

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ГОМО- И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭПОКСИДОВ МЕТОДОМ ЯМР

Т. В. Гриневич, Г. В. Коровина,  
С. Г. Энтелис, О. В. Вереничкин

Известно [1], что гомо- и сополимеризация эпоксидов (окись пропилена (ОП), эпихлоргидрин (ЭХГ), нитрат глицидного спирта (НГС)) с ТГФ, иницированная  $\text{BF}_3$  и его комплексами, сопровождается протеканием побочных реакций, которые приводят к появлению в реакционной смеси различного рода продуктов (кроме соединений с концевыми гидроксильными группами еще и соединений с двойной связью  $\text{C}=\text{C}$ , циклических, фторсодержащих) и соответственно к увеличению распределения по молекулярной массе и типу функциональности. Ранее нами были выделены циклические тетрамеры ОП, ЭХГ, НГС из продуктов их гомополимеризации на  $\text{BF}_3$  [2, 3]. Идентификацию циклических тетрамеров проводили

Сополимеризация НГС с ТГФ в  $\text{CS}_2$   
 $([\text{ТГФ}]_0 = [\text{НГС}]_0 = 3 \text{ моль/л}, [\text{BF}_3 \cdot \text{ТГФ}]_0 = [\text{H}_2\text{O}]_0 = 7,5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л})$

Выход, %	$\bar{M}_n$	Молярная доля НГС	Гидроксильное число, %	Бромное число, %	Концентрация, %		$\text{CH}_2\text{X}/\text{CH}_3$	Концентрация циклов, % ***
					ОН-групп *	связей $\text{C}=\text{C}$ **		
26,0	1200	0,29	2,14	19,0	65	70	7,6	35
92,4	2000	0,50	1,40	11,4	60	70	18,5	40

$$* \text{ОН} = \frac{\bar{M}_n \cdot \text{ОН-число}}{17}, \%$$

$$** \text{C}=\text{C} = \frac{\bar{M}_n \cdot \text{бромное число}}{160}, \%$$

\*\*\* Количество циклических продуктов определяли, исходя из состава сополимера и отношения интегральных интенсивностей сигналов для  $\text{CH}_3$ - и  $\text{CH}_2\text{X}$ -групп. Так, для выхода 26% молярная доля НГС в сополимере составляет 0,29, что при  $\bar{M}_n = 1200$  соответствует четырем мономерным звеньям НГС. При этом отношение интегральных интенсивностей сигналов для  $\text{CH}_3$ - и  $\text{CH}_2\text{X}$ -групп равно 7,6. Отсюда содержание циклических продуктов в сополимере составляет 35%.

по отсутствию концевых гидроксильных групп, двойных связей и фтора, а также по совпадению экспериментальных значений молекулярных масс с расчетными. Исследование их методом ЯМР позволило обнаружить в циклических тетрамерах НГС и ЭХГ метильные группы, отсутствующие в структуре исходного эпоксида [4].

Если каждому акту циклизации предшествует изомеризация катионного конца, приводящая к появлению в макромолекуле одной метильной группы, то отношение интегральных интенсивностей сигналов для  $\text{CH}_3$ - и  $\text{CH}_2\text{X}$ -групп для циклического тетрамера эпоксида должно равняться 2,66. Измерение и количественная оценка спектров циклических тетрамеров ЭХГ и НГС показало, что отношение интегральных интенсивностей сигналов при химическом сдвиге  $\delta$ , равном 0,9–1,1, относящемся к  $\text{CH}_3$ -группе, и  $\delta \sim 4,5$ , относящемся к  $\text{CH}_2\text{X}$ -группе, оказалось равным 2,61. Спектры протонного резонанса снимали на спектрометре «Hitachi» с рабочей частотой 60 Мгц. В качестве растворителя использовали хлороформ, внутреннего стандарта — гексаметилдисулфоксид.

Исследование продуктов гомо- и сополимеризации эпоксидов методом ЯМР позволило обнаружить в них кроме тетрамеров другие циклические макромолекулы. Так, в спектрах ЯМР фракций поли-ЭХГ и поли-НГС

с  $M \geq 800$ , полученных методом элюентной хроматографии [5], были найдены сигналы, соответствующие метильным группам. Аналогичные результаты были получены и на продуктах сополимеризации ЭХГ и НГС с ТГФ.

Количественный расчет содержания циклических продуктов в сополимере позволил удовлетворительно свести баланс по концевым функциональным группам (таблица).

Таким образом показано, что гомо- и сополимеризация эпоксидов сопровождается образованием как циклического тетрамера, так и более высокомолекулярных циклов.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
10 IX 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. Г. Энгелис, Г. В. Коровина, *Макромолек. Chem.*, 175, 1253, 1974.
2. С. Г. Энгелис, Г. В. Коровина, А. И. Кузаев, *Высокомолек. соед.*, А13, 1438, 1971.
3. Г. В. Коровина, Д. Д. Новиков, С. Г. Энгелис, *Высокомолек. соед.*, В17, 597, 1975.
4. Т. В. Гриневич, Г. В. Коровина, А. Н. Шупик, С. Г. Энгелис, *Высокомолек. соед.*, В17, 459, 1975.
5. А. И. Кузаев, Г. Н. Комратов, Г. В. Коровина, С. Г. Энгелис, *Высокомолек. соед.*, А12, 995, 1970.

УДК 541.64:532.77:539.2

### СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ПОЛИАРИЛАТА НА ОСНОВЕ ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ И 9,9-бис-(4-ОКСИФЕНИЛ)АНТРОНА-10 В РАЗБАВЛЕННЫХ ДИОКСАНОВЫХ РАСТВОРАХ

*Л. В. Дубровина, Н. В. Климанова, С.-С. А. Павлова*

Было замечено, что полиарилат на основе терефталевой кислоты и 9,9-бис-(4-оксифенил)антрона-10 (А-2) в таких растворителях, как ТГФ, циклогексанон, диоксан, склонен к структурообразованию. Наиболее интенсивно этот процесс идет в среде диоксана.

Известно также и то, что указанный полиарилат является кристаллизующимся полимером и что в зависимости от метода и условий синтеза он может быть получен с большей или меньшей степенью кристалличности [1].

В данной статье представлены результаты исследования процесса структурообразования А-2 в диоксане — температурные и концентрационные характеристики системы.

Для изучения процессов структурообразования были использованы методы рассеяния света [2] и спектра мутности [3].

Исследуемый полиарилат А-2 был получен низкотемпературной поликонденсацией в дихлорэтате по методике [1].

Методом скоростной седиментации в диоксане при 25° на ультрацентрифуге Г-3130, применив методику расчета Арчибальда, получали молекулярную массу полимера, равную 12 000.

Измерения рассеяния света растворами полимера в диоксане проводили на фотонизодиффузомере фирмы «Fica» при 25, 35, 45 и 65° для зеленой линии ртути в диапазоне углов 30–150°. На рефрактометре типа Пульфриха с хорошо термостатируемой кюветой были выполнены измерения инкремента показателя преломления раствора  $\Delta n/\Delta c$  при ряде температур. Величины инкрементов приведены ниже.

$T, ^\circ\text{C}$	25	35	45	65
$\Delta n/\Delta c, \text{ мл/г}$	0,232	0,252	0,270	0,307