

ЛИТЕРАТУРА

- Кирпичников П. А., Мукменева Н. А., Кадырова В. Х., Лиакумович А. Г., Ибраев Ф. М., Демидова В. М., Ширяева Л. В., Лугова Л. И. А. с. 1164233 СССР // Б. И. 1985. № 24.
- Чеботарева Э. Г., Победимский Д. Г., Мукменева Н. А., Кирпичников П. А., Колюбакина Н. С., Ахмадуллина А. Г. // Кинетика и катализ. 1973. Т. 14. № 4. С. 891.
- Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майус З. Н. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М., 1965. С. 375.

Казанский химико-технологический
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
3.VII.1987

УДК 541.64:543.422.23

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЯМР ^{13}C ТЕРМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ОЛИГОБУТАДИЕНДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Бурай А. Х., Слоним И. Я., Шуршалина Е. Н.,
Байдакова З. М., Арцис Е. С.

Олигобутадиенкарбоновые кислоты (ОБДК) могут быть использованы в качестве модифицирующих агентов для увеличения ударной прочности различных полимерных материалов конструкционного назначения. Модификация проводится при повышенных температурах, при которых могут протекать побочные реакции, влияющие как на процесс синтеза, так и на свойства полимерных материалов: деструкция диеновых цепей, раскрытие двойных связей, изменение функциональности концевых групп.

В работе предложен метод исследования термических превращений ОБДК с помощью ЯМР-спектроскопии ^{13}C .

Исследовали ОБДК различной ММ (ОБДК-900 и ОБДК-3000) до и после прогревания при различных температурных (150 , 190 , 220 и 260°) и временных режимах, моделирующих процесс синтеза.

Спектры ЯМР ^{13}C регистрировали на спектрометре WH-90 фирмы «Брукер» методом фурье-преобразования с применением широкополосной развязки спин-спинового взаимодействия с протонами и в режиме внерезонансной развязки. Растворителем служил хлороформ. При расчетах по углеродным спектрам сравнивали сигналы только однотипных групп, что практически исключало ошибки, обусловленные различием времен релаксации и ядерным эффектом Оверхаузера [1]. Для определения времен спин-решеточной релаксации T_1 ядер ^{13}C использовали метод восстановления инвертированной намагниченности.

Синтез ОБДК проводили по методике, описанной в работе [2].

На рис. 1 представлен спектр ЯМР ^{13}C ОБДК-900. Отнесение сигналов (табл. 1) выполнено на основе литературных данных [3–5] и путем сравнительного анализа спектров ОБДК различных ММ. Из спектра видно, что цепь ОБДК композиционно неоднородна и содержит 1,4-цис-, 1,4-транс- и 1,2-звенья; спектр 1,2-звеньев усложнен наличием различных композиционных последовательностей, изомерией положения и стереоизомерией (1,2-звено несимметрично).

В спектре ЯМР ^{13}C ОБДК-900, прогретой в течение 1 ч при 220° (рис. 2), падает (по сравнению со спектром исходной ОБДК-900) интенсивность сигналов концевого кислотного и предконцевого звеньев (a , c , f , g , j , l , n , q , t) и появляются новые пики (u , v , w , x , y , z , q' , t').

На основе литературных данных [6] можно предположить, что при термической обработке ОБДК концевое кислотное звено превращается в:

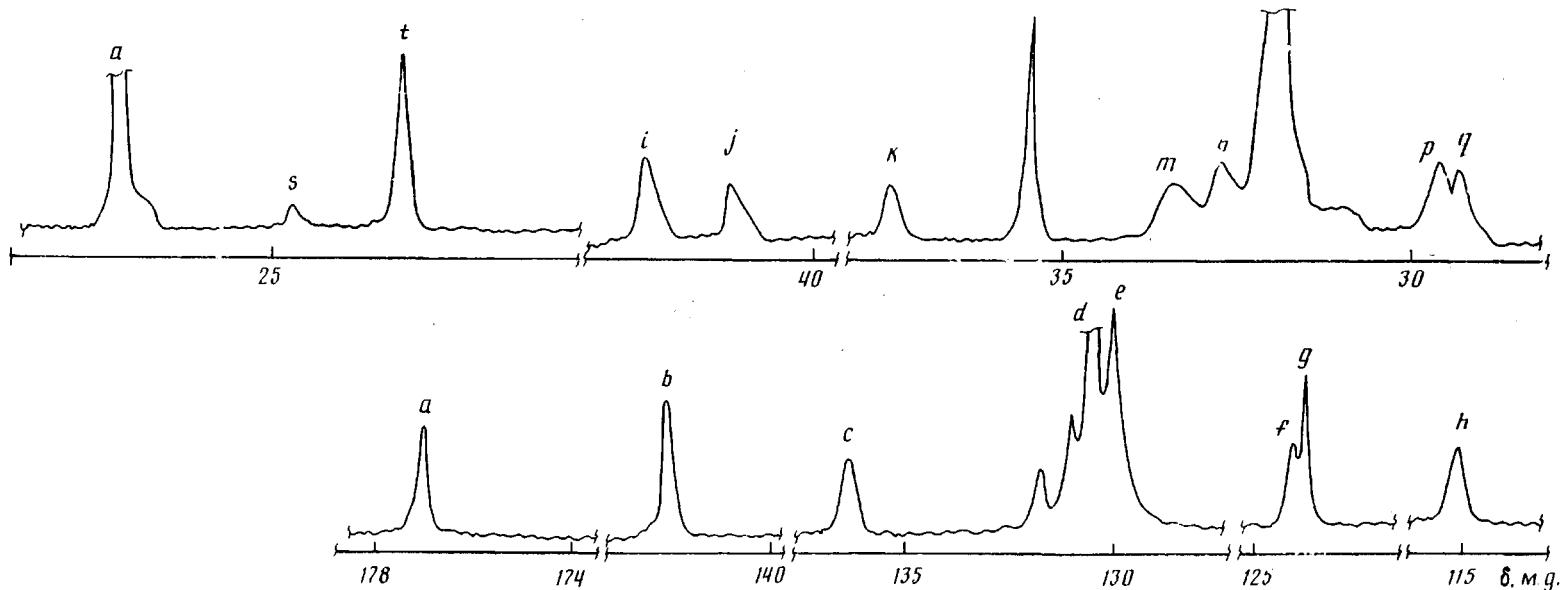
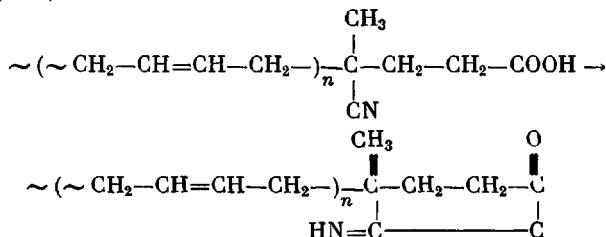


Рис. 1. Спектр ЯМР ^{13}C ОБДК-900 до прогревания (область сигналов 178–174, 143–113, 45–20 м.д.; показаны в разных масштабах). Растворитель хлороформ; число накоплений 35 000

цикл по следующей схеме:



Отнесение сигналов (табл. 1), выполненное путем анализа величин T_1 , и сравнения спектров ОБДК, прогретой различное время, показывает, что

Таблица 1

Хим. сдвиги в спектрах ЯМР ^{13}C ОБДК до и после прогревания

Структурный фрагмент	Название	Обозначение атома С	δ , м.н.
	1,4- <i>цис</i> - (центральное звено)	e r	129,77 27,73
	1,4- <i>транс</i> - (центральное звено)	d o	130,43 32,99
	1,2- (центральное звено)	b n i k m p s	143,0 114,87 43,75 38,49 34,23 30,40 25,22
	Звено, связанное с концевым кислотным звеном	c g j n	136,52 123,42 42,45 33,61
	Концевое кислотное звено	a f l q t	177,02 123,72 36,47 30,15 23,66
	Звено, связанное с циклом	w x z n	135,64 124,04 40,65 33,61
	Концевой цикл	u v y q' t'	178,42 173,59 41,49 28,97 22,93

Пики u , v , w , x , y , z , q' , t' отвечают углеродным атомам цикла и связанного с ним звена и, таким образом, подтверждает сделанное нами предположение.

Из табл. 1 видно, что спектры ЯМР ^{13}C достаточно информативны и позволяют рассчитать: изомерный состав цепи ОБДК до и после прогревания (мольное отношение $R_1=1,2$ -звенья: 1,4-звенья и $R_2=$ *цис*-1,4-звенья:

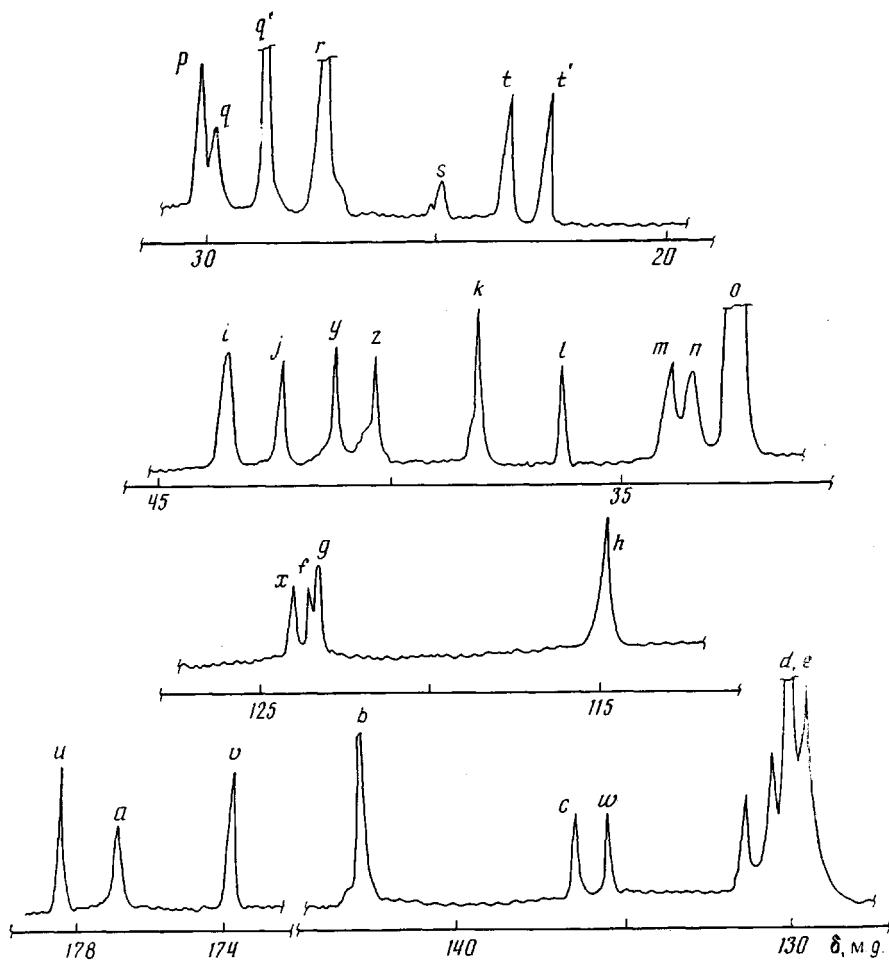


Рис. 2. Спектр ЯМР ^{13}C ОБДК-900, прогретой при 220° в течение 1 ч (область сигналов от 178 до 174 м.д., от 143 до 113 м.д., от 45 до 20 м.д.) показаны в разных масштабах). Растворитель — хлороформ; число накоплений 35 000

транс-1,4-звенья), используя соотношение площадей $S_b, S_d, S_e, S_h, S_i, S_k, S_m, S_o, S_p, S_r, S_s$; среднечисленные ММ до M_0 и после прогревания M_T , степень циклизации концевых кислотных звеньев (СЦ):

$$\bar{M}_0 = 252 + \frac{54(S_r + S_o)}{S_j} (1 + R_1) \quad (1)$$

$$\bar{M}_T = 252 + \frac{54(S_r + S_o)}{S_z + S_j} (1 + R_1) \quad (2)$$

$$\text{СЦ} = \frac{S_t'}{S_t + S_t'} = \frac{S_w}{S_c + S_w} = \frac{S_z}{S_z + S_j} = \frac{S_y}{S_l + S_y} = \frac{S_x}{S_x + S_g} \quad (3)$$

Результаты расчета (табл. 2) показывают: в интервале $150-220^\circ$ двойные связи не затрагиваются, а при 260° начинают расходоваться (на образование сшивки) двойные связи 1,2-звеньев цепи; в интервале $150-220^\circ$ процесс деструкции диеновых цепей не происходит ($M_0 \approx M_T$); для образца, прогретого при 260° , определение M_T по спектру затруднено, вследствие образования сшивок; начиная с 190° функциональность ОБДК меняется ($\text{СЦ} \neq 0$) — концевые кислотные звенья замыкаются в цикл по ранее приведенной схеме.

Таблица 2

Исследование термических превращений ОБДК-900

Режим термообработки		Изомерный состав цепи		M_0, M_T	СЦ, %
T°	время, мин	R_1	R_2		
0	0	0,22	0,30	900	0
150	120	0,21	0,31	905	0
190	120	0,22	0,30	907	17
220	120	0,23	0,33	910	48
260	720	0,05	0,30	—	83

ЛИТЕРАТУРА

1. Mareci T. H., Scott K. N. // Analyt. Chem. 1977. V. 49, № 14, P. 2130.
2. Могилевич М. М., Туров Е. С., Морозов Ю. И. Жидкие углеводородные каучуки. М., 1983. С. 31.
3. Бови Ф. А. ЯМР высокого разрешения макромолекул. М., 1977. С. 239.
4. Tanaka Y., Hatada K. // Polymer Letters Ed. 1973. V. 11. P. 569.
5. Formacek V., Desnoyer L., Kellerhals H. P., Keller T., Clerc J. T. ^{13}C Data Bank. V. 1. Karlsruhe, 1976.
6. Морозов Ю. А., Княжинский С. А., Захаров Н. Д., Федюкин Д. Л. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 9. С. 1942.

Научно-производственное объединение
«Пластмассы»

Поступила в редакцию
10.VII.1987

УДК 541.64:539.199

КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ФУНДАМЕНТАЛЬНОГО ВРЕМЕНИ РЕЛАКСАЦИИ МАКРОМОЛЕКУЛ

Баранов В. Г., Амрибахшов Д. Х., Агранова С. А.,
Френкель С. Я.

Изучение концентрационной зависимости относительной вязкости $\eta_{\text{отн}} = \eta_c / \eta_0$ (η_c — вязкость раствора концентрации c ; η_0 — вязкость растворителя) поли- γ -бензил- L -глутамата в спирализующем растворителе показало [1], что в общем случае в широком интервале концентраций c

$$\ln \eta_{\text{отн}} = ([\eta]_0 c)^a, \quad (1)$$

где $[\eta]_0$ — характеристическая вязкость при бесконечном разбавлении; a — показатель степени: $a=1$ при $[\eta]_0 c < 1$; $a \approx 2/3$ при $[\eta]_0 c > 1$. Как следует из рис. 1, на котором приведены зависимости $\ln \eta_{\text{отн}}$ от $[\eta]_0 c$ в двойном логарифмическом масштабе для ряда фракций ПС в хорошен растворителе (бромоформе), соотношение (1) справедливо не только для палочкообразных, но и для гибкоценных линейных макромолекул.

Попытаемся, используя соотношение (1), построить зависимость фундаментального времени релаксации макромолекулы τ_c от концентрации. Известно [2, 3], что при экстраполяции на бесконечное разбавление для τ справедлив следующий инвариант:

$$\tau_0 = A \frac{M [\eta]_0 \eta_0}{RT}, \quad (2)$$

где M — ММ, T — температура, R — газовая постоянная, A — некоторая константа, которую мы будем считать не зависящей от c .