

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XXIX

1987

№ 5

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64:539.2

### РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭПОКСИДИРОВАННЫХ ЗВЕНЬЕВ В ЦЕПИ ЭПОКСИОЛИГОПЕНТЕНАМЕРОВ

Шапиро Ю. Е., Буданов Н. А., Соловьева М. Г.,  
Кошель Н. А., Туров Б. С.

Ранее [1] спектроскопией ПМР обнаружено различие реакционной способности *цис*- и *транс*-звеньев олигопентенамеров в процессе их эпоксидирования.

Цель настоящей работы — изучение распределения эпоксидированных и неэпоксидированных звеньев в цепях олигопентенамеров, преимущественно *цис*- и *транс*-структуры.

Характеристика исходных олигопентенамеров представлена в табл. 1. Олигопентенамеры синтезированы полимеризацией циклопентена с раскрытием цикла в присутствии линейных олефинов [2]. Среднечисленную ММ олигомеров определяли эбуллиоскопическим методом на приборе ЭП-68, непредельность — методом [3]. Эпоксидирование олигопентенамеров осуществляли гидропероксидом *трет*-бутила в среде растворителя толуола в присутствии катализатора ацетилацетоната молибденила по методике [4]. Содержание эпоксигрупп определяли химическим методом [5].

Спектры ПМР исходных и эпоксидированных олигопентенамеров получены на спектрометрах «Тесла BS-467» и «Тесла BS-487C» при рабочих частотах 60 и 80 МГц и 298 К. Хим. сдвиги отсчитывали с погрешностью  $\pm 0,005$  м. д. от сигнала гексаметилдисилоксана, взятого в качестве внутреннего стандарта. Микроструктуру исходных олигопентенамеров и распределение эпоксидированных звеньев в эпоксиолигопентенамерах изучали спектроскопией ПМР со сдвигающим реагентом *три-1,1,2,2,3,3-гептафтор-7,7-диметил-4,6-оксандионат европия* ( $\text{Eu}(\text{fod})_3$ ) [6, 7].

Для определения микроструктуры исходных олигопентенамеров ПМР-спектроскопией (в растворе  $\text{CCl}_4$ ) применяли метод двойного сдвигающего реагента  $\text{AgNO}_3 - \text{Eu}(\text{fod})_3$ , [6]. Весовое соотношение  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  : олигопентенамер варьировали в диапазоне (5—6) : 1 для лучшего разделения сигналов от диад *цис*- и *транс*-звеньев (табл. 1). Распределение эпоксидированных и неэпоксидированных звеньев в цепи эпоксиолигопентенамира определяли методом сдвигающего реагента [7]. Весовое соотношение  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  : эпоксиолигопентенамер варьировали в диапазоне (0,1—1,0) : 1. Оптимальное весовое соотношение, обеспечивающее наилучшее разделение сигналов триад при незначительном их уширении, составило 0,7 : 1. Разделение сигналов от диадных и триадных последовательностей проводили на ЭВМ с относительной погрешностью определения интегральной интенсивности 3—4%.

При введении  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  в раствор олигопентенамира сигналы протонов групп  $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{C}-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}-$  и  $-\text{CH}=\text{CH}-$  разделяются на сиг-

налы триадных последовательностей эпоксидированных (Э) и неэпоксидированных (Н) звеньев. Величина индуцированных парамагнитных

Таблица 1

## Характеристика исходных олигопентенамеров

Образец, №	$\bar{M}_n$	Непре- дельность, % от тео- рии	Микроструктура олигомерной цепи					Коэффи- циент микроге- тероген- ности, $K_m$	
			цис (c)	транс (t)	содержание диад, мол. доли				
			мол. %		c-c	c-t+tc	tt		
1	1500	99,4	16,5	83,5	0,03	0,27	0,70	0,98	
2	6300	97,0	86,4	13,6	0,80	0,12	0,08	0,52	

Таблица 2

Содержание диад, триад (в мол. долях), значения условных вероятностей  $P$  и средних длин неэпоксидированных  $\langle n_h \rangle$  и эпоксидированных  $\langle n_e \rangle$  участков в эпоксиолигопентенамерах

Параметр	Степень эпоксидирования, мол. %					номер образца (табл. 1)
	9,9	23,0	26,6	37,3	39,8	
	1					
HH	0,769	0,587	0,522	0,348	0,315	
HЭ+ЭН	0,218	0,345	0,562	0,507	0,552	
ЭЭ	0,012	0,039	0,041	0,154	0,134	
ННН	0,719	0,526	0,435	0,225	0,167	
ННЭ	0,107	0,144	0,174	0,247	0,296	
ЭНЭ	0,076	0,112	0,118	0,162	0,150	
НЭН	0,086	0,159	0,215	0,150	0,208	
НЭЭ	0,012	0,039	0,034	0,132	0,093	
ЭЭЭ	0	0,020	0,024	0,084	0,086	
$P_{\text{Э}/\text{Н}}$	0,901	0,816	0,741	0,622	0,673	
$P_{\text{Н}/\text{Э}}$	0,117	0,227	0,295	0,421	0,467	
$\langle n_e \rangle$	1,98	1,24	1,34	1,52	1,44	
$\langle n_h \rangle$	10,4	4,18	3,58	2,57	2,25	
$K_m$	1,018	1,043	1,036	1,043	1,140	

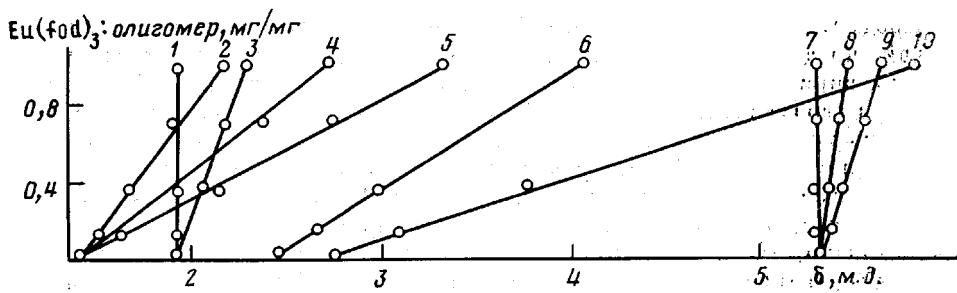
сдвигов сигналов увеличивается (рисунок) в рядах ННН<ННЭ<ЭНЭ, НЭН<НЭЭ<ЭЭЭ,  $-\text{CH}=\text{CH}- < -\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}- < -\text{CH}_2-\text{C}-\text{C}- \leq$

$-\text{CH}-\text{CH}-$ . Отсюда видно, что центром координации европия является

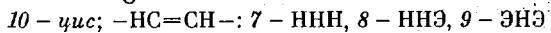
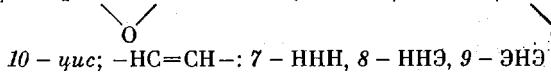
кислород оксиранового цикла. Разделение контуров сигналов от протонов  $-\text{CH}=\text{CH}-$  и  $-\text{CH}_2-\text{C}-\text{C}-$  на три лоренцовы составляющие и послед-

ующее вычисление их интегральных интенсивностей позволило получить количественную информацию о триадном составе эпоксиолигопентенамеров подобно тому, как это было сделано для эпоксиолибутадиенов [8].

Экспериментальные значения содержания триад в эпокси-транс- и эпокси-цис-олигопентенамерах хорошо соответствуют статистике Бернулли, о чем свидетельствуют значения коэффициента микрогетерогенности  $K_m$  (табл. 2). Величина коэффициента микрогетерогенности, несколько большая единицы, при всех изученных степенях эпоксидирования позволяет говорить о некоторой тенденции к альтернированному распределению эпоксизиленов, особенно в эпокси-цис-олигопентенамере (табл. 1, образец 2).



Зависимости величины индуцированного парамагнитного сдвига от весового соотношения  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ : эпокси-транс-олигопентенамер. Отнесение сигналов  $-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}=\text{C}-$ :



Ранее [8] при высокой глубине превращения двойных связей в эпокси-циклоолигобутадиене установлен блочный характер окисления. Можно предположить, что отсутствие подобного явления в эпоксиолигопентенамере обусловлено большей изолированностью в нем двойных связей.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Соловьева М. Г., Буданов Н. А., Кошель Н. А., Шапиро Ю. Е., Туров Б. С. // Тез. докл. Всесоюз. конф. «Химия непредельных соединений». Казань, 1986. С. 152.
- Ефимов В. А., Сумеркин А. Н., Туров Б. С., Вячеславова М. В. // Каучук и резина. 1983, № 5. С. 7.
- Рейхсфельд В. О., Еркова Л. Н., Рубан В. Л. Лабораторный практикум по синтетическим каучукам. Л. 1967. С. 80.
- Попова В. В., Соловьева М. Г., Кошель Н. А., Туров Б. С., Ефимов В. А. // Пром-сть СК, шин и РТИ. 1984, № 12. С. 10.
- Калинина Л. С., Моторина М. А., Никитина Н. И., Хачапуридзе Н. А. Анализ конденсационных полимеров. М., 1984. С. 96.
- Шапиро Ю. Е., Дозорова Н. П., Туров Б. С., Ефимов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1983, Т. 25. № 5. С. 955.
- Шапиро Ю. Е., Дозорова Н. П., Туров Б. С., Швецов О. К. // Журн. аналит. химии. 1978, Т. 33. № 2. С. 393.
- Туров Б. С., Кошель Н. А., Шапиро Ю. Е., Мусабеков Ю. Ю., Быкова В. Н., Антонова Э. Л. // Высокомолек. соед. А. 1981, № 3. С. 216.

Ярославский политехнический институт

Поступила в редакцию  
27.V.1986

УДК 541.64:539.199

#### О ВОЗМОЖНОСТИ СУЩЕСТВОВАНИЯ БОЛЬШОЙ ПОЛИМЕРНОЙ ГЛОБУЛЫ С МАЛЫМ ЯДРОМ

Гросберг А. Ю., Панченко А. Н.

Известно, что возможны два различных типа переходов клубок — глобула в отдельной макромолекуле, находящейся в разбавленном растворе [1, 2]. В простейшем случае точка перехода лежит вблизи  $\theta$ -точки, и сам переход обусловлен тем, что с понижением температуры притяжение начинает доминировать над отталкиванием при парных контактах звеньев. Эта ситуация подробно изучена теоретически [1—3] и экспериментально [4, 5], причем между теорией и экспериментом есть хорошее согласие [6].