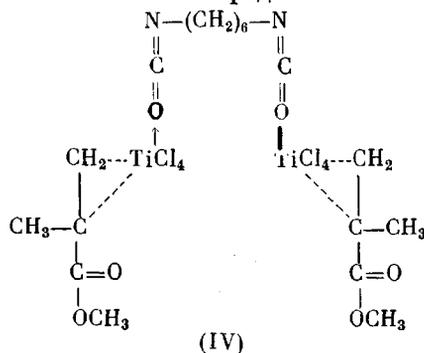
Рис. 3

Рис. 3. Дифрактограммы ПГМДИ, синтезированных при электрохимическом иницировании (1) и в присутствии тетрагидрида титана (2)

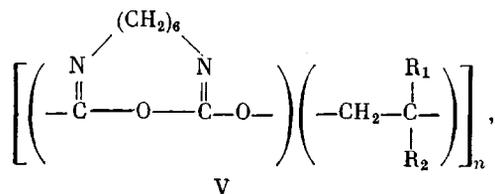
иницирования [7] представлял собой циклический полимер преимущественно ацетальной структуры, содержащей редкие шивки, причем частично полимеризация проходила и по связи C=N изоцианатной группы. Это приводит к появлению в цепи структур замещенного амида. Такое отличие в процессах полимеризации ГМДИ, проведенных при различных способах инициирования, мы объясняем координирующим действием использованного катализатора, тетрахлорида титана, который, будучи сильным комплексообразующим веществом, ориентирует цепи в пространстве, что приводит к формированию однородного по составу полимера.

На рис. 3 приведены кривые рассеяния рентгеновского излучения ПГМДИ, полученного в присутствии $TiCl_4$ (кривая 2) и при электрохимическом способе полимеризации (кривая 1). Вычисленная степень кристалличности ПГМДИ, полученного в присутствии $TiCl_4$, составляет $\sim 40\%$, а синтезированного электрохимически — $\sim 20\%$.

ГМДИ достаточно легко сополимеризуется с ненасыщенными мономерами — ММА и стиролом. Известно, что стирол полимеризуется в присутствии $TiCl_4$, а ММА при воздействии этого катализатора гомополимера не образует. Однако в смеси с ГМДИ оба ненасыщенных мономера образуют сополимеры с выходом 20–30% при концентрации $TiCl_4$ $(3-5) \cdot 10^{-2}$ моль/л. По-видимому, этот эффект связан с возможностью более легкой поляризации связи C=C в ММА ионной парой [ГМДИ] : $[TiCl_4]$, что схематически можно представить в следующем виде:



При сополимеризации ГМДИ с ненасыщенными мономерами при их эквивалентном соотношении в исходном растворе и концентрации $TiCl_4$ $3 \cdot 10^{-2}$ моль/л сополимеры ГМДИ с ненасыщенными мономерами имеют склонность к чередованию мономеров, их строение можно представить в виде



где $R_1 = -OCH_3, -H, R_2 = -O-C(=O)-OCH_3, -\text{C}_6\text{H}_5$.

Значения констант сополимеризации для мономерных пар ГМДИ+стирол и ГМДИ+ММА близки и составляют $r_{1 \text{ стирол}} = 0,40 \pm 0,02$, $r_{2 \text{ ГМДИ}} = 0,66 \pm 0,02$; $r_{1 \text{ ММА}} = 0,61 \pm 0,01$, $r_{2 \text{ ГМДИ}} = 0,76 \pm 0,01$. Эти значения показывают четкое стремление мономеров к чередованию в полимерной цепи.

При сополимеризации ГМДИ с ненасыщенными мономерами последние гомополимеров практически не образуют. Образцы сополимеров

Потеря в весе полимеров и сополимеров ГМДИ при нагревании

Мономер	Способ иницирования	Потеря в весе (%) при T, К				
		478	498	553	613	673
ГМДИ	Электрохимический	6	9	22	40	52
ГМДИ	Катионный	10	15	40	63	72
ГМДИ+ММА	»	8	13	22	66	76
ГМДИ+стирол	»	10	15	40	63	72

экстрагировали хлористым метилом, в котором хорошо растворяются ПС и ПММА, но не растворяется ПГМДИ. После экстракции записывали спектр ЯМР элюента, в котором в обоих случаях присутствует сигнал протонов при 3,4 м. д., характерный для группы CH_2-N . Сигналы протонов ароматического кольца ПС при 6,15 м. д. (образец ГМДИ + стирол), оксиметильных протонов ПММА при 1,2 м. д. (образец сополимера ГМДИ+ММА) отсутствовали. На основании данных ЯМР мы сделали вывод, о том, что в процессе сополимеризации ГМДИ с ММА и стиролом образуется в качестве примеси (1–2%) от веса исходного полимера низкомолекулярная фракция ПГМДИ.

Температуры плавления сополимеров ГМДИ с ненасыщенными мономерами в зависимости от их соотношения составляют от 500 до 530 К. ИК-спектр сополимеров также содержит полосы поглощения $\text{C}=\text{N}$ при 1610 и 1660 см^{-1} ; следовательно, присутствие ненасыщенных мономеров не изменяет механизма полимеризации ГМДИ.

ПГМДИ и сополимеры ГМДИ с ненасыщенными мономерами термически неустойчивы (таблица): их разложение начинается уже в области температур 478 К. При сравнении скорости разложения ПГМДИ, полученного электрохимически, видно, что скорость разложения его несколько ниже, особенно при температурах 478–498 К, что, по-видимому, связано с его более низкой степенью кристалличности и наличием редких шпиков. Начало разложения образцов полимеров, полученных в присутствии TiCl_4 , по данным ДТА, сопровождается небольшим экзотермическим эффектом (область температур 496–553 К), что можно объяснить прохождением процесса деструкции этих материалов, по-видимому, по связям $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, приводящей к образованию сетки. Наиболее интенсивный процесс деструкции характерен для области температур 598–623 К, при которых наблюдается основная потеря веса полимеров. На основании данных таблицы можно заключить, что термостабильность сополимеров ГМДИ с ненасыщенными мономерами определяется в основном наличием в цепи фрагментов ГМДИ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Simionscu C., Socârla J. Пат. 60579 СРР // РЖХим. 1977. № 20. 20С387.
2. Хираси Хидэфуми, Ота Кэн. Пат. 49-17429 Япония // РЖХим. 1975. № 4. 4С305П.
3. Natta G., Di Pietro J., Cambini M. // Makromolek. Chem. 1962. В. 56. S. 200.
4. Матюшова В. Г., Липатова Т. Э., Липатов Ю. С. // Докл. АН УССР. Б. 1987. № 2. С. 49.
5. Матюшова В. Г., Липатова Т. Э., Липатов Ю. С. // Докл. АН УССР. Б. 1987. № 11. С. 44.
6. Алфрей Т., Борер Дж., Марк Г. Сополимеризация. М., 1953. С. 23.
7. Матюшова В. Г., Липатова Т. Э. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 9. С. 657.
8. Корнеев Н. Н., Попов А. Ф., Кренцель Б. А. Комплексные металлорганические катализаторы. Л., 1969. С. 208.
9. Гороценко Я. Г. Химия титана. Киев, 1970. С. 416.
10. Филд Р., Коуе П. Органическая химия титана. М., 1969. С. 216.
11. Липатова Т. Э. Дис. ... д-ра хим. наук. Киев: ИХВС АН УССР, 1968. С. 36.

12. Воронаева Н. Л. Дис. ... канд. хим. наук. Киев: ИХВС АН УССР, 1983. 17 с.
13. Iwakura F., Uno K., Ishikawa K. // J. Polymer Sci. A. 1964. V. 2. № 8. P. 3387.
14. Iwakura F., Uno K., Kobayashi N. // J. Polymer Sci. A-1. 1968. V. 6. № 5. P. 1087.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
22.IV.1988

УДК 541.64:543.422.25

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ О-НИТРОСОЕДИНЕНИЙ. СИНТЕЗ И СПЕКТРЫ ЯМР ^{13}C НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Чичиров А. А., Кузнецов А. В., Клочков В. В., Каргин Ю. М.,
Марченко Г. Н., Гарифзянов Г. Г.

При кинетических и структурно-химических исследованиях НЦ и анализе взаимосвязи химического строения и физико-химических свойств нитратов недостаточно усредненных характеристик, таких, например, как средняя степень замещения. В связи с этим возникает задача установления парциальных степеней замещения у углеродных атомов С-6, С-3, С-2 глюкопиранозного фрагмента и расшифровка мономерного состава нитратов целлюлозы, т. е. определение относительного содержания глюкопиранозных фрагментов с тем или иным характером замещения. Для более глубокого понимания химического строения нитратов целлюлозы требуется информация о порядке чередования замещенных фрагментов в макромолекулярной цепи и о распределении макромолекул определенного строения в образце НЦ (молекулярно-структурное распределение).

В последнее время в дополнение к весьма ограниченным по своим возможностям химическим методам разработан метод спектроскопии ЯМР на ядрах ^{13}C в жидкой фазе, открывающий в рассматриваемой области принципиально новые возможности [1–5].

Исследованные в литературе методом ЯМР ^{13}C образцы нитратов целлюлозы с близкими степенями замещения мало различались по мономерному составу и парциальным степеням замещения, что привело авторов работ [1, 2] к выводу о термодинамическом контроле характера распределения групп $-\text{ONO}_2$. Однако сравнительно узкий исследованный диапазон степеней замещения ($\gamma=1,9-2,8$) и методов синтеза нитратов не позволяет, видимо, перенести этот вывод на процессы О-нитрования многоатомных спиртов вообще.

В настоящей работе на основе данных ЯМР ^{13}C изучены особенности химического строения широкого круга НЦ, синтезированных различными методами.

Для выявления взаимосвязи между степенью замещения, условиями синтеза НЦ (состав нитрующей среды, способ доставки нитрующего агента в зону реакции, направление реакции, продолжительность процесса и др.) и характером распределения нитратных групп в глюкопиранозном фрагменте из массы нитратов, полученных различными методами, были выбраны для детального исследования три группы образцов, средние значения степени замещения γ которых лежат в пределах 0,89–1,19 (группа I); 1,74–1,76 (группа II) и 2,18–2,30 (группа III).

Наиболее типичные спектры ЯМР ^{13}C приведены на рисунке. Результаты определения парциальных степеней замещения $\gamma(i)$ у атомов углерода С-6, С-2, С-3 и содержания мономерных фрагментов, полученные при расшифровке спектров, представлены в табл. 1. Приводятся также величины отношений парциальных степеней замещения $\gamma(6)/\gamma(3)$ и $\gamma(2)/\gamma(3)$. В работе [1] эти отношения предполагались равными отно-