

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. А. Богаевская, Т. В. Гатовская, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А10, 1357, 1968.
2. H. Ochiai, K. Gekko, H. Yamatara, J. Polymer Sci., 9, A-2, 1629, 1971.
3. А. П. Марьин, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., Б16, 471, 1974.
4. А. П. Марьин, Ю. А. Шляпников, Докл. АН СССР, 219, 1409, 1974.
5. Т. А. Богаевская, Ю. А. Шляпников, Докл. АН СССР, 210, 1362, 1973.
6. Ю. А. Шляпников, Докл. АН СССР, 202, 1377, 1972.
7. R. M. Barrer, J. A. Barrie, J. Slater, J. Polymer Sci., 23, 315, 1957.
8. A. S. Michaels, W. R. Vieth, J. A. Barrie, J. Appl. Phys., 34, 1, 1963.
9. D. R. Stull, Industr. and Engng Chem., 39, 517, 1947.
10. W. Hienen, J. Polymer Sci., 38, 545, 1959.
11. С. С. Юшкевиччюте, Ю. А. Шляпников, Труды АН ЛитССР, Б3(58), 153, 1969.
12. А. П. Марьин, Ю. А. Шляпников, Докл. АН СССР, 215, 1160, 1974.
13. S. Okajima, N. Sato, M. Tasaka, J. Appl. Polymer Sci., 14, 1563, 1970.

УДК 541.64 : 547.43 : 543.422.23

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРОЕНИЯ ЦЕПИ СОПОЛИМЕРА ТРИОКСАНА С ДИОКСОЛАНОМ МЕТОДОМ ЯМР¹³С

А. Х. Булагай, Я. Г. Урман, Б. М. Аршава,
И. Я. Слоним, А. Г. Грузнов, Л. М. Романов,
Т. Ф. Орешенкова

Исследование микроструктуры сополимеров триоксана и диоксолана проводили методом ЯМР-спектроскопии ¹H [1—3]. Для повышения информативности спектров применяли добавки комплексов лантанидов. Однако метод анализа последовательностей в этих сополимерах с помощью ЯМР обладает рядом преимуществ. Во-первых, повышается точность анализа в силу большей (по сравнению со спектрами ПМР) разницы химических сдвигов сигналов различных последовательностей. Во-вторых, метод ЯМР позволяет определять микроструктуру сополимеров с малым содержанием диоксолана, растворителями которых служат соединения, разлагающие комплексы лантанидов (фенол, *n*-хлорфенол).

На рисунке представлен спектр ЯМР сополимера триоксана и диоксолана, полученного кационной блочной сополимеризацией в присутствии катализатора $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ при мольном соотношении триоксан : диоксолан при загрузке 7 : 1; время реакции 3 мин. Спектр снят на частоте 22,63 $M_2\gamma$ при 90° в 15%-ном растворе в феноле на спектрометре фирмы «Bruker» WH-90 методом Фурье — преобразования с подавлением спин-спинового взаимодействия ¹³C — {¹H}.

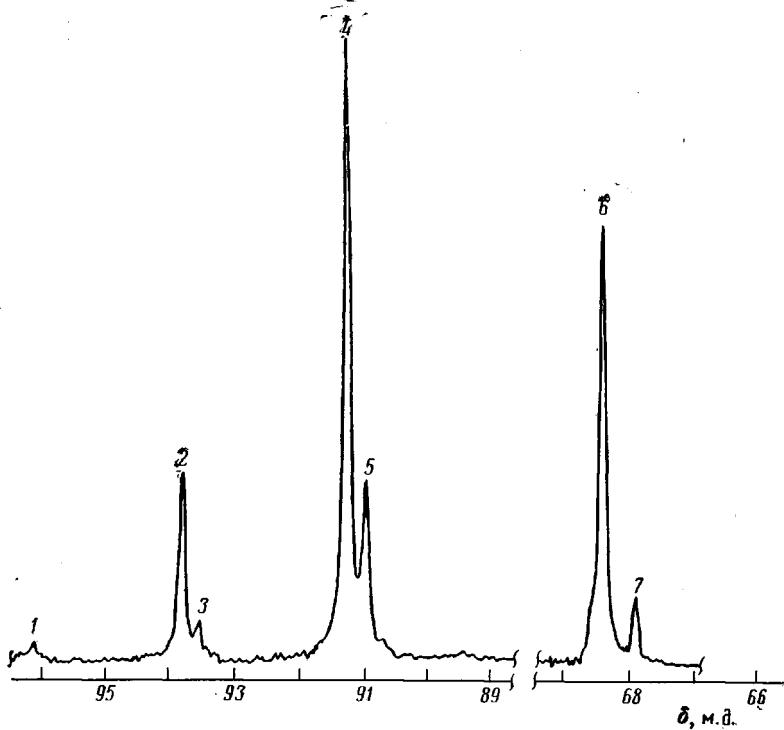
В спектре сополимера наблюдается семь разрешенных пиков, из которых пики 1—5 отвечают метиленоксидным ($-\text{CH}_2\text{O}-\text{(M)}$), а пики 6, 7 — этиленоксидным ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{(Э)}$) звеньям. Отнесение линий (табл. 1) сделано с помощью спектров модельных соединений — гомополимера диоксолана и диметилового эфира гептооксиметиленгликоля.

Положение пиков удовлетворительно согласуется с рассчитанными по аддитивной схеме, если принять, что замена одной этиленоксидной группы на метиленоксидную группу в α -положении сдвигает сигнал ¹³CH₂O на 2,5 м. д. в сильное поле, а в β -положении — на 0,3 м. д. в слабое поле. Аналогично, сигнал CH₂¹³CH₂O сдвигается в слабое поле на 0,5 м. д. при замене двух этиленоксидных групп в β -положении на две метиленоксидные. Сигналы пентад ЭМММЭ, ЭМЭММ и ММЭМЭ видны лишь в виде небольших «плечиков» у пиков 5 и 6.

В спектре отсутствует сигнал в области 72—73 м. д., который, как следует из спектра полиэтиленгликоля и расчета по аддитивной схеме,

отвечает последовательностями ЭЭ. Следовательно, в сополимере, так же как в гомополимере диоксолана [4], нет рядом стоящих оксиэтиленовых групп.

Строение цепи, состоящей из звеньев М и Э, и состав сополимера можно характеризовать средними длинами блоков \bar{l}_M и \bar{l}_E , вероятностями последовательностей P_{MM} , P_{ME} , P_{EE} , P_{EM} , мольными долями звеньев n_M и n_E и коэффициентом нерегулярности цепи B (МЭ) [5—7]. Для длинных цепей, распределение звеньев в которых описывается статистикой



Спектр ЯМР ^{13}C 15%-ного раствора сополимера триоксана и диоксолана в феноле. Температура съемки — 90° ; число накоплений — 57 000

Маркова первого порядка, справедливы соотношения: $\bar{l}_M = 1/P_{ME}$, $\bar{l}_E = 1/P_{EM}$; $\bar{l}_M/\bar{l}_E = n_M/n_E$;

$$P_{ME} + P_{MM} = 1; P_{EE} + P_{EM} = 1; B(\text{МЭ}) = P_{ME} + P_{EM}$$

В рассматриваемом случае

$$P_{EE} = 0; P_{EM} = 1$$

Величину \bar{l}_M рассчитываем по формулам, аналогичным приведенным в работе [5].

$$\bar{l}_M = \frac{2 \sum_{i=1}^5 S_i}{2S_1 + S_2 + S_3} = \frac{n_M}{n_E},$$

где S_i — площадь i -го пика.

Доли более длинных последовательностей можно рассчитать, исходя из значений n и P , например, $[\text{МЭММЭ}] = n_M \cdot P_{ME} \cdot P_{EM} \cdot P_{MM} \cdot P_{ME}$.

Для образца сополимера, спектр которого приведен на рисунке, найдены значения $n_M = 0,89$; $\bar{l}_M = 8,45$; $P_{MM} = 0,88$; $B(\text{МЭ}) = 1,12$ и доли пентад (табл. 2).

Таблица 1

Отнесение линий в спектре ЯМР фенольного раствора сополимера триоксана и диоксолана

№ п/п	Химический сдвиг в (м. д.) относительно тетраметил- силона	Пентады	Триады
1	96,3	MЭMЭM	ЭMЭ
2	93,9	MЭMММ+MМMЭM	ЭMМ+MМЭ
3	93,6	MЭMМЭ+ЭMМЭM	
4	91,3	MМMМM	MМM
5	91,0	MМMМЭ+ЭMММЭ+ЭMМММ	
6	68,4	MМЭMМ+ЭMЭMМ+MМЭMЭ	MЭM
7	67,9	ЭMЭMЭ	

Таблица 2

Строение сополимера триоксана с диоксоланом

Доли пентад	[MМMМM]	[MЭMМM]+ [MМMМЭ]+ [MМMМЭ]+	[MЭMЭM]	[MМMЭM]+ [MЭMМM]	[MМMЭM]+ [MЭMМM]	[MМMЭM]+ [MЭMМM]+ [MМMМЭ]+	[MМMЭM]+ [MЭMМM]+ [MМMМЭ]+ [MМMМЭ]+
Вычисленные	0,52	0,16	0,014	0,16	0,024	0,120	0,002
Найденные	0,53	0,18	0,016	0,14	0,030	0,095	0,01

Доли пентад, найденные экспериментально, удовлетворительно согласуются с рассчитанными. Это указывает, во-первых, на правильность сделанного отнесения, а во-вторых, на применимость статистики Маркова для описания распределения последовательностей в данном сополимере.

Цепь сополимера можно рассматривать так же, как состоящую из звеньев формальдегида (Φ) и диоксолана $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O}$ (Δ). Соответствующие параметры \bar{l}_Φ , \bar{l}_Δ , n_Φ , n_Δ , $P_{\Phi\Phi}$, $P_{\Phi\Delta}$, $P_{\Delta\Delta}$, $P_{\Delta\Phi}$, $B(\Phi\Delta)$ также могут быть рассчитаны из спектра ЯМР ^{13}C

$$\bar{l}_\Phi = \frac{2S_4 + 2S_5 + S_2 + S_3}{S_2 + S_3}; \quad \bar{l}_\Delta = \frac{2S_1 + S_2 + S_3}{S_2 + S_3}$$

Для того же образца найдены следующие величины:

$$\bar{l}_\Phi = 8,86; P_{\Phi\Delta} = 0,11; \bar{l}_\Delta = 1,18; P_{\Delta\Phi} = 0,85; B(\Phi\Delta) = 0,96$$

Полученные результаты показывают, что в процессе сополимеризации триоксана с диоксоланом в массе звенья диоксолана статистически распределяются в цепи сополимера.

Научно-исследовательский институт
пластических масс

Поступила в редакцию
26 VI 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Boltze, J. Brunn, K. Doerffel, W. Höbold, G. Opitz, J. prakt. Chem., 312, 596, 1970.
2. Y. Yamashita, T. Asakura, M. Okada, K. Ito, Makromolek. Chem., 129, 1, 1969.
3. D. Fleischer, R. C. Schulz, Makromolek. Chem., 152, 311, 1972.
4. Дж. Фурукава, Т. Саегуса, Полимеризация альдегидов и окисей, «Мир», 1965.
5. Т. С. Храмова, Я. Г. Урман, О. А. Мочалова, Ф. М. Медведева, И. Я. Слоним, Высокомолек. соед., A10, 894, 1968.
6. F. A. Bovey, High Resolution NMR of Macromolecules, N. Y., 1972.
7. Я. Г. Урман, И. Я. Слоним, С. Г. Алексеева, Р. С. Барштейн, В. С. Калинина, Высокомолек. соед., A17, 1530, 1975.