

тельная активность β -изомера при сополимеризации заметно выше, чем α -изомера. Поскольку $r_1 = k_{11}/k_{12}$ и $r_2 = k_{22}/k_{11}$, при неизменных k_{12} и k_{22} , изменения констант сополимеризации могут быть связаны с увеличением k_{11} и k_{21} констант реакции роста при переходе от α -изомера к β -изомеру.

Обнаруженные закономерности ставят вопрос о зависимости констант скорости роста цепи от конформационных факторов. Исходя из особенностей структуры стереоизомеров соединения I (см. стр. 186), можно предположить, что экваториальное расположение винилэтинильной группы в β -изомере создает благоприятную и выгодную ориентацию реакционных центров в реакции роста цепи. В случае α -изомера винилэтинильная группа расположена аксиально и легко экранируется шестичленным кольцом с объемным заместителем, что создает пространственные затруднения в реакциях роста цепи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Назаров И. Н., Райгородская В. Я., Руденко В. А. // Изв. АН СССР. Отд. хим. в., 1949, № 5. С. 504.
2. Курманалиев О. Ш., Тульбаев Ш. С., Шайхутдинов Е. М. // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1978, № 1. С. 53.
3. Вацулик П. // Химия мономеров. Т. 1, 2. М., 1960.
4. Багдасарян Х. С. // Теория радикальной полимеризации: 2-е изд. М., 1966. 300 с.
5. Хэм Д. // Сополимеризация. М., 1971. 616 с.

Карагандинский государственный
университет

Поступила в редакцию
29.05.89

УДК 541.64:543.422.25

© 1990 г. В. П. Иванова, А. С. Хачатуров, А. С. Эстрин

МЕТОД ЯМР В ОПРЕДЕЛЕНИИ ПРИРОДЫ И ЧИСЛА АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗАТОРА ЦИГЛЕРА

Показаны возможность и результаты применения данных многоимпульсного ЯМР для выявления природы и числа активных центров в гетерогенном катализаторе в процессе полимеризации изопрена. Отмечено последовательное увеличение числа центров роста в каталитическом комплексе при введении электронодонора и непредельного соединения.

Активность катализатора Циглера определяется многими факторами, в том числе температурой приготовления комплекса, выбором и соотношением основных компонентов. Количественно активность пропорциональна площади поверхности гетерогенного комплекса и концентрации титана на ней [1].

Для сопоставления активности катализатора различного состава используют несколько способов оценки количества центров роста макромолекул: кинетический [2] и ингибиравания [3], введения в растущую цепь метки, обычно радиоактивной [4–6], вытеснение неполимеризующимся олефином изобутилена из активного центра, включающего связь Ti-изо-C₄H₉ [7]. Данные, полученные указанными методами, имеют значительные погрешности и расхождения между собой – до 100 раз и более. Кроме того, число активных центров может быть связано с временем хранения комплекса (агрегирование частиц) [8] и с продолжительностью полимеризации (фрагментация твердой фазы) [9, 10].

В большинстве случаев определение числа центров роста сопряжено также со специфическими погрешностями, например с загрязнением полимера в результате вторичных реакций используемого агента с макромолекулами.

Ранее было показано [11], что применение многоимпульсного высокочастотного ЯМР спектрометра позволяет выявлять структуру терминальных фрагментов сравнительно низкомолекулярных (до 100 000) макромолекул изопрена.

Прекращение реакции полимеризации с помощью дейтерированного и обычного спирта помогло однозначно зафиксировать место присоединения атома дейтерия (или водорода) дезактиватора, а именно — к третьему атому углерода последнего мономерного звена с образованием конечного 2-метил-1-бутенильного фрагмента. Появление этой группы, соответствующей 4,3-структуре концевого звена, при общем 4,1-строении полимера позво-

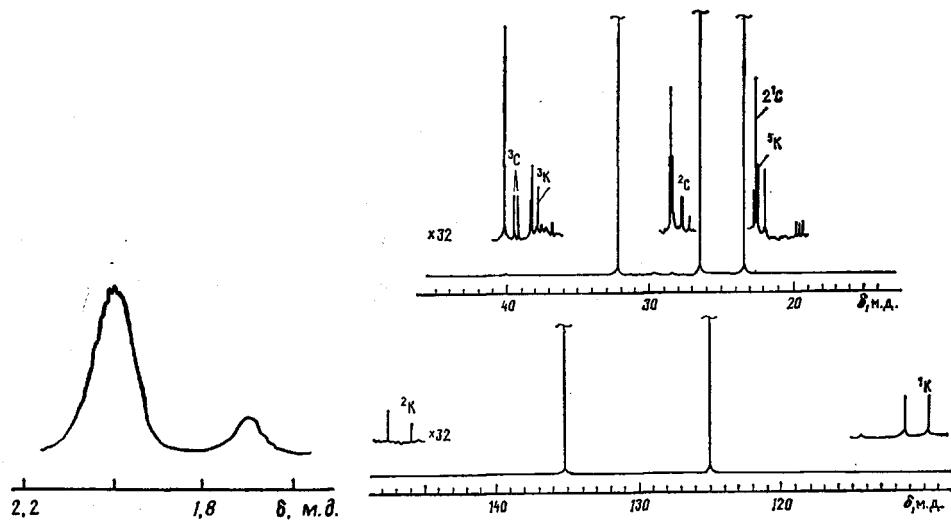


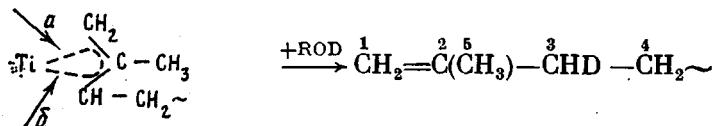
Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Спектр ЯМР ^2H низкомолекулярного полизопрена, выделенного в результате обрыва цепи дейтерированным этанолом

Рис. 2. Положение на спектре ЯМР ^{13}C линий терминальных звеньев макромолекул низкомолекулярного полизопрена ($M_n \sim 8000$), сформированного при -10°C , ^1C , ^{13}C и ^{3}C – углеродные атомы в начальном изобутильном фрагменте макромолекулы $(^1\text{CH}_3)_2-{}^2\text{CH}-{}^3\text{CH}_2-(\text{C}_5\text{H}_8)_n-$ ($\delta = -22,62$; $27,50$ и $27,65$; $39,14$ и $39,44$ м.д. соответственно с учетом *цик*- или *транс*-4,1-конфигурации первого мономерного звена); ^1K , ^{13}K , ^{3}K и ^{6}K – атомы углерода в концевом звене полимера ${}^1\text{CH}_2= {}^2\text{C}({}^6\text{CH}_3)-{}^3\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ $(\text{C}_5\text{H}_8)_n-$

лило сделать вывод о π -аллильной природе активного центра



Номер атома С	1	2	5	4
δ_{C} , м.д.	109,9	145,8	22,41	37,70 (CHH) 37,36 (CHD)

Доминирующее присоединение дейтерия к третьему атому углерода (направление б) видно из спектров ЯМР ^2H (рис. 1), где соотношение интенсивностей линий соответствующих групп $-\text{CHD}$ и $-\text{CH}_2\text{D}$ составляет $\sim 9 : 1$ (δ 2,0 и 1,70 м.д. соответственно).

В полимерах, сформированных при температуре -10° , число 2-метил-1-бутенильных концевых звеньев (α -КЗ) близко числу алкильных началь-

Содержание активных центров в гетерогенных катализитических системах Циглера по данным ЯМР

Катализитическая система	Число центров роста, мол. %
$\text{AlR}_3/\text{TiCl}_4$	0,9–1,0
$\text{AlR}_3\cdot\text{ДФО}^*/\text{TiCl}_4$	1,3–1,7
$\text{AlR}_3\cdot0,2\text{ДФО}/\text{TiCl}_4+A^{**}$	1,8–2,3

* Дифенилоксид. ** Непредельное соединение, активатор.

ных фрагментов (НФ) (рис. 2), и это соотношение не зависит от конверсии мономера (50, 80, 93% без или с последующим удалением мономера из полимеризата путем вакуумирования).

Идентифицированное характеристическое концевое звено дает возможность прямого определения в момент алкоголиза числа активных центров в используемых катализитических системах. Для повышения точности измерений и исключения побочных реакций на модельной стадии образцы готовили с $M_n \leq 9000$ при температуре $\leq 0^\circ$.

Число активных центров n в катализитических гетерогенных системах различного типа (таблица) было определено с использованием данных ЯМР по формуле, учитывающей выход полимера и вклад концевого звена в ММ макромолекул

$$n = \frac{[m] k [\alpha]}{[K]},$$

где $[m]$ – концентрация мономера, м/л; k – степень превращения мономера в полимер; $[K]$ – концентрация катализатора, м/л; $[\alpha]$ – концентрация α -КЗ в макромолекулах, мол. %.

В работе [12] при использовании метода ингибиования пришли к выводу, что активность катализатора в присутствии электронодонора (ДФО) растет за счет изменения константы скорости роста, т. е. реакционной способности активных центров, а не за счет увеличения их числа. По данным ЯМР в трех- и четырехкомпонентном катализаторе происходит последовательное увеличение числа центров роста по сравнению с двухкомпонентным.

Подтверждением полученного результата служит эксперимент, в котором система $\text{AlR}_3 - \text{TiCl}_4$ легко разделяется на гетерофазы при прохождении через фильтр Шотта № 2. В то же время катализатор, сформированный с участием ДФО или непредельного соединения, через этот фильтр проходит без отделения твердых частиц, т. е. является более мелкодисперсным, и следует ожидать увеличения числа активных центров.

Необходимо отметить, что при исчерпании мономера (конверсия $\sim 100\%$) и температуре полимеризации $\geq 40^\circ$ определение числа центров роста становится невозможным. В данных условиях из-за нестабильности связи $\text{Ti}-\text{R}$ происходит спонтанный отрыв молекулярных цепей от активного центра [13], а новые цепи формироваться не могут из-за отсутствия мономера. В итоге характеристическая группа в полимере практически полностью отсутствует. Этот факт является, на наш взгляд, дополнительным доказательством причастности 2-метил-1-алкенильного фрагмента к центрам роста.

Таким образом, использование метода ЯМР позволяет непосредственно по структуре концевых звеньев полимерной цепи судить как о природе активных центров гетерогенного комплекса, так и об их числе, т. е. о количестве «живых» растущих макромолекул в момент гидролиза.

Условия проведения опытов описаны в работе [11]. Спектры ЯМР

снимали на приборе «Брукер АМ-500» с рабочими частотами 500 МГц для ^1H , 76,7 МГц для ^2H и 125 МГц для ^{13}C .

Авторы глубоко признательны Е. И. Тиняковой за «активацию» работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Furuta M. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1981. V. 19. № 1. P. 135.
2. Чирков Н. М., Матковский П. Е., Дьячковский Ф. С. Полимеризация на комплексных металлоорганических катализаторах. М., 1976. 415 с.
3. Rafikov S. R. Monakov Yu. B., Tolstikov G. A., Marina N. G., Minchenkova N. Kh., Savelieva I. G. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1983. V. 21. № 9. P. 2697.
4. Cossee P. // J. Catalysis. 1964. V. 3. № 1. P. 80.
5. Jung K. A., Schnecko H. // Makromolek. Chem. 1972. B. 154. S. 227.
6. Natta G., Porri L. // Makromolek. Chem. 1964. B. 71. S. 207.
7. Burfield D. R. // Makromolek. Chem. 1982. B. 183. № 11. S. 2709.
8. Hock C. W. // J. Polymer Sci. A-1. 1966. V. 4. № 12. P. 3055.
9. Petts R. W., Wangh K. C. // Polymer. 1982. V. 23. № 6. P. 897.
10. Пискарева Е. П., Андрианова Л. Г., Гречановский В. А., Эстрин А. С., Поддубный И. Я. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22 № 1. С. 157.
11. Хачатуров А. С., Иванова В. П., Абраменко Е. Л., Эстрин А. С., Валуев В. И. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 305. № 2. С. 390.
12. Монаков Ю. Б., Минченкова Н. Х., Эстрин А. С., Андрианова Л. Г., Пономаренко В. И., Баженов Ю. П. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 253. № 5. С. 1166.
13. Хачатуров А. С., Иванова В. П., Эстрин А. С., Абраменко Е. Л., Валуев В. И. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 3.

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

Поступила в редакцию
10.06.89

УДК 541.64:542.954

© 1990 г. А. К. Бонецкая, М. А. Кравченко, В. А. Панкратов,
Ш. И. Шукюров, А. И. Калачев, Н. И. Лыкова, Н. И. Курьякова,

[В. В. Коршак]

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 4,4'-ДИФЕНИЛМЕТАНДИИЗОЦИАНАТА С КАРБОРАНСОДЕРЖАЩИМИ ЭПОКСИДНЫМИ ОЛИГОМЕРАМИ

Методами калориметрии и ИК-спектроскопии измерены скорости и тепловой эффект реакции 4,4'-дифенилметандиизоцианата с карборансодержащими эпоксидными олигомерами на основе 1,2-бис-(4-оксифенилен)карборана, 1,2-бис-(оксиметил)карборана и бор-оксифенилен-*m*-карборана, протекающей в интервале 393–473 К с образованием оксазолидоновых циклов. Показано, что в изученном ряду олигомеров реакционная способность α -окисных циклов падает. Тепловой эффект реакции составляет –418 Дж/г композиции.

В последние годы вызывают большой интерес модифицированные эпоксидными олигомерами полизицианураты – сополимеры, содержащие изоциануратные и оксазолидоновые циклы и сочетающие в себе повышенную теплостойкость и высокие прочностные свойства, благодаря большей по сравнению с ароматическими полизициануратами эластичности, обусловленной наличием в структуре полимера гибких фрагментов – остатков эпоксидных олигомеров [1]. Эти сополимеры получают совместным структурированием доступных промышленных дизицианатов с эпоксидными олигомерами. При этом наряду с циклотримеризацией дизицианатов с образованием изоциануратных колец образуются оксазолидоновые циклы в результате взаимодействия изоцианатных групп с α -окисными циклами олигоэпоксидов.

Для синтеза полимеров с желаемым комплексом свойств необходимо знать данные о взаимосвязи между химическим строением дизицианатов и эпоксидных олигомеров и свойствами образующихся полимеров. В этой