

равномерное распределение спинов в образце. Пары, связанные диполь-дипольным взаимодействием, разрушаются, и одночастичный (по спину) механизм становится доминирующим во всем температурном диапазоне, что и наблюдается в эксперименте (рис. 2, прямая 3). Предположение о более равномерном распределении спинов в прогретых длительное время образцах находит подтверждение и в спектрах ЭПР. Из рис. 1 видно, что значение параметра d_1/d с увеличением времени прогревания уменьшается, что согласно выводам работы [8] также свидетельствует о переходе к системе с более равномерным распределением радикалов.

Авторы благодарны О. Л. Лазаревой (ИХФ АН СССР) за предоставление образцов и обсуждение полученных результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Овчинников А. А. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 236, № 4. С. 928.
2. Бучаченко А. Л. // Хим. физика. 1984. Т. 3. № 1. С. 3.
3. Виноградов Г. А., Лазарева О. Л., Щеголихина О. Н. // Тез. докл. Всесоюз. конф. по электронике органических материалов (ЭЛОРМА-90). Домбай, 1990. С. 31.
4. Виноградов Г. А. // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 1. С. 135.
5. Кузнецов А. Н. // Метод спинового зонда. М., 1976. С. 210.
6. Harris E. A., Yngvesson K. S. // J. Phys. C. 1968. V. 1. N. 4. P. 990.
7. Фаткуллин Н. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 11. С. 816.
8. Кокорин А. И., Замараев К. И., Григорян Г. Л., Иванов В. П., Розанцев Э. Г. // Биофизика. 1972. Т. 17. № 1. С. 34.

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступила в редакцию
18.02.91

УДК 541.64:539.2:547.392

© 1991 г. П. В. Петровский, Н. В. Климентова, К. А. Магер,
Г. А. Ниазашвили, Ю. Г. Гололобов

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ 1,1,2-ТРИХЛОРБУТАДИЕНА-1,3 С ЭТИЛОВЫМ ЭФИРОМ α -ЦИАНАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Исследована микроструктура сополимеров 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 с этиловым эфиром α -цианакриловой кислоты, полученных в присутствии радикальных инициаторов. Методом ЯМР ^1H и ^{13}C -спектроскопии установлено, что соединение звеньев в цепи сополимеров аналогично наблюдаемому при радикальной полимеризации мономеров: подимерная цепь в основном строится по типу «голова к хвосту». Звенья 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 в сополимере построены преимущественно по 1,4-присоединению и среди них имеет место некоторое количество звеньев, соединенных по типу «голова к голове» ($\leq 16\%$). В сополимерах с избытком этилового эфира α -цианакриловой кислоты присутствуют изотактические последовательности звеньев последнего.

1,1,2-Трихлорбутадиен-1,3 (ТХБ) легко вступает в реакцию радикальной сополимеризации с этиловым эфиром α -цианакриловой кислоты (ЭЦА). Однако в литературе практически нет сведений о структуре образующихся сополимеров.

В настоящем сообщении приведены данные по строению сополимеров ТХБ с ЭЦА, а также некоторые свойства сополимеров. Условия получения сополимеров и их свойства приведены в табл. 1 и 2.

ТХБ и ЭЦА синтезировали по известным методикам [1, 2].

Сополимеризацию проводили в массе в присутствии радикальных инициаторов (0,5 мол. % от суммы мономеров) при температуре 45–80° в те-

Таблица 1

Сополимеризация ТХБ с ЭЦА

Сополимер	Исходный состав смеси мономеров ТХБ : ЭЦА, мол. %	Выход, %	Содержание ТХБ в сополимере, мол. %	$[\eta]$ (25°, бензол), дл/г	$T_{\text{разл}}$
I	100 : 0	90	100	1,02 *	200
II	100 : 0	80	100	0,11 **	180
III	90 : 10	70	90,2	0,25	220
IV	80 : 20	85	78,5	0,50	240
V	50 : 50	65	63	0,80 ***	190
VI	20 : 80	75	18,5	0,32 ****	180

* $M=2 \cdot 10^6$, ** $M=7 \cdot 10^3$.

*** В тетрагидрофуране.

**** В нитрометане.

Таблица 2

Физико-механические характеристики пленок сополимеров, полученных из тетрагидрофурана

Содержание ТХБ в сополимере, мол. %	Разрывное напряжение, МПа	Относительное удлинение, %
100	2,6	1040
93	4,5	904
90	37,0	7,0
50	49,0	6,2
25	37,0	2,6

чение 3–8 ч. Сополимеры очищали двукратным переосаждением из бензола, тетрагидрофурана или нитрометана в спирт и сушили в вакууме до постоянной массы.

Структуру сополимеров исследовали методом ЯМР ^1H и ^{13}C -спектроскопии. Для исследования структуры использовали сополимеры IV и VI, имеющие минимальное (20%) и максимальное (80%) содержание звеньев обоих мономеров, а также гомополимеры.

Спектры ЯМР ^1H 9–10%-ных растворов полимеров в CDCl_3 и дейтеро-ацитоне получали на спектрометре «Bruker WP-200-SY» с рабочей частотой 200,13 МГц с использованием гексаметилдисилоксана ($\delta=0,05$ м. д.) в качестве внутреннего эталона. Спектры ЯМР ^{13}C регистрировали на спектрометре «Bruker WP-200-SY» с рабочей частотой 50,31 МГц в условиях, обеспечивающих отсутствие эффекта Оверхаузера, а также в режиме «JMODECHO», в котором ядра атомов углерода, непосредственно связанные с четным и нечетным количеством атомов водорода, проявляются сигналами разной полярности.

Пленки для физико-механических испытаний получали из бензола, тетрагидрофурана и нитрометана толщиной 50–70 мкм.

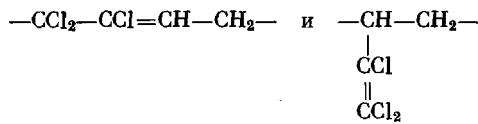
ММ политрихлорбутадина рассчитывали по формуле $[\eta]=3,16 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,66}$ [3].

При сополимеризации указанных мономеров были получены сополимеры в виде каучуков, порошков и вязкотекучих масс, что в значительной степени определяется условиями реакции, а также строением образующихся макромолекул [4].

Как следует из табл. 1, ТХБ и ЭЦА вступают примерно с одинаковой активностью в реакцию сополимеризации и состав сополимеров близок к составу исходной смеси мономеров. Вместе с тем введение звеньев ЭЦА

в молекулу ТХБ дает возможность синтезировать растворимые сополимеры, повысить температуру стеклования, стойкость к термоокислительной деструкции на воздухе, а также получить эластичные пленки и адгезивы холодного и горячего отверждения [5, 6].

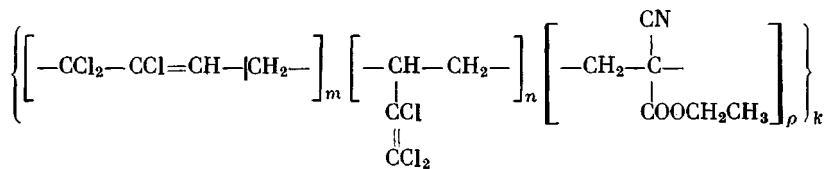
При радикальной полимеризации ТХБ в основном реализуются два типа присоединения (1,4- и 3,4-), ведущие к образованию структур



Отнесение сигналов в спектре политрихлорбутадиена (ПТХБ) методом ЯМР ¹Н-спектроскопии приведено в работах [7, 8].

Исходя из механизма полимеризации ЭЦА и сведений о структуре макроцепи, полизтилцианакрилат имеет регулярное строение с возможной изомерией боковых заместителей [9–11].

Сополимеризация ТХБ с ЭЦА может протекать с образованием звеньев 1,4-присоединения у ТХБ по типу «голова к хвосту»; возможно также наличие звеньев 3,4-присоединения и образование различных аномальных присоединений. Реальная цепь сополимера может быть представлена следующим образом:

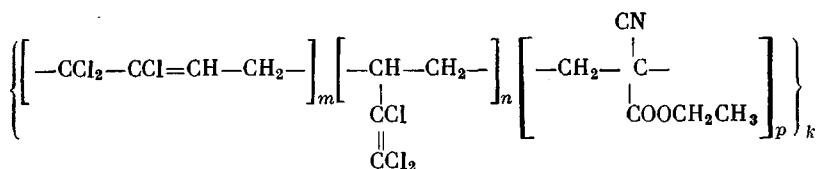


Величины хим. сдвигов гомополимеров и сополимеров приведены в табл. 3.

В спектре ЯМР ¹Н ПТХБ метиленовые протоны и олефиновые протоны 1,4-присоединения проявляются частично перекрывающимися дублетными и тройплетными сигналами в областях 3,45–3,50 и 6,43–6,75 м. д. соответственно (³J_{HH}=5,7 Гц) с отношением интегральных интенсивностей, равным двум. Протоны метиленовых и метиновых групп звеньев 3,4-присоединения проявляются двумя плохо разрешенными мультиплетными сигналами с центром при 1,90 и 3,00 м. д. соответственно. В спектре ЯМР ¹Н наблюдается также мультиплет с центром 2,56 м. д., отнесенный нами к сигналам метиленовых протонов звеньев 1,4-аномального присоединения «голова к голове» –CCl₂–CCl=CH–CH₂–CH₂–CH=CCl–CCl₂–. В пользу такого отнесения сигнала (2,5 м. д.) свидетельствуют данные работы [8]. Содержание звеньев аномального строения не превышает 16%.

В спектре ЯМР ¹³C ПТХБ наблюдаются четыре наиболее интенсивные группы сигналов: 46,34 и 48,31; 87,45 и 88,23; 124,54 и 126,84; 136,82 и 136,17 м. д. с отношением интегральных интенсивностей 3,5 : 1 в каждой группе. В спектре, записанном в режиме импульсных последовательностей «JMODECHO», сигналы 124,54 и 126,84 м. д. имеют другую полярность. Такой вид спектра позволяет уверенно отнести эти сигналы к углеродным атомам CH₂–, CCl₂–, =CH и =CCl-групп звеньев 1,4-присоединения ТХБ. В спектре наблюдаются еще четыре группы сигналов при 33,33 и 31,36; 38,58 и 40,26; 119,6 и 121,24; 133,70 и 133,34 м. д., из которых лишь сигналы второй группы при регистрации спектра в режиме «JMODECHO» проявляются сигналами другой полярности. Отношение интегральных интенсивностей в каждой группе также составляет 3,5 : 1. Эти сигналы отнесены к углеродным атомам –CH₂–, –CH–, =CCl₂ и =CCl-групп 3,4-присоединения. Из соотношения интегральных интенсивностей перечисленных сигналов следует, что содержание звеньев 1,4-присоединения в ПТХБ составляет ~80% и практически не меняется с рос-

Таблица 3

Химические сдвиги ЯМР ^1H и ^{13}C сополимеров ТХБ с ЭЦА и гомополимеров

группы	гомополимер	Метод ЯМР ^1H		Метод ЯМР ^{13}C		
		сополимер		гомополимер	сополимер	
		VI	IV		VI	IV
ТХБ						
1,4-присоединение						
$-\text{CCl}_2-$	—	—	—	87,45 и 88,23	86,60; 88,13	85,39; 88,19
$=\text{CCl}-$	—	—	—	136,17 и 136,82	132,07—136,27	136,75 *
$=\text{CH}-$	6,43—6,75	6,6	6,52	124,54 и 126,84	122,35	124,49 *
$-\text{CH}_2-$	3,45—3,50	6,75 3,48	6,79 2,56	48,31 и 46,34	125,93 45,65	46,27
		2,55	—	—	46,35	—
3,4-присоединение						
$-\overset{\text{CH}}{\underset{ }{\text{C}}}-$	3,0	3,0	3,0	38,58 и 40,26	38,50	38,50
$-\text{CH}_2-$	1,90	1,81	1,81	31,36 и 33,33	—	33,28
$=\text{CCl}$	—	—	—	133,34; 133,70	132,07	132,7 *
$=\text{CCl}_2$	—	—	—	119,62 и 121,24	122,35	121,55 *
ЭЦА						
$-\text{C=O}$	—	—	—	166,2	165,63	165,82
$-\text{C}\equiv\text{N}$	—	—	—	115,7	115,09—115,31	115,50
$-\text{CH}_2-$	2,84 2,94	2,91 3,08—3,33	3,33	44,0 —	44,52 45,68	46,35 —
$\overset{\text{f}}{\underset{ }{\text{C}}}-$	—	—	—	44,0	43,69	43,48
$-\text{OCH}_2-$	4,31	3,49	3,48	64,4	64,68	63,84
$-\text{CH}_3$	1,37	1,35	—	13,7	13,0 13,80	13,80

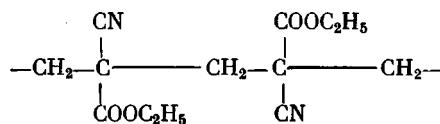
* Центр мультиплета.

том цепи. (Для ПТХБ с $M=7 \cdot 10^3$ и $M=2 \cdot 10^5$ картины идентичны.) Однако по спектрам ЯМР ^{13}C крайне трудно интерпретировать метиленовые сигналы 1,4-присоединения «голова к голове». Общее же содержание звеньев 1,4-присоединения хорошо согласуется с данными ЯМР ^1H и результатами работ [7, 8]. Сигналы с наибольшей интенсивностью в каждой группе 1,4- и 3,4-присоединения принадлежат звеньям, непосредственно связанным со звеньями 1,4-присоединения.

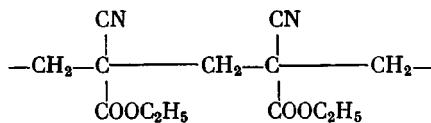
Из табл. 3 следует также, что для каждого звена сополимера величины хим. сдвигов атомов углерода цепи и боковых заместителей лежат в

довольно узком диапазоне: 2–3 м. д. для основной цепи и 1–2 м. д. для боковых заместителей. Вместе с тем в работе [11] отмечено, что изменение типа присоединения при чередующихся звеньях в сополимерах «голова к хвосту», «голова к голове» и «хвост к хвосту» сопровождается значительным (10 м. д.) изменением хим. сдвигов ^{13}C . Таким образом, узкие диапазоны сигналов атомов углерода цепи сополимера в спектрах ЯМР ^{13}C , полученные в настоящей работе, свидетельствуют об их региорегулярности вне зависимости от состава сополимера.

Из сопоставления интегральных интенсивностей, например, сигналов, отвечающих CN-группам ЭЦА (115,09–115,31 м. д.) и $=\text{CCl}$ -групп (132,07 и 136,27) ТХБ спектра ЯМР ^{13}C сополимера VI, следует, что содержание звеньев ЭЦА составляет $\sim 80\%$, что хорошо согласуется с элементным анализом. Спектр ЯМР ^1H этого сополимера показывает, что основная цепь ПТХБ состоит из звеньев 1,4-присоединения ($\sim 80\%$), звенья же полиэтилцианакрилата выражены в виде уширенного синглетного сигнала ($\delta = 20$ Гц) метиленовых протонов основной цепи нормального строения при $\delta = 2,91$ м. д. и АВ-квадруплета метиленовых протонов ($\delta_A = 3,08$; $\delta_B = -3,33$; $^3J_{HH} = 15,6$ Гц), что, по-видимому, связано с конфигурационной неоднородностью боковых заместителей и наличием звеньев ЭЦА типа



или



с содержанием 60 и 40% соответственно. Авторы работы наблюдали аналогичное соотношение при гомополимеризации ЭЦА [13].

В литературе имеются данные о том, что чувствительность к конфигурационному окружению в наибольшей степени проявляется для метиленовой группы основной цепи полимера, непосредственно связанной с четвертичным атомом углерода [10–14]. Однако из-за сложности спектра анализ тактичности сополимера затруднен и возможен, пожалуй, в указанном спектре по сигналу метиленовой группы в карбэтоксигруппе звеньев полиэтилцианакрилата. Протоны карбэтоксигруппы в спектре ЯМР ^1H звеньев ЭЦА сополимера VI проявляются триплетным сигналом при $\delta = -1,35$ м. д. ($^3J_{HH} = 7$ Гц) и мультиплетом с центром при 3,49 м. д. с относительными интегральными интенсивностями 1,5 : 1. Сигнал ЯМР ^{13}C OCH_2 -группы состоит из трех компонент, которые могут быть интерпретированы как сигналы конфигурационных последовательностей *rr*, *tt*, *tr*. В данном сополимере (VI) с избытком звеньев ЭЦА, как и при гомополимеризации ЭЦА и ММА [10, 11] рост цепи подчиняется статистике Бернулли. Из распределения интегральных интенсивностей сигнала OCH_2 -эфирной группы была рассчитана вероятность изотактического присоединения P_{meso} . Для звеньев ЭЦА сополимера VI она составляет 0,62.

В спектре ЯМР ^{13}C сополимера IV (содержание ТХБ по элементному анализу 80 мол. %) углеродные атомы CH_3 - и CH_2 -групп этоксильного радикала звеньев ЭЦА проявляются узкими синглетными сигналами при 13,80 и 63,84 м. д. соответственно, а все сигналы углеродов CN- и CO-групп — сложными мультиплетными сигналами в области 115–138 м. д. и с центром 165,82 м. д. Наиболее удобными сигналами для оценки состава сополимера IV являются сигналы CCl_2 -групп (85,39 и 88,19 м. д.) и сигналы карбэтоксигрупп, упомянутые выше. По данным спектра ЯМР ^{13}C , содержание звеньев ТХБ составляет 80%. Согласно спектру

ЯМР ^1H , основные звенья цепи ПТХБ построены так же, как в гомополимере — с преобладанием структур 1,4-присоединения, из них аномально построенных 15 %. Содержание звеньев 1,4-присоединения хорошо согласуется с соответствующей величиной, полученной из спектра ЯМР ^{13}C .

Звенья ЭЦА в сополимере IV также сохраняются в основном атактического строения, из них 40 % звеньев с конфигурационными изменениями боковых заместителей.

Таким образом, при радикальной сополимеризации ТХБ с ЭЦА реализуется преимущественно структура нормального присоединения «голова к хвосту»; структуры звеньев сополимера аналогичны строению, наблюдаемому при радикальной полимеризации мономеров. В сополимере с избыtkом звеньев ЭЦА присутствуют изотактические последовательности звеньев ЭЦА. Полученные сополимеры стабильны при нагревании до 220–240°, а из их растворов могут быть получены эластичные и прочные пленки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Matsuda T., Yamoto T. // Bull. Chem. Soc. 1967. V. 40. № 8. P. 1991.
2. Коршак В. В., Полякова А. М., Магер К. А., Семянцев В. Н. А. с. 696013 СССР // Б. И. 1979. № 41. С. 96.
3. Павлова С. А., Соболева Т. А., Супрун А. П. // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 1. С. 122.
4. Полякова А. М., Климентова Н. В., Магер К. А., Супрун А. П., Сусакина Т. И., Сотникова М. А. А. с. 1100281 СССР // Б. И. 1984. № 24. С. 104.
5. Полякова А. М., Супрун А. П., Климентова Н. В., Магер К. А., Сусакина Т. И., Сотникова М. А. // Пласт. массы. 1985. № 6. С. 13.
6. Лакиза О. В., Ниазашвили Г. А. // Каучук и резина. 1988. № 12. С. 37.
7. Супрун А. П., Соболева Т. А. // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 6. С. 1128.
8. Matsuda T., Fjii S. // J. Polymer Sci. A-1. 1967. V. 5. P. 2617.
9. Guthrie J., Otterburn M. S., Ronney J. M., Tsang G. M. // Polymer Commun. 1984. V. 25. № 10. P. 318.
10. Fawcett A. H., Guthrie J., Otterburn M. S. // J. Polymer Sci. Polymer Letters. 1988. V. 26. № 11. P. 459.
11. Лаврухин Б. Д., Кандород И. И., Гусева Т. И., Сенченя Н. Г., Лопатина И. В., Магер К. А., Гололобов Ю. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 31. № 1. С. 55.
12. Cho J., Lee J. // Macromolecules. 1987. V. 16. № 1. P. 150.
13. Гололобов Ю. Г., Климентова Н. В., Магер К. А., Супрун А. П., Петровский П. В., Полякова А. М., Машляковский Л. И., Прорубщиков А. Ю., Комарова Л. И., Казанцева В. В. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 11. С. 2367.
14. Hirai H., Ikegami T., Makishima S. // J. Polymer Sci. A-1. 1969. V. 7. P. 2059.

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

Поступила в редакцию
18.02.91