

Результаты прогноза продолжительности индукционного периода накопления карбонильных групп в ПА-пленках под действием температуры и влаги воздуха

T, K	Ф, доли	τ ₀ , сут		T, K	Ф, доли	τ ₀ , сут	
		расчет	эксперимент			расчет	эксперимент
ПА-6							
393	0	8 ч	3 ч	373	0	2,8	3
373	0,95	1	1-2	353	0,43	10	11
353	0,75	10,5	10-15	333	0,75	40,7	30-40
трехслойная пленка на основе ПА-6							

тации и хранения [1], и, следовательно, полученное уравнение может быть использовано для прогнозирования стойкости ПА-материалов в широком диапазоне температур и влажностей воздуха.

ЛИТЕРАТУРА

- Кузовлева О. Е., Кабальнова Л. Ю., Ярышева Л. М., Ашхинадзе Л. Д., Виноградов А. М., Педъ А. А., Козлов П. В. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 1. С. 54.
- Кузовлева О. Е., Кабальнова Л. Ю., Ярышева Л. М., Педъ А. А., Бакесв Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 3.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
14.IV.1988

Центральный научно-исследовательский
институт материаловедения

УДК 541.64

ИЗУЧЕНИЕ ПОРЯДКА ЧЕРЕДОВАНИЯ ЗВЕНЬЕВ В ЧАСТИЧНО ЭПОКСИДИРОВАННОМ ОЛИГОПЕНТЕНИЛЕНЕ МЕТОДОМ ЯМР ¹³C

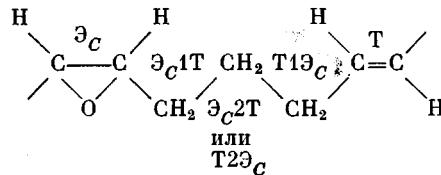
Волынец В. В., Яблонский О. П., Соловьева М. Г.,
Кошель Н. А., Туров Б. С.

Порядок чередования звеньев в эпоксиолигомерах, используемых в качестве покрытий, клеев, заливочных композиций, существенно влияет на их физико-химические свойства. В настоящей работе методом ЯМР ¹³C исследован характер распределения звеньев различной структуры в частично эпоксидированном олигопентенилене (ОП).

Характеристика исходных ОП приведена в табл. 1. ОП получали полимеризацией циклопентена с раскрытием цикла [1]. Среднечисленную \bar{M}_n определяли эбуллиоскопическим методом на приборе ЭП-68, непредельность — методом [2]. Эпоксидирование ОП проводили гидропероксидом трет-бутила [3]. Степень эпоксидирования рассчитывали по спектру ЯМР ¹³C [4]. Близкие значения получали химическим методом [5]. Спектры ЯМР ¹³C снимали на спектрометре BS-567 («Тесла», ЧССР) с рабочей частотой 25,142 МГц в режиме фурье-преобразования с шумовой развязкой от ядер ¹H (ширина полосы 1 кГц) при 20°. Длительность импульса 8 мкс, задержка между импульсами 10 с, число прохождений 200. Стабилизацию проводили на ядрах дейтерия в CDCl₃. Образцы готовили в виде 10%-ных растворов в CDCl₃ и помещали в ампулу диаметром 10 мм. Внутренним стандартом служил ГМДС. Для получения количественной информации о составе олигомеров кроме задержки между импульсами в раствор добавляли моногидрат ацетилцетоната хрома [6].

В работе [7] методом ЯМР ^{13}C исследованы неэпоксидированные полипентенилены. Было показано, что сигналы метиленовых углеродов полипентениленов чувствительны к диадным сочетаниям *цис*- и *транс*-звеньев (рис. 1). Расчет интегральных интенсивностей сигнала V , расщепленного на три компоненты, соответствующие диадным последовательностям *цис-цис*-($C2C$), *цис-транс*-($C2T$) и *транс-транс*-($T2T$) звеньев, позволяет получить статистические характеристики полимерной цепи.

На рис. 2 приведены спектры ЯМР ^{13}C эпоксидированных ОП. В спектрах отдельно регистрируются сигналы *цис*- и *транс*-эпоксидных звеньев (соответственно 56,4 и 58,1 м.д. [8]), что позволяет по их интегральным интенсивностям определить относительное содержание эпоксидных групп. Введем следующие обозначения: С и Т — олефиновые (*цис*-, *транс*-) звенья, \mathcal{E}_t , \mathcal{E}_c — эпоксидные звенья. Обозначение метиленовых углеродов показано на примере диады $\mathcal{E}_c\mathbf{T}$



При идентификации спектров эпоксидированных ОП использовали различные подходы. Прежде всего исходили из того, что в частично эпоксидированном ОП с высоким содержанием *цис*-звеньев (74 мол.%) должны присутствовать в значительных количествах диады $\text{C}\mathcal{E}_c(\mathcal{E}_c\text{C})$. Действительно, в спектре эпоксидированного олигомера (рис. 2, а) в области *цис*-метиленовых углеродов наряду с сигналами исходной структуры $\text{X}(C1C)$ и $\text{XI}(C1T)$ выделяются два интенсивных сигнала VII и IX, принадлежащие метиленовым углеродам диады $\text{C}\mathcal{E}_c$. Интегральные интенсивности их примерно равны, что подтверждает принадлежность этих сигналов общей диаде. Количественный анализ интегральных интенсивностей показывает, что сигнал XI также принадлежит одному из метиленовых углеродов диады $\text{C}\mathcal{E}_c$ (наряду с $C1T$, рис. 1 и 2). Отнесение сигналов проводили с помощью лантаноидного сдвигающего реагента $\text{Eu}^{+3}(\text{fod})_3$. Известно, что $\text{Eu}^{+3}(\text{fod})_3$ образует парамагнитный комплекс с кислородом эпоксидной группы [9]. Вследствие этого резонансные сигналы соседних углеродных атомов сдвигаются в слабое поле, причем тем сильнее, чем ближе они расположены к кислороду. На рис. 3 приведены зависимости парамагнитного сдвига метиленовых углеродов диады $\text{C}\mathcal{E}_c$ от концентрации $\text{Eu}^{+3}(\text{fod})_3$. Из рис. 3 следует, что сигнал VII, испытывающий наибольшее смещение, принадлежит углероду $\mathcal{E}_c1\text{C}$, сигнал XI — $\mathcal{E}_c2\text{C}$, IX — $\text{C}1\mathcal{E}_c$.

Таблица 1

Характеристика исходных олигопентениленов

Образец, №	M_n	Непредель- ность, % от теоретич.	Микроструктура олигомеров по данным ЯМР ^{13}C * ($\pm 0,05$)				
			цис-, мол. %	транс-, мол. %	содержание диад, мол. доли		
					СС	СТ	TT
1	1500	94,4	20	80	0,06	0,32	0,62
2	2000	99,0	55	45	0,45	0,29	0,26
3	3100	99,0	74	26	0,55	0,30	0,15

* Содержание концевого винила в олигомерах, по данным ЯМР ^{13}C , не превышает 2%, и в расчетах его не учитывали.

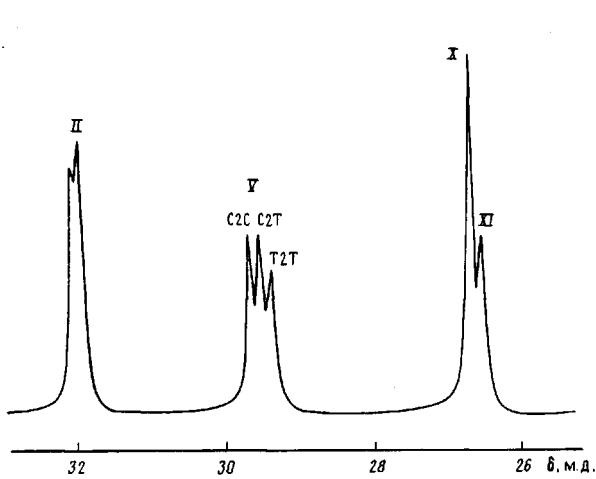


Рис. 1

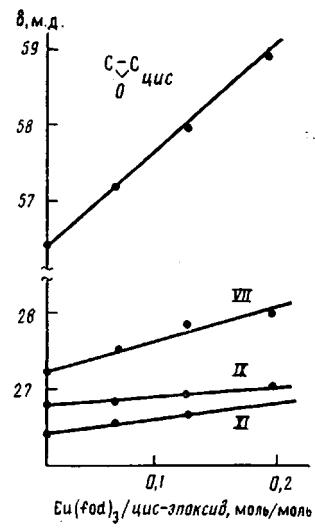


Рис. 3

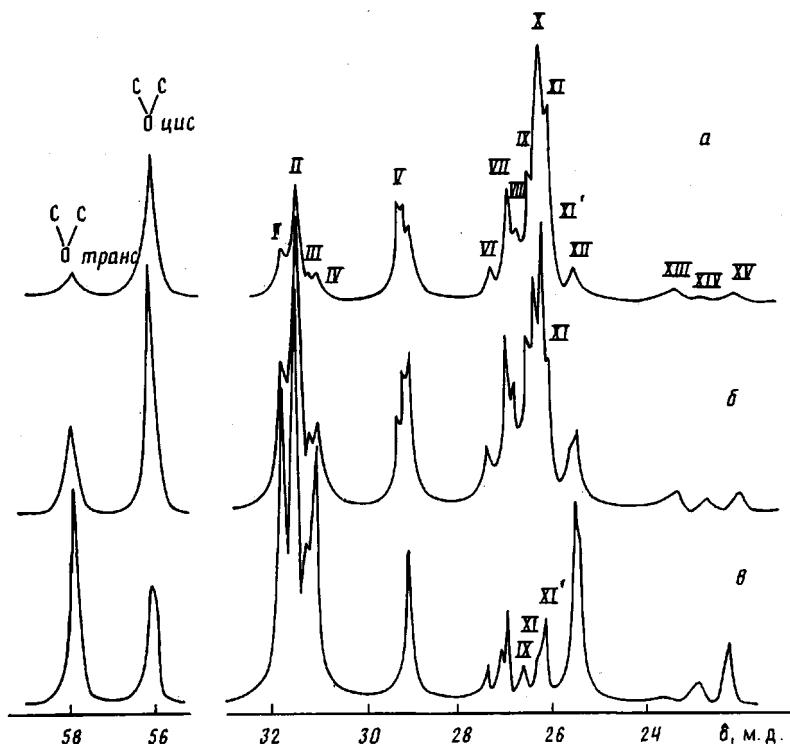


Рис. 2

Рис. 1. Спектр ЯМР ^{13}C алифатической части ОП, содержащего 55 мол. % цис-звеньев (образец 2 из табл. 1)

Рис. 2. Спектры ЯМР ^{13}C алифатической части эпоксидированных ОП, содержащих 74 (а), 55 (б) и 20 мол. % цис-звеньев (в). Степень эпоксидирования 26 (а, б) и 44% (в)

Рис. 3. Зависимости хим. сдвигов метиленовых и цис-эпоксиметиновых атомов углерода в частично эпоксидированном ОП от концентрации $\text{Eu}(\text{fod})_3$

Аналогично на основе количественного анализа интегральных интенсивностей и с помощью Еи(fod)₃ идентифицированы сигналы в частично эпоксидированном транс-ОП, содержащем 80 мол.% транс-звеньев. Установлено, что в диаде Э_tТ сигнал IV принадлежит углероду Э_t1Т, XII – Э_t2Т, I – Т1Э_t.

Дальнейшую расшифровку спектра проводили на основе экспериментально полученных аддитивных параметров хим. сдвигов. В качестве исходной для расчета модели взята последовательность метиленовых фрагментов – полиэтилен с хим. сдвигом 29,5 м.д. (в наших спектрах ему соответствует сигнал среднего метиленового углерода в диаде СТ – С2Т, рис. 1 и 2 [10]). Полиэтиленовую цепь затем модифицировали до структуры эпоксиолигопентенилена, «вводя» в нее олефиновые и эпоксидные группы и внося соответствующие аддитивные поправки в хим. сдвиги метиленовых углеродов.

Коротко остановимся на расчете аддитивных параметров хим. сдвигов. Из спектра ОП (рис. 1) следует, что под влиянием цис-двойной связи сигнал ближайшей метиленовой группы сдвигается в сильное поле в среднем на 2,9 м.д. относительно положения его в полиэтилене (или относительно сигнала С2Т, рис. 1 и 2). Таким образом, 2,9 м.д. – параметр α -замещения цис-двойной связи. Раздельное наблюдение сигналов С1С, С1Т, С2С, С2Т и т. д. в спектре рис. 1 свидетельствует о том, что геометрия двойной связи влияет также на метиленовые углероды, находящиеся в β - и γ -положении к ней, поэтому следует учитывать параметры β - и γ -замещения двойных связей (0,07 м.д.).

Подобным образом из расчета хим. сдвигов метиленовых углеродов в диадах СЭ_c и ТЭ_t, получены аддитивные параметры хим. сдвигов, учитывающие введение в полиэтиленовую цепь цис- и транс-эпоксидных групп. Экспериментально полученные значения поправочных параметров приведены в табл. 2.

На основании данных табл. 2 рассчитаны хим. сдвиги метиленовых углеродов, соответствующие различным диадным последовательностям звеньев. Расчет проводили по формуле

$$\delta = A + \sum_{i=1}^3 D_{i \text{ цис}} m_{i \text{ цис}} + \sum_{i=1}^3 D_{i \text{ транс}} m_{i \text{ транс}} + \sum_{i=1}^3 E_{i \text{ цис}} n_{i \text{ цис}} + \\ + \sum_{i=1}^3 E_{i \text{ транс}} n_{i \text{ транс}},$$

где A – хим. сдвиг ^{13}C полиэтилена (29,5 м.д.); D_i – аддитивный параметр хим. сдвига двойной связи, находящейся на расстоянии i (связей) от рассматриваемого углеродного атома; m_i – количество двойных связей, находящихся на расстоянии i от рассматриваемого углеродного атома; E_i , n_i – параметры, относящиеся к эпоксидным звеньям.

Таблица 2

Аддитивные параметры для расчета хим. сдвигов метиленовых углеродов в частично эпоксидированном ОП

Замещение	Параметр химического сдвига, м. д.			
	цис-олефиновое звено	транс-олефиновое звено	цис-эпоксидное звено	транс-эпоксидное звено
	D_i цис	D_i транс	E_i цис	E_i транс
$\alpha(i=1)$	-2,9	+2,45	-2,3	+1,9
$\beta(i=2)$	+0,07	-0,07	-3,0	-3,6
$\gamma(i=3)$	+0,07	-0,07	+0,2	+0,24

Несколько примеров расчета хим. сдвигов метиленовых углеродов:

$$\delta(\text{Э}_c\text{1C}) = 29,5 + (-2,3) \cdot 1 + 0,07 \cdot 1 = 27,27 \text{ м.д.}$$

$$\delta(\text{Э}_c\text{2C}) = 29,5 + (-3) \cdot 1 + 0,07 \cdot 1 = 26,57 \text{ м.д.}$$

$$\delta(\text{Э}_c\text{2Э}_c) = 29,5 + (-3) \cdot 2 = 23,5 \text{ м.д.}$$

Из табл. 3 следует, что наблюдается хорошее соответствие рассчитанных и экспериментально полученных величин сдвигов. Несколько большие отклонения (до 0,2 м.д.) имеют место в цепях с непрерывной последовательностью эпоксидных звеньев (диады Э_cЭ_c, Э_cЭ_T, Э_TЭ_T), что обусловлено, вероятно, деформацией структуры [11]. Отметим некоторые количественные закономерности. Интегральные интенсивности метиленовых углеродов, входящих в диаду, должны быть равны между собой. В блоках (диады Э_cЭ_c, Э_TЭ_T, СС, ТТ) интегральная интенсивность первого метиленового углерода (Э_c1Э_c) должна быть в 2 раза выше второго (Э_c2Э_c). Из табл. 3 вытекает также равенство интегральных интенсивностей сигналов IV и XII. Количественный анализ интегральных интенсивностей подтверждает корректность отнесения сигналов.

Из спектров рис. 1 и 2 следует, что интегральная интенсивность сигнала V при эпоксидировании несколько уменьшается. Однако расщепления, обусловленные диадными последовательностями *цис*- и *транс*-звеньев, остаются. При этом происходит перераспределение их интегральных интенсивностей (эксперименты с Eu(fod)₃ подтверждают принадлежность

Таблица 3

Хим. сдвиги метиленовых углеродов в частично эпоксидированном ОП

Диада	Метиленовый углерод	Сигнал ЯМР ¹³ C	Хим. сдвиг, м. д.	
			расчетное значение	наблюдаемое значение
СС	С1С	X	26,67	26,65
	С2С	V	29,64	29,65
СТ	С1Т	XI	26,53	26,50
	С2Т	V	29,50	29,50
	Т1С	II	32,02	32,00
ТТ	Т1Т	II	31,88	31,88
	Т2Т	V	29,36	29,34
Э _c С	Э _c 1С	VII	27,27	27,26
	Э _c 2С	XI	26,57	26,43
	С1Э _c	IX	26,80	26,80
Э _c Э _c	Э _c 1Э _c	VI	27,40	27,60
	Э _c 2Э _c	XIII	23,50	23,30
Э _c Т	Э _c 1Т	VIII	27,13	27,40
	Э _c 2Т	XI'	26,43	26,37
	Т1Э _c	I	32,15	32,18
Э _T Т	Э _T 1Т	IV	31,33	31,40
	Э _T 2Т	XII	25,83	25,86
	Т1Э _T	I	32,19	32,18
Э _T С	Э _T 1С	IV	31,47	31,40
	С2Э _T	XII	25,97	25,87
	С1Э _T	IX	26,84	26,80
Э _T Э _T	Э _T 1Э _T	III	31,64	31,53
	Э _T 2Э _T	XV	22,30	22,50
Э _c Э _T	Э _c 1Э _T	VII	27,44	27,26
	Э _c 2Э _T	XIV	22,90	23,05
	Э _T 1Э _c	III	31,60	31,53

данного сигнала неэпоксидированным звеньям). Таким образом, в спектре эпоксидированного олигомера сигнал V несет информацию о характере распределения неэпоксидированной части звеньев. Важное практическое значение имеют сигналы XIII–XV, относящиеся к последовательностям эпоксидированных звеньев. Расчет их интегральных интенсивностей позволяет определить количество эпоксидных звеньев, находящихся в блоках, а также альтернатно чередующихся.

Из изложенного выше следует, что расчет спектра ЯМР ^{13}C частично эпоксидированного ОП позволяет получить детальную информацию о диадном составе эпоксиолигомера и характере распределения в нем звеньев различной структуры. Идентификация спектра, основанная на аддитивной схеме расчета хим. сдвигов, открывает новые возможности в исследовании эпоксидированных олигомеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ефимов В. А., Сумеркин А. Н., Туров Б. С., Вячеславова М. В. // Каучук и резина. 1983. № 5. С. 7.
2. Рейхсфельд В. О., Еркова Л. Н., Рубан В. Л. Лабораторный практикум по синтетическим каучукам. Л., 1967. С. 80.
3. Попова В. В., Соловьева М. Г., Кошель Н. А., Туров Б. С., Ефимов В. А. // Пром-сть ССР, шин и РТИ. 1984. № 12. С. 10.
4. Gemmer R. V., Golub M. A. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1978. V. 16. № 11. P. 2985.
5. Калинина Л. С., Моторина М. А., Никитина Н. И., Хачапуридзе Н. А. Анализ конденсационных полимеров. М., 1984. С. 96.
6. Панасенко А. А., Одиноков В. Н., Монаков Ю. Б., Халилов Л. М., Безина А. С., Игнатюк В. К., Рафиков С. Р. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 9. С. 656.
7. Сятковский А. И., Бабицкий Б. Д., Гаврилова Т. В., Хачатуров А. С. // Исследование строения макромолекул методом ЯМР высокого разрешения. Л., 1983. С. 30.
8. Hayashi O., Takahashi T., Kurichara H., Ueno H. // Polymer J. 1981. V. 13. № 3. P. 215.
9. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. 1976. С. 336.
10. Gatty G., Carbonaro A. // Makromolek. Chem. 1974. B. 175. S. 1627.
11. Hayashi O., Kimura K., OOi J., Ueno H. // Kobunshi Ronbunshu. 1980. V. 37. P. 327.

Научно-исследовательский институт
мономеров для синтетического каучука
Ярославский политехнический институт

Поступила в редакцию
16.II.1988

УДК 541.64:542.952

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ХЕЛАТОВ НА ОСНОВЕ *трис*-АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА МАРГАНЦА (III) И ЦИКЛИЧЕСКИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ — ЭФФЕКТИВНЫХ ИНИЦИАТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ

Браттер М. А., Белогородская К. В., Николаев А. Ф.,
Андреева Е. Д.

β -Дикетонаты переходных металлов являются эффективными инициаторами полимеризации виниловых мономеров. Среди них наиболее активны соединения марганца (III), причем при частичной замене лигандов возможно получение разнолигандных комплексов, обладающих более низкой термостабильностью и лучшей инициирующей активностью.

Одним из перспективных способов использования хелатов марганца (III) в качестве инициатора является проведение процесса в водной