

ется пластифицирующий эффект системы. Это подтверждается тем фактом, что температурные максимумы ТДТ —  $\alpha$ ,  $\sigma_\alpha$  и  $\sigma_n$ , а также максимум  $\text{tg } \delta$  смещаются в более высокие температурные области по сравнению с наблюдаемым смещением максимумов для смесей без стабилизатора.

Появление  $\alpha$  и  $\sigma_\alpha$  поляризационных процессов в ПВХ-композициях, содержащих пластификатор в малых и больших концентрациях, подтверждает представления о том, что в обоих случаях пластификация имеет общий механизм.

Наличие корреляции между данными, полученными по методу ТДТ, и данными, полученными по термомеханическому и диэлектрическому методам, дает основание считать, что метод ТДТ может быть успешно применен при исследовании пластификации полимера.

Высший машино-электротехнический  
институт им. В. И. Ленина, София

Поступила в редакцию  
16 I 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. T. Василев, B. Людсканов, Научни трудове, ВПИ «П. Хилендарски», 4, 49, 1966.
2. H. Solunov, T. Vasilev, N. Ponevsky, Nature, VPI-Plovdiv, 1970, p. 3, 25.
3. B. Г. Людсканов, T. A. Василев, Ю. В. Зеленев, Высокомолек. соед., A14, 161, 1972.
4. M. Perlman, J. Electrochem. Soc., 119, 892, 1972.
5. J. Vanderschueren, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 12, 991, 1974.
6. P. Hedvig, E. Földes, Angew. Makromolek. Chemie, 33, 147, 1974.
7. T. Терзийски, T. Василев, Научни трудове, ВПИ «П. Хилендарски», 12, 67, 1974.
8. J. Turnhout, Thermically Stimulated Discharge of Polymer Electrets, Krips Repro B. V. Meppel, 1972, p. 340.
9. Г. А. Лущекин, Полимерные электреты, «Химия», 1976, стр. 175.
10. H. Solunov, H. Ponevsky, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 13, 1467, 1975.
11. М. Натов, Т. Ганчева, Высокомолек. соед., A12, 273, 1970.
12. П. В. Козлов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 9, 660, 1964.
13. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, 23, 530, 1949.
14. Г. Михайлов, А. Лобанов, Д. Миркамилов, Высокомолек. соед., 8, 135, 1966.

УДК 541.64 : 543.422.23

#### ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ОЛИГОМЕРОВ ФЕНИЛГЛИЦИДИЛОВОГО ЭФИРА МЕТОДОМ ЯМР ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

Куц И. П., Лагодзинская Г. В., Комаров Б. А.,  
Розенберг Б. А.

Ранее нами было показано [1], что при полимеризации фенилглицидилового эфира (ФГЭ) под действием третичных аминов образуются олигомеры, которые имеют узкое ММР ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1,01-1,05$ ). При этом большинство молекул олигомера имеет группу OH и связь C=C в качестве концевых фрагментов. Знание природы этих групп может позволить сделать определенные заключения о механизме полимеризационного процесса. Исследования двойных связей в олигомерах ФГЭ [2-6] не привели к единому мнению как о природе C=C-связей, так и о механизме их образования. Сведения о природе концевых гидроксильных групп вообще отсутствуют.

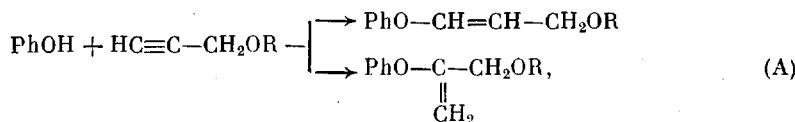
С целью изучения природы концевых групп нами было проведено исследование структуры олигомеров ФГЭ методом ЯМР высокого разрешения. В качестве инициатора полимеризации выбран диметилбензил-амин (ДМБА) как третичный амин, не имеющий водородсодержащих атомов углерода в  $\beta$ -положении относительно атома азота, что способ-

ствует стабильности аммониевых солей на его основе [7], в том числе и алкоголятов тетраалкиламмония и триалкиламмония, являющихся активными растущими центрами полимеризации ФГЭ под действием третичных аминов [4, 5, 8, 9].

Спектры ПМР снимали на спектрометре со сверхпроводящим соленоидом с рабочей частотой 294 МГц, разработанном и изготовленном в ОИХФ АН СССР. В качестве растворителя использовали дейтерированный диметилформамид (ДМФ-*d*<sub>7</sub>). Внутренний стандарт – гексаметилдисилоксан.

Методика очистки компонентов и условия проведения полимеризации описаны в работе [9]. Олигомеры ФГЭ получали полимеризацией мономера под действием ДМБА при 70° с добавками изопропилового спирта и без него и выделяли вакуумированием летучих компонентов при нагревании (не выше 100°). Полноту удаления ДМБА и изопропилового спирта контролировали хроматографически. Фракционирование олигомеров проводили по методике [10].

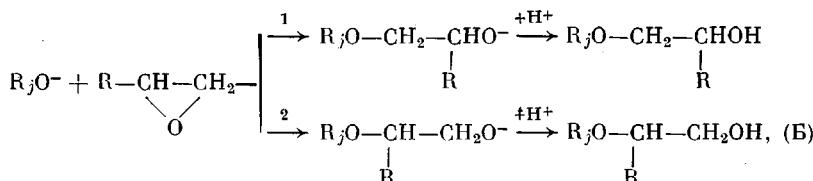
Модельные соединения – γ- и β-феноксиаллиловые спирты, – а также их метиловые эфиры синтезировали по методу, разработанному Шостаковским [11] (схема А). При этом в качестве соединения, содержащего ацетиленовую группу, использовали пропаргиловый спирт и метилпропаргиловый эфир, который получали из пропаргилата натрия и иодистого метила. Структуру эфира определяли методом ЯМР.



где R=H или CH<sub>3</sub>. В обоих случаях образуется смесь изомеров – γ- и β-производных – примерно в эквимольном соотношении.

Проблеме изучения направления раскрытия несимметричных α-окисей посвящено много работ, в том числе и обзорных [12, 13], но до настоящего времени отсутствовали данные о направлении раскрытия эпоксидного цикла ФГЭ в реакции его полимеризации под действием третичных аминов.

Общий спектр аморфной фракции полимера представлен на рис. 1. Так как ФГЭ является несимметричной α-окисью, то возможны два пути раскрытия эпоксидного кольца, что является причиной стерической неоднородности образующегося полимера. Возможность присоединения мономерных звеньев как по типу «голова к хвосту», так и «голова к голове» и «хвост к хвосту» усложняет структуру полимера, что в свою очередь приводит к усложнению спектров ПМР, так что даже на частоте 294 МГц спектры отдельных фракций полимера содержат много линий и трудны для полной расшифровки. Поэтому представлялось целесообразным для выяснения путей раскрытия эпоксидного кольца попытаться использовать сигналы концевых гидроксильных групп.



где R<sub>j</sub> – полимерный остаток. Как видно из схемы (Б), нормальное присоединение α-окиси (реакция (1)) приводит к образованию в процессе обрыва вторичных концевых гидроксильных групп, аномальное (реакция (2)) – первичных. Таким образом, соотношение количеств первичных и вторичных спиртовых групп отражает соотношение вероятностей аномального и нормального путей раскрытия эпоксидного кольца молекулы ФГЭ в процессе его полимеризации под действием ДМБА.

Из рис. 1, *a* видно, что сигналы гидроксильных протонов при комнатной температуре сильно уширены и в таком виде не могут быть исполь-

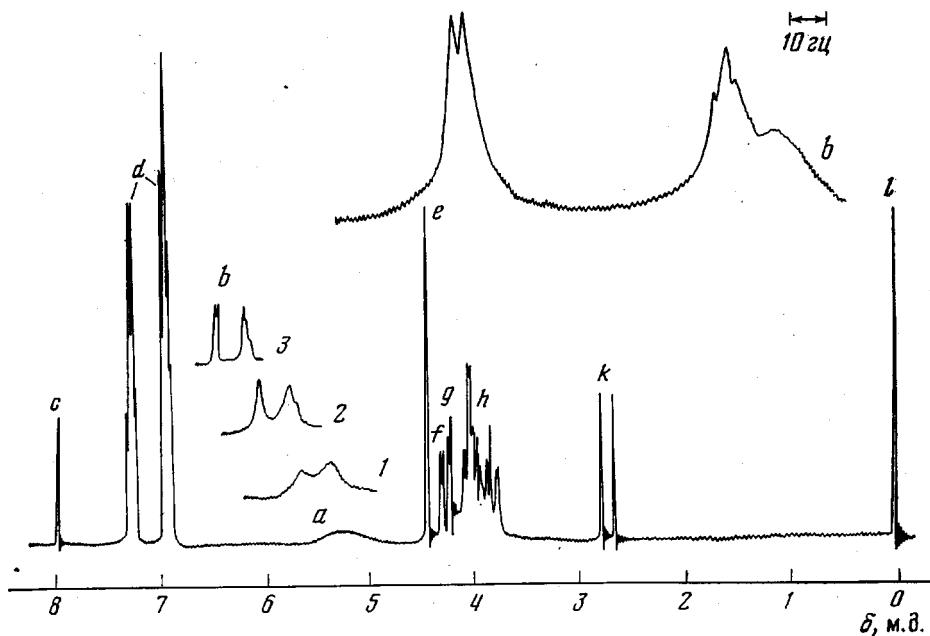


Рис. 1. Общий обзорный спектр ПМР аморфной фракции полимера ФГЭ на частоте 294 Мгц при комнатной температуре:

*a* — протоны гидроксильной группы; *b* — тот же сигнал, но при  $-55^{\circ}$  и в присутствии замедлителя протонного обмена — щелочи ( $1 = -10$ ,  $2 = -30$ ,  $3 = -57^{\circ}$ ); *c* и *k* — ДМФ; *d* — протоны фенильных групп; *e* — изолированная  $\text{CH}_2$ -группа концевого ненасыщенного фрагмента цепи; *f* и *g* — протоны  $\text{C}-\text{CH}_2$ -группы; *h* — протоны углеродного скелета цепи; *l* — внутренний стандарт — тексаметилдисилоксан

зованы для решения задачи. Вообще интерпретация сигналов OH-групп в полимерах часто вызывает затруднения из-за уширения линий, обусловленного значительной вязкостью растворов и наличием протонных обменов в гидроксильных группах. Поэтому для разрешения сигналов протонов OH-групп необходимо при достаточно низкой вязкости замедлить обмен протонов. Возможные пути такого замедления — работа при низких температурах и введение добавок, замедляющих обменный процесс. Нами были использованы оба пути.

Поскольку в основных растворителях, в том числе и в ДМФ, протонный обмен, как правило, идет через «кислые» ионы, образующиеся в результате ионизации растворенных веществ и кислотоподобных примесей [14], была предпринята попытка титрования рабочего раствора полимера в ДМФ-*d*, раствором щелочи в таком же растворителе. За процессом титрования следили непосредственно по спектру ПМР гидроксильных протонов. Таким образом удалось расчленить общий гидроксильный пик на два составляющих, окончательный характер которых был все же не ясен. В дальнейшем для исследования при температурах  $-55^{\circ}$  образцы запаивали и для окончательной расшифровки природы гидроксильных групп использовали термостатирующую приставку, сконструированную в ОИХФ АН СССР. С ее помощью при температуре  $-55^{\circ}$  удалось наблюдать мультиплетную структуру сигналов гидроксильных протонов: дублет от  $\text{CH}-\text{OH}$ - и триплет от  $\text{CH}_2-\text{OH}$ -групп (рис. 1, *b*). В итоге был получен несколько неожиданный результат. Оказалось, что в условиях полимеризации ФГЭ под действием ДМБА примерно в равной степени протекает как нормальное, так и аномальное раскрытие эпоксидного кольца.

Следует подчеркнуть, что вышеизложенные результаты были получены на аморфной фракции полимера, но так как ее содержание при выбранных условиях полимеризации составляет не менее 90% от общей

массы полимера, то вывод о вероятных путях раскрытия эпоксидного кольца, полученный для аморфной фракции, можно перенести на весь полимер.

Было бы очень интересно аналогичным образом изучить кристаллическую фракцию полимера, однако это не удалось сделать из-за того, что она не растворяется ни в каком из доступных растворителей при пониженных температурах. Поэтому был снят только ее обзорный спектр при 140°. Сравнение спектров ПМР аморфной, промежуточной и кристаллической фракций полимера (рис. 2, *a* – *c*) показывает, что молекулы кристаллической фракции обладают гораздо большей жесткостью, чем аморфной, а это связано, по-видимому, со «стереорегулярностью» первой и уменьшением гибкости вследствие этого из-за стерических затруднений, вызванных взаимным влиянием массивных заместителей  $-\text{CH}_2\text{OPh}$  в боковой цепи.

Интересным является также факт уменьшения относительной интегральной интенсивности линий спектра в области 4,3–4,5 м.д. при переходе от аморфной к кристаллической фракции. Как будет показано ниже, эти линии принадлежат протонам ненасыщенной концевой группы. Так как значения молекулярных масс трех фракций довольно близки ( $\bar{M}_v$ , определенные методом гель-проникающей хроматографии, равны 600 (аморфная), 775 (промежуточная) и 825 (кристаллическая фракция)), то можно сделать вывод о том, что содержание ненасыщенных групп в полимере уменьшается при переходе от аморфной к кристаллической фракции.

Ранее было показано [2], что полимеры ФГЭ, полученные полимеризацией мономера под действием третичных аминов без добавок протонодонорных соединений, содержат ненасыщенные группы в количестве примерно одной двойной связи на молекулу полимера. Как показали опыты, практически такое же содержание ненасыщенных групп наблюдается при полимеризации в присутствии протонодонорных соединений. Поэтому большой интерес

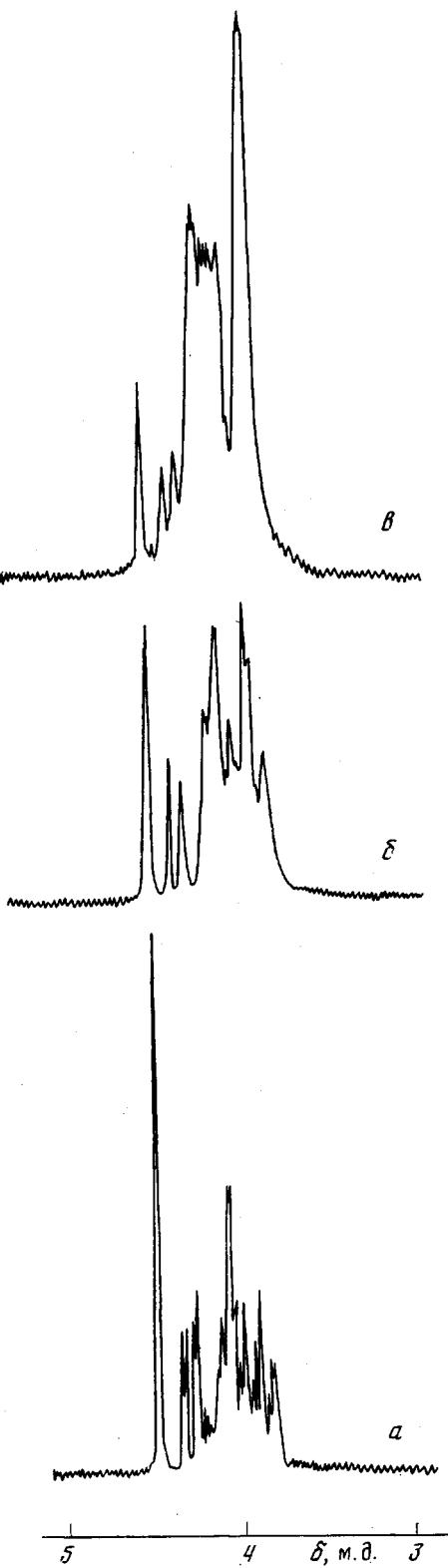


Рис. 2. Фрагменты спектров ПМР аморфной (*a*), промежуточной (*b*) и кристаллической (*c*) фракций полимера ФГЭ

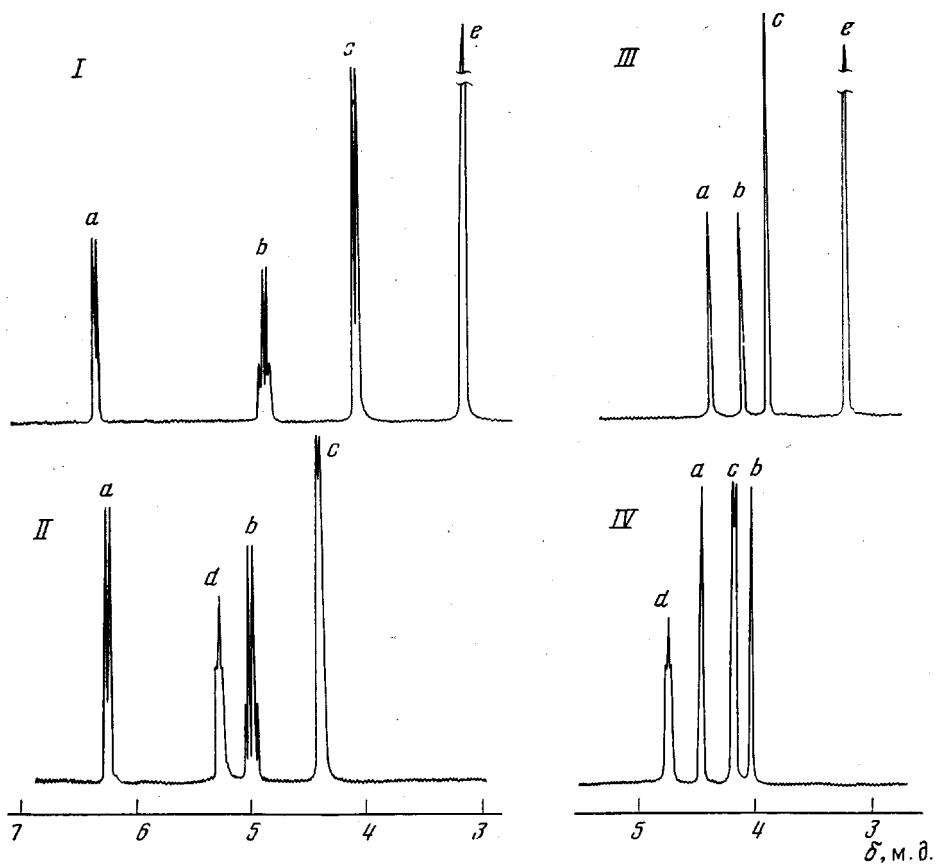
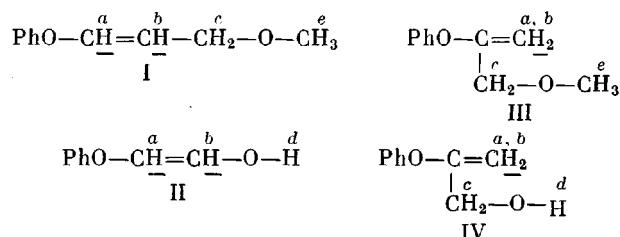


Рис. 3. Фрагменты спектров ПМР модельных соединений I–IV

представляет выяснение природы двойных связей, что даст возможность судить о механизме ограничения роста цепи.

Из общего спектра полимера видно (рис. 1), что в типичных для про-

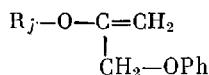
тонов  $-\text{CH}=\text{CH}-$  и  $\text{C}=\text{CH}_2-$  фрагментов областях сигналы отсутствуют, а наблюдаемые в области 4,3–4,7 м.д. линии могут быть отнесены к фрагменту типа  $\text{CH}_2=\text{C}-\text{O}-$  [15]. Для подтверждения этого предположения нами специально были синтезированы следующие модельные соединения, содержащие двойные связи различной природы.



Спектры ПМР этих соединений приведены на рис. 3. Как видно из рисунка, сигналы протонов ненасыщенных групп в соединениях I и II имеют химические сдвиги в областях 5,0 и 6,3 м.д. Таким образом, если допустить наличие в полимере остатка  $\gamma$ -феноксиаллилового спирта,

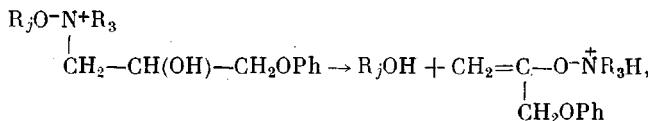
то следовало ожидать в спектре ПМР полимера наличия сигналов в тех же областях. Так как соответствующие линии отсутствуют в спектре, то можно утверждать, что в полимере таких групп нет. В то же время сигналы протонов ненасыщенных групп в соединениях III и IV имеют химические сдвиги в области 4–4,5 м.д., т. е. именно в той области, что и протоны двойной связи полимера, хотя и несколько отличающиеся по величине сдвига.

Сравнивая спектры ПМР соединений III и IV со спектрами полимеров (рис. 1, 2) и исходя из вышеизложенного, можно сделать вывод о том, что ненасыщенная концевая группа в полимере имеет следующую структуру:



и три отдельные линии в спектре ПМР полимера принадлежат этой группе. Другим доказательством служит также соотношение интегральных интенсивностей сигналов неэквивалентных протонов ненасыщенной группы и изолированной (т. е. не имеющей соседних групп с атомами водорода)  $CH_2$ -группы с эквивалентными протонами, равное 1 : 1 : 2, которое одинаково как для модели, так и для полимера. Некоторое различие в положении сигналов протонов в модельном соединении и полимере может быть объяснено влиянием на химический сдвиг протонов анализируемых групп более удаленных участков цепи полимера. Кстати, существенное влияние дальнего заместителя на химический сдвиг протонов в таких системах можно обнаружить, сравнивая спектры модельных соединений III и IV (рис. 3).

На основе вышеизложенных фактов можно предложить один из наиболее вероятных путей ограничения цепи, приводящей к появлению двойных связей в полимере, а именно мономолекулярный обрыв цепи путем  $\beta$ -элиминирования активного растущего центра — алкоголята четвертичного аммония — под действием алcoxид-иона



где  $NR_3 = PhCH_2-N(CH_3)_2$ .

Отделение Института  
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию  
16 I 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Комаров, П. П. Кущ, Б. А. Розенберг, Синтез, модификация, структура и свойства эпоксидных полимеров, Труды I Всесоюзной школы-семинара, Казань, 1978.
2. Y. Tanaka, M. Tomio, H. Kakiuchi, J. Macromol. Sci., A1, 471, 1967.
3. Y. Tanaka, H. Kakiuchi, J. Polymer Sci., 4, A-1, 109, 1966.
4. Л. Н. Пирожная, Высокомолек. соед., A12, 2446, 1970.
5. М. Ф. Сорокин, Л. Г. Шодэ, А. Б. Штейнпресс, Высокомолек. соед., A13, 747, 1971.
6. А. М. Носков, ВИНИТИ, Деп. № 3503-75, 1975.
7. G. A. Harlow, Analyt. Chem., 11, 1487, 1962.
8. K. C. Казанский, А. А. Соловьев, С. Г. Энгелис, Advances in ionic polymerization, Warszawa, 1975.
9. П. П. Кущ, Б. А. Комаров, Б. А. Розенберг, Высокомолек. соед., A21, 1697, 1979.
10. E. Narracott, Brit. plast., 26, 120, 1956.
11. М. Ф. Шостаковский, Простые виниловые эфиры, Изд-во АН СССР, 1952.
12. С. Г. Энгелис, К. С. Казанский. В сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1970, стр. 324.
13. Э. Илл, В. кн. Пространственные эффекты в органической химии, Изд-во иностр. лит., 1960.
14. Н. Г. Юнда, Г. В. Лагодзинская, Б. Г. Манелис, Изв. АН СССР, серия химич., 1975, 2443.
15. А. Гордон, Р. Форд, Спутник химика, «Мир», 1976.