

Поскольку П-2-ВП является более сильным полимерным основанием, чем ПАА, наблюдаемые эффекты выражены более ярко для привитых сополимеров Дац - П-2-ВП.

Ташкентский государственный университет
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
4 I 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, «Химия», 1967.
2. А. Л. Волынский, Н. Б. Змиенко, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., A13, 44, 1971.
3. Н. Ф. Бакеев, И. С. Лакоба, Высокомолек. соед., A14, 2443, 1972.
4. В. И. Фартунин, Г. В. Новосельская, Н. Я. Грибкова, С. В. Якубович, П. В. Козлов, Докл. АН СССР, 193, 865, 1970.
5. С. А. Ташмухамедов, П. И. Ларин, Р. С. Тиллаев, Ю. Г. Тащулатов, Х. У. Усманов, Высокомолек. соед., A10, 1823, 1968.
6. С. А. Ташмухамедов, Б. У. Сагдулаев, П. И. Ларин, Р. С. Тиллаев, Х. У. Усманов, Высокомолек. соед., A16, 1395, 1974.
7. Г. С. Заспинок, Н. И. Жегалова, Высокомолек. соед., A11, 10, 1969.
8. П. В. Козлов, Е. В. Герт, Докл. АН СССР, 202, 840, 1972.
9. G. M. Barrow, J. Amer. Chem. Soc., 78, 5802, 1956.
10. Г. В. Гусакова, Г. С. Денисов, А. Л. Смолянский, В. М. Шрайбер, Докл. АН СССР, 193, 1065, 1970.
11. А. Г. Зак, Н. А. Кузнецова, И. С. Лишанский, З. А. Роганова, А. Л. Смолянский, Высокомолек. соед., A17, 275, 1975.
12. И. В. Савинова, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A14, 1847, 1972.
13. S. Fakirov, H. Boudevska, N. Aneva, Makromolek. Chem., 155, 259, 1972.

УДК 541.64:543.422(4+23)

ИК-, ПМР- И ЯМР- ^{13}C -СПЕКТРОСКОПИЯ ПОЛИПИПЕРИЛЕНА

**Панасенко А. А., Одиноков В. Н., Монаков Ю. Б.,
Халилов Л. М., Безгина А. С., Игнатюк В. К.,
Рафиков С. Р.**

При изучении микроструктуры полипиперилена исследователи сталкиваются с определенными трудностями. Это связано с тем, что аналитические полосы в ИК-спектре полипиперилена, характеризующие 1,4-цик- и 1,2-цик-, а также 1,4-транс- и 1,2-транс-звенья, попарно совпадают и лежат в области 740 и 967 см^{-1} соответственно [1]. Следовательно, методом ИК-спектроскопии можно определить лишь содержание 3,4-звеньев (910 см^{-1}) и суммарное содержание цис(1,2- и 1,4-) и транс(1,2- и 1,4-)-звеньев. Относительно возможности определения структуры полипиперилена методом ЯМР (^1H и ^{13}C)-спектроскопии сведения в литературе отсутствуют.

Цель данной работы — исследование микроструктуры полипиперилена методами ИК-, ЯМР (^1H и ^{13}C)-спектроскопии и хроматографического анализа продуктов озонолиза.

В качестве объекта исследования был взят высокомолекулярный полипиперилен с $[\eta]=4,83$, полученный на катализитической системе, состоящей из стеарата неодима (NdSt_3), триизобутилалюминия (ТИБА) и диэтилалюминийхлорида (ДЭАХ) согласно [2].

Катализитический комплекс готовили при мольном соотношении $\text{NdSt}_3 : \text{ТИБА} : \text{ДЭАХ} = 1 : 40 : 2$, выдерживали 1 час при 25° , после чего к нему добавляли раствор транс-пиперилена в пентане и проводили полимеризацию при 25° в течение 10 час. Очистку транс-пиперилена и растворителей осуществляли согласно [3].

ИК-спектры пленок полипиперилена записывали на спектрометре UR-20 в области $690-1200 \text{ см}^{-1}$. В качестве аналитических полос использовали полосы поглоще-

ния при 740, 967 и 910 см^{-1} , которые, согласно [1], связаны с вне плоскостными деформационными колебаниями 1,4- и 1,2-*цис*-, 1,4- и 1,2-*транс*-групп СН и группы СН₂ в 3,4-положении соответственно. Оптические плотности аналитических полос определяли методом «базовых» линий. Значения мольных коэффициентов экстинкции были взяты из работы [4].

Спектры ПМР были сняты на спектрометре BS487B «Tesla» в растворе ССl₄ с использованием в качестве внутреннего стандарта гексаметилдисилоксана.

Спектры ЯМР-¹³C снимали на спектрометре Bruker WH-90 с рабочей частотой 22,63 МГц. Химические сдвиги б приведены относительно сигнала тетраметилсилана. В качестве внутреннего стандарта использовали сигнал растворителя хлористого метиlena ($\delta=54,01$ м.д.). Условия записи спектров ЯМР-¹³C (введение в раствор моногидрата ацетилацетоната хрома для уменьшения времени релаксации [5]; длительность между импульсами 10 сек.) позволили придать интегральным интенсивностям физический смысл.

Озонолиз полипиперилена проводили в ТГФ по модифицированной методике [6]. Модификация заключалась в том, что продукты озонолиза с целью количественного превращения в кислоты доокисляли кислородом, содержащим каталитические количества озона (~0,5 вес.%). Образующиеся карбоновые кислоты после определения содержания уксусной и муравьиной кислот, метилировали раствором диазометана в эфире. Продукты озонолитического расщепления определяли методом ГЖХ. Хроматограммы для кислот снимали на приборе «Хром-4» с детектором по теплопроводности (неподвижная фаза полизиленгликоль с $M_n=1500$ (15%) на хезасорбе (0,25–0,36 мм), рабочая температура 120°), а для эфиров – на том же приборе с пламеннопионизационным детектором (неподвижная фаза силиконовая жидкость SE-30 (5%) на хезасорбе (0,25–0,36 мм), рабочая температура 100°). В обоих случаях газ-носитель – гелий.

В ИК-спектре полипиперилена присутствуют лишь две аналитические полосы поглощения при 740 и 967 см^{-1} , исходя из чего можно утверждать, что в данном полимере отсутствуют 3,4-звенья. Поскольку полосы поглощения 1,2-*цис*- и 1,4-*цис*-звеньев лежат при 740 см^{-1} , а 1,2-*транс*- и 1,4-*транс*-звеньев – при 967 см^{-1} , то из данных ИК-спектроскопии можно определить лишь суммарное содержание *цис*- и *транс*-звеньев, которые равны ~82 и 18% соответственно.

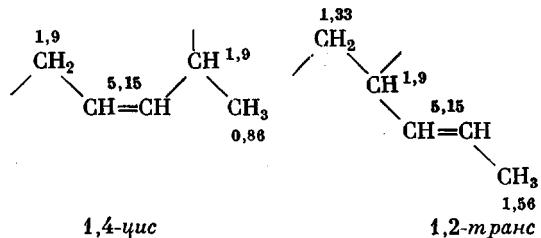
Спектр ПМР состоит из двух дублетов ($\delta=0,86$ и 1,56 м.д.), синглета ($\delta=1,33$ м.д.) и двух мультиплетов ($\delta=1,90$ и 5,15 м.д.). В соответствии с имеющимися литературными данными для полизопрена [7] следует, что дублет в сильном поле относится к метильным протонам 1,4-звеньев, а дублет при 1,56 м.д. – к метильным протонам 1,2-звеньев. Содержание 1,4- и 1,2-звеньев, найденное из соотношения интегральных интенсивностей данных дублетов, составляет ~80 и 20% соответственно. Однако из данных ИК- и ПМР-спектроскопии нельзя решить, какие из четырех возможных структур присутствуют в полипиперилене.

В спектре ЯМР-¹³C в области алифатических углеводородов присутствуют шесть сигналов ($\delta=18,0; 21,1; 32,8; 35,7; 37,5$ и 40,8 м.д.) с соотношением интегральных интенсивностей $\sim 2 : 7,5 : 7 : 7 : 1,5 : 1,8$ соответственно. В области олефиновых углеводородов наблюдается четыре сигнала с $\delta=124,3; 126,5; 136,1$ и 136,9 м.д. Из этих данных следует, что в исследуемом образце полипиперилена присутствуют лишь две структуры. В противном случае число сигналов было бы больше, поскольку известно [8], что химические сдвиги алифатических углеродов, относящихся по крайней мере к 1,4-*цис*- и 1,4-*транс*-конфигурациям, заметно отличаются.

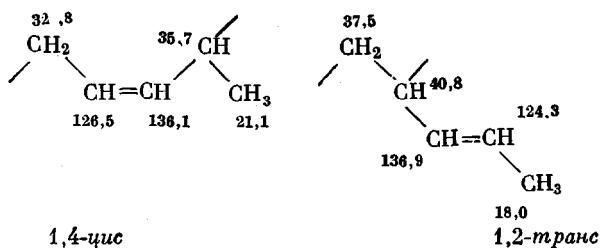
Из совместного анализа данных ИК-, ПМР- и ЯМР-¹³C-спектроскопии следует, что в полипиперилене содержится 18–20% 1,2-*транс*- и 82–80% 1,4-*цис*-звеньев.

Данные озонолитического расщепления подтверждают, что полипиперилен состоит из 80% 1,4- и 18% 1,2-звеньев (по соотношению диметилового эфира метилянтарной и уксусной кислоты). Кроме того, в полимере содержится ~2% 3,4-звеньев, что следует из присутствия в продуктах озонолитического расщепления ~2 мол.% муравьиной кислоты. Отсутствие в продуктах расщепления диметилянтарной кислоты свидетельствует о том, что в последовательностях из нескольких 1,4-звеньев имеет место присоединение звеньев только типа «голова к хвосту».

Зная микроструктуру полимера и по аналогии с данными [7], можно сделать отнесения химических сдвигов протонов полипирилена для 1,4-*цис*- и 1,2-*транс*-звеньев



Отнесения химических сдвигов углеродных атомов проведены в соответствии с имеющимися литературными данными по аналогичным соединениям [9], а также по известным значениям инкрементов метильной группы и двойной связи в *цис*- и *транс*-конфигурациях



Таким образом, только совместное применение ИК-, ПМР- и ЯМР-¹³С-спектроскопии позволило определить микроструктуру полипирилена, синтезированного на данной катализитической системе, которая дополнительно была подтверждена данными хроматографического анализа продуктов озонолиза полипирилена.

Институт химии
Башкирского филиала АН СССР

Поступила в редакцию
20 I 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Якубчик, В. К. Смирнов, Ж. прикл. химии, 36, 156, 1963.
2. M. C. Trockmorton, R. E. Mournighan, Пат. США, 3657205, 1972.
3. Л. Ф. Коврижко, Ю. В. Брянцева, В. И. Раевская, Т. П. Агаркова, Сб. Мономеры. Химия и технология СК, Воронеж, 1964, стр. 78.
4. R. Hampton, Analyt. Chem., 21, 923, 1949.
5. B. Thianlt, H. Mersseman, Organ Magn. Res., 8, 28, 1976.
6. В. Н. Одиноков, Л. П. Жемайтук, Г. А. Толстиков, Изв. АН СССР, серия химич., 1976, 1900.
7. V. P. Simak, G. Fahrbach, Angew. Makromolek. Chem., 16/17, 309, 1971.
8. W. Hoffman, P. Kuzay, W. Kimmer, Plaste und Kautschuk, 21, 423, 1974.
9. J. W. d'Haan, L. J. Van de Ven, Organ. Magn. Res., 5, 149, 1973.