

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sobajima S.* // J. Phys. Soc. Japan. 1967. V. 23. P. 1070.
2. *Gill D., Klein M. P., Kotowycz G.* // J. Amer. Chem. Soc. 1968. V. 90. P. 6870.
3. *Orwoll R. D., Vold R. L.* // J. Amer. Chem. Soc. 1971. V. 93. P. 5335.
4. *Iizuka E.* // J. Phys. Soc. Japan. 1973. V. 34. P. 1054.
5. *Iizuka E.* // Advances Polymer Sci. 1976. V. 20. P. 79.
6. *Кольцов А. И., Бельникевич Н. Г., Грибанов А. В., Папков С. П., Френкель С. Я.* // Высокомолек. соед. Б. 1973. Т. 15. № 9. С. 645.
7. *Грибанов А. В., Бельникевич Н. Г., Кольцов А. И., Френкель С. Я.* // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 6. С. 440.
8. *Roth H., Decker V., Roth H.-K., Koltsov A. I., Gribanov A. V.* // Faserforsch. und Textiltech. 1978. V. 29. S. 142.
9. *Волчек Б. З., Пуркина А. В., Медведева Д. А.* // Синтез, структура и свойства полимеров/Под ред. Котона М. М. М., 1989. С. 92.
10. *Рудковская Г. Д., Шабсэльс В. М., Барановская И. А., Ульянова Н. Н., Любина С. Я., Безрукова М. А., Власов Г. П., Эскин В. Е.* // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 1. С. 133.
11. *Fuller W. D., Verlander M. S., Goodman M.* // Biopolymers. 1976. V. 15. № 9. P. 1869.
12. *Edelson M., Blout G. R.* // J. Amer. Chem. Soc. 1957. V. 79. P. 3948.
13. *Khokhlov A., Semenov A.* // Physica. A. 1982. V. 112. P. 605.
14. *Ronca G., Yoon D.* // J. Chem. Phys. 1985. V. 83. P. 373.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
05.11.90

УДК 541.64 : 543.422.25

© 1991 г. В. В. Волынец, М. Г. Соловьева, О. П. Яблонский,  
Н. А. Кошель, Б. С. Туров

### ИЗУЧЕНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ЭПОКСИДИРОВАННЫХ ОЛИГОПЕНТЕНИЛЕНОВ МЕТОДОМ ЯМР <sup>13</sup>C

Методом ЯМР <sup>13</sup>C определен диадный состав эпоксицированных олигопентениленов разного строения и функциональности. Выявлены различия в реакционной способности пентениленовых звеньев в процессе гидропероксидного эпоксицирования в зависимости от характера расположения их в цепи олигомера, связанные главным образом с конфигурационными и конформационными особенностями макромолекулы олигопентенилена.

В литературе имеются довольно противоречивые сведения относительно характера влияния эпоксигрупп на активность соседних двойных связей в процессе надкислотного эпоксицирования диеновых полимеров. Так, в работах [1, 2] на основе анализа триадного состава эпоксиполимеров было определено близкое к случайному распределение эпоксицированных и мономерных звеньев в эпокси-*цис*-полибутадиене и эпокси-*транс*-полиизопрене. Это позволило сделать вывод о том, что двойная связь олефиновых атомов углерода полибутадиена и полиизопрена является в достаточной степени изолированной, и введение эпоксидной группы не влияет на место протекания последующей реакции.

В то же время в работе [3] установлен отрицательный индукционный эффект кислорода эпоксигруппы на соседнюю двойную связь при эпоксицировании *транс*-полиизопрена, что приводит к альтернатному распределению прореагировавших и исходных звеньев.

Представляло интерес определить с помощью метода ЯМР <sup>13</sup>C микроструктуру эпоксицированных олигопентениленов (ОП) с целью установления способности пентениленовых звеньев в различных диадных сочетаниях к гидропероксидному эпоксицированию.

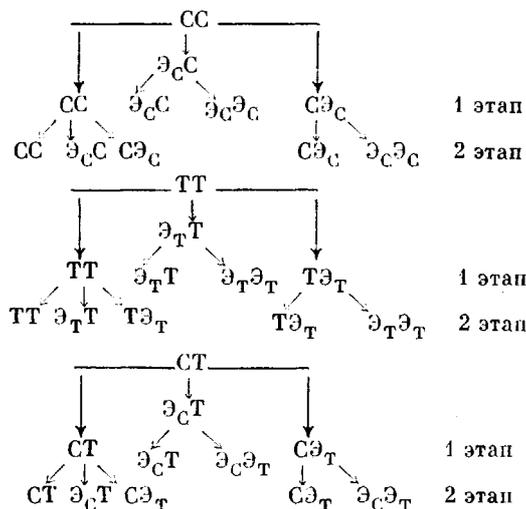
Микроструктура исходных олигопентениленов по данным ЯМР  $^{13}\text{C}$ 

Образец, №	Содержание звеньев, мол. % ( $\pm 0,05$ )		Содержание диад, мол. доли ( $\pm 0,05$ )			Кoeffици- циент микроре- гетероген- ности	Средние длины блоков	
	цис-	транс-	СС	СТ+ТС	ТТ		$n_{\text{СС}}$	$n_{\text{ТТ}}$
1	20	80	0,06	0,32	0,62	0,94	1,25	5,00
2	55	45	0,45	0,29	0,26	0,60	3,80	3,00
3	74	26	0,55	0,30	0,15	0,71	5,40	1,90

ОП получали полимеризацией циклопентена с раскрытием цикла [4]. Микроструктура исходных ОП приведена в табл. 1. Средние длины блоков рассчитывали согласно работе [5]. Методика приготовления эпоксицированных ОП приведена в работе [6]. Спектры ЯМР записывали на спектрометре BS-567 («Тесла», ЧССР) с рабочей частотой 25,142 МГц в режиме фурье-преобразования с шумовой развязкой от ядер  $^1\text{H}$  (ширина полосы 1 КГц) при 20°. Ширина импульса 8 мкс, задержка между импульсами 10 с, число проходов 200. Стабилизацию проводили на ядрах дейтерия в  $\text{CDCl}_3$ . Образцы готовили в виде 10%-ных растворов в  $\text{CDCl}_3$  и помещали в ампулы диаметром 10 мм. Для получения количественной информации о составе образцов кроме задержки между импульсами в раствор добавляли моногидрат ацетилацетоната хрома [7].

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  эпоксицированных ОП и отнесение сигналов приведены ранее в работе [8]. Приняты следующие обозначения звеньев: С и Т — олефиновые (цис-, транс-) звенья, Э<sub>Т</sub> и Э<sub>С</sub> — эпоксидные звенья. Из расчета интегральных интенсивностей сигналов алифатической части спектра ЯМР  $^{13}\text{C}$  определено содержание диадных комбинаций звеньев (табл. 2).

Для детального изучения закономерностей эпоксицирования ОП на основе методов теории вероятности зависимых событий [9] была предложена схема последовательного (двухэтапного) эпоксицирования цис- и транс-звеньев в диадах СС, СТ и ТТ



Приняты традиционные обозначения условных вероятностей, например,  $P(A|B)$  — условная вероятность события  $A$  при условии реализации события  $B$ .

На основе анализа алгебры событий для процессов эпоксицирования каждого из трех видов диад СС, ТТ и СТ по приведенным схемам можно

Таблица 2

## Содержание диад и средние длины блоков в эпоксицированных ОП

Образец, №	Степень эпоксици- рования, мол. %	Содержание диад *, мол. %										Средние длины блоков				
		СС	ЭСС	ЭСЭС	СТ	ЭСТ	СЭТ	ЭСЭТ	ТТ	ЭТТ	ЭТЭТ	$n_{ЭСЭС}$	$n_{СС}$	$n_{ЭТЭТ}$	$n_{ТТ}$	
1	1 <sub>1</sub>	23,0	0,023	0,029	0,009	0,158	0,101	0,037	0,024	0,407	0,191	0,022	1,12	1,15	1,17	3,75
	1 <sub>2</sub>	35,0	0,018	0,030	0,012	0,119	0,097	0,057	0,047	0,283	0,273	0,066	1,14	1,13	1,35	3,07
	1 <sub>3</sub>	44,0	0,012	0,020	0,020	0,075	0,102	0,044	0,064	0,200	0,350	0,104	1,22	1,11	1,45	2,81
2	2 <sub>1</sub>	26,0	0,180	0,210	0,042	0,167	0,100	0,016	0,028	0,189	0,050	0,032	1,26	2,27	1,68	2,34
	2 <sub>3</sub>	43,4	0,060	0,240	0,090	0,094	0,200	0,006	0,031	0,151	0,060	0,044	1,38	1,40	1,91	2,01
3	3 <sub>1</sub>	26,0	0,220	0,310	0,060	0,155	0,110	0,010	0,007	0,120	0,007	0,010	1,28	2,60	1,83	1,87
	3 <sub>3</sub>	43,8	0,140	0,352	0,075	0,120	0,150	0,010	0,027	0,085	0,035	0,030	1,28	2,00	1,83	1,61

\* Погрешность эксперимента  $\pm 15\%$ .

получить системы уравнений, связывающие экспериментально измеренные концентрации различных диад в эпокси-ОП, нормированные к исходному ОП, с вероятностями эпексидирования отдельных звеньев:

$$[CC] = (1 - P(\partial_c CUC\partial_c | CC))^2 \quad (1.1)$$

$$[\partial_c C] = P(\partial_c CUC\partial_c | CC) (1 - P(\partial_c CUC\partial_c | CC) + P(\partial_c CUC\partial_c | CC) \times \\ \times (1 - P(\partial_c \partial_c | \partial_c CUC\partial_c))) \quad (1.2)$$

$$[\partial_c \partial_c] = P(\partial_c CUC\partial_c | CC) P(\partial_c \partial_c | \partial_c CUC\partial_c) \quad (1.3)$$

$$[TT] = (1 - P(\partial_T TUT\partial_T | TT))^2 \quad (2.1)$$

$$[\partial_T T] = P(\partial_T TUT\partial_T | TT) (1 - P(\partial_T TUT\partial_T | TT) + \\ + P(\partial_T TUT\partial_T | TT) (1 - P(\partial_T \partial_T | \partial_T TUT\partial_T))) \quad (2.2)$$

$$[\partial_T \partial_T] = P(\partial_T TUT\partial_T | TT) P(\partial_T \partial_T | \partial_T TUT\partial_T) \quad (2.3)$$

$$[CT] = (1 - P(\partial_c T | CT) - P(C\partial_T | CT))^2 \quad (3.1)$$

$$[\partial_c T] = P(\partial_c T | CT) (1 - P(\partial_c T | CT) - P(C\partial_T | CT) + \\ + P(\partial_c T | CT) (1 - P(\partial_c \partial_T | \partial_c T))) \quad (3.2)$$

$$[C\partial_T] = P(C\partial_T | CT) (1 - P(\partial_c T | CT) - P(C\partial_T | CT) + \\ + P(C\partial_T | CT) (1 - P(\partial_c \partial_T | C\partial_T))) \quad (3.3)$$

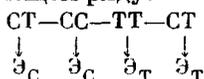
$$[\partial_c \partial_T] = P(\partial_c T | CT) P(\partial_c \partial_T | \partial_c T) + P(C\partial_T | CT) \times \\ \times P(\partial_c \partial_T | C\partial_T) \quad (3.4)$$

В правых частях систем уравнений (1.1)–(1.3), (2.1)–(2.3) и (3.1)–(3.4) соблюдается условие нормировки по концентрациям соответствующих диад.

Системы уравнений (1.1)–(1.3) и (2.1)–(2.3) решаются аналитически. Система (3.1)–(3.4) аналитически не решается, поэтому ее решение проводили на ЭВМ численно методом покоординатного спуска.

Результаты вычислений вероятностей эпексидирования первого и второго звеньев в различных диадах представлены в табл. 3.

Анализ результатов табл. 3 проводили по нескольким направлениям. Из сравнения вероятностей  $P(\partial_c C | CC)$ ,  $P(\partial_T T | TT)$ ,  $P(\partial_c T | CT)$  и  $P(C\partial_T | CT)$  следует, что активность эпексидирования звеньев ОП (образцы 2, 3) уменьшается в следующем ряду:



Это означает, что в процессе эпексидирования наиболее активно *цис*-звено в любом диадном сочетании (вероятность вступления его в реакцию в 2–3 раза выше, чем *транс*-звена). *Цис*-звено вступает в реакцию легче, когда оно находится рядом с *транс*-звеном, *транс*-звено предпочтительнее эпексидируется в блоке, т. е. также рядом с *транс*-звеном. В образце 1 влияние соседнего звена на эпексидирование *цис*- и *транс*-звеньев не проявляется ( $P(\partial_c C | CC) \cong P(\partial_c T | CT)$ ,  $P(\partial_T T | TT) \cong P(C\partial_T | CT)$ ). По-видимому, это связано с тем, что в *транс*-ОП (образец 1) практически каждая диада *CC* (доля которых очень мала, табл. 1) находится в окружении *транс*-звеньев, что не позволяет оценить истинную активность эпексидирования *цис*-звеньев.

Из сравнения вероятностей  $P(\partial_c \partial_c | \partial_c C)$ ,  $P(\partial_T \partial_T | \partial_T T)$ ,  $P(\partial_c \partial_T | \partial_c T)$  и  $P(\partial_c \partial_T | C\partial_T)$  следует, что на второй стадии эпексидирования во всех изученных ОП наиболее активно *цис*-звено, находящееся рядом с эпексидируемым *транс*-звеном. Затем с большей вероятностью вступает в реакцию *транс*-звено рядом с эпексидируемым *транс*-звеном ( $C\partial_T \rightarrow T\partial_T \dots$ ).



Условные вероятности эпексидирования звеньев ОП

Образец, №	Условные вероятности образования диад							
	(Э <sub>С</sub> С СС)	(Э <sub>С</sub> Э <sub>С</sub>  Э <sub>С</sub> С)	(Э <sub>Т</sub> Т ТТ)	(Э <sub>Т</sub> Э <sub>Т</sub>  Э <sub>Т</sub> Т)	(Э <sub>С</sub> Т СТ)	(СЭ <sub>Т</sub>  СТ)	(Э <sub>С</sub> Э <sub>Т</sub>  Э <sub>С</sub> Т)	(Э <sub>С</sub> Э <sub>Т</sub>  СЭ <sub>Т</sub> )
1 <sub>1</sub>	0,193	0,192	0,095	0,095	0,196	0,102	0,081	0,576
1 <sub>2</sub>	0,225	0,220	0,165	0,160	0,238	0,152	0,065	0,871
1 <sub>3</sub>	0,260	0,370	0,225	0,180	0,257	0,229	0,123	0,841
2 <sub>1</sub>	0,175	0,139	0,083	0,358	0,204	0,062	0,156	0,922
2 <sub>3</sub>	0,305	0,189	0,116	0,374	0,441	0,026	0,161	0,861
3 <sub>1</sub>	0,195	0,131	0,030	0,610	0,226	0,031	0,020	0,644
3 <sub>3</sub>	0,252	0,131	0,125	0,400	0,343	0,031	0,199	0,584

Дальнейший анализ табл. 3 показывает, что в эпокси-*транс*-ОП (т. е. в цепях с длинными последовательностями *транс*-звеньев в исходном олигомере, образец 1) распределение эпоксидированных *транс*-звеньев хаотично при всех степенях эпоксидирования ( $P(\text{Э}_T\text{Т}|\text{ТТ}) \cong P(\text{Э}_T\text{Э}_T|\text{Э}_T\text{Т})$ ). Четко выраженное блочное распределение эпокси-*транс*-звеньев наблюдается в смешанном и *цис*-ОП (образцы 2 и 3,  $P(\text{Э}_T\text{Э}_T|\text{Э}_T\text{Т}) > P(\text{Э}_T\text{Т}|\text{ТТ})$ ). Обращаясь к микроструктуре исходных ОП (образцы 2 и 3), можно сделать вывод, что блочно эпоксидируются *транс*-звенья, представляющие блоки небольшой длины (2–3 звена) в окружении *цис*- или эпокси-*цис*-звеньев. Во всех исследованных ОП (за исключением образцов 2<sub>3</sub> и 3<sub>3</sub> со степенями эпоксидирования >40%) эпокси-*цис*-звенья распределяются хаотично ( $P(\text{Э}_С\text{С}|\text{СС}) \cong P(\text{Э}_С\text{Э}_С|\text{Э}_С\text{С})$ ). При высоких степенях эпоксидирования (>40%) у ОП с блочным расположением звеньев (образцы 2<sub>3</sub> и 3<sub>3</sub>) проявляется тенденция к альтернатному чередованию эпокси-*цис*- и *цис*-пентениленовых звеньев ( $P(\text{Э}_С\text{Э}_С|\text{Э}_С\text{С}) < P(\text{Э}_С\text{С}|\text{СС})$ ).

Установленные закономерности в распределении вероятностей эпоксидирования различных звеньев можно объяснить, исходя из конфигурационных и конформационных особенностей макромолекулы ОП.

Известно [10], что большей реакционной способностью обладает двойная связь в *цис*-конфигурации вследствие «цисоидного напряжения отталкивания».

В то же время *цис*-конфигурация цепи ОП имеет меньший период идентичности по сравнению с *транс*-конфигурацией и, следовательно, более свернутую конформацию. Это затрудняет взаимодействие комплекса катализатор — гидропероксид с двойной связью олигомера, приводящее к образованию эпоксида. Поэтому активность *цис*-связи в диаде СС или внутри *цис*-блока ниже, чем в диаде СТ.

В случае, когда часть звеньев уже эпоксидирована в диады СЭ<sub>С</sub> и ТЭ<sub>С</sub>, по-видимому, проявляется влияние эпоксикислорода на соседнюю двойную связь, которое выражается в уменьшении электронной плотности этой связи, и, как следствие, в снижении ее активности по отношению к электрофильному агенту. Представления о возможности создания конформаций, в которых функциональная группа взаимодействует с двойной связью в соединениях типа  $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{X}$  (где X=ОН; ОСН<sub>3</sub>,  $n=2-5$ ), повышая или понижая электронную плотность, высказаны в работе [11].

В диадах ТЭ<sub>Т</sub> и СЭ<sub>Т</sub> влияние эпоксикислорода из-за более развернутой конформации не обнаружено.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hayasi O., Kimura K., Ooi J., Ueno H. // Kobunshi Ronbunshu. 1980. V. 37. P. 327.
2. Hayasi O., Takahashi T., Kurichara H., Ueno H. // Polymer J. 1981. V. 13. № 3. P. 245.
3. Туторский И. А., Ходжаева И. Д., Догадкин Б. А. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 26. № 1. С. 157.

4. Ефимов В. А., Сумеркин А. Н., Туров Б. С., Вячеславова М. В. // Каучук и резина. 1983. № 5. С. 7.
5. Бови Ф. А. ЯМР высокого разрешения макромолекул. М., 1967. С. 181.
6. 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.
7. Панасенко А. А., Одиноков В. Н., Монаков Ю. Б., Халилова Л. М., Безина А. С., Игнатюк В. К., Рафиков С. Р. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 9. С. 656.
8. Вольнец В. В., Яблонский О. П., Соловьева М. Г., Кошель Н. А., Туров Б. С. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 2. С. 98.
9. Коваленко И. Н., Филиппова А. А. Теория вероятностей и математическая статистика. М., 1982. 256 с.
10. Вороненков В. В. // Успехи химии. 1975. Т. 44. № 4. С. 673.
11. Иванова Т. М., Архипова С. Ф., Кучатова-Шемякина Г. П. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1973. № 7. С. 1521.

Научно-производственное объединение  
«Ярсинтез»  
Ярославский политехнический институт

Поступила в редакцию  
15.11.90

УДК 541.64 : 539.199

© 1991 г. Л. В. Кавецкая, А. Г. Морозов, А. В. Павлов,  
Л. И. Чудина, М. В. Мягков

### ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ И КОНФОРМАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИАМИДОКИСЛОТЫ И ПОЛИАМИДОИМИДА НА ЕЕ ОСНОВЕ

Исследованы гидродинамические, молекулярно-массовые и конформационные характеристики полиамидоаминокислоты, синтезированной методом низкотемпературного двухстадийного синтеза в среде ДМАА на основе ангидрохлорангидрида тримеллитовой кислоты и диаминодифенилового эфира дифенилолпропана, и полиамидоимида с различной степенью имидизации, полученного из полиамидоаминокислоты путем последующей термической циклодегидратации. Для изученных полимеров определены константы уравнений Марка – Куна – Хаувинка и уравнения зависимости константы седиментации от ММ, а также параметры равновесной гибкости с анализом применимости различных методов их оценки. Экспериментальные данные указывают на высокую равновесную гибкость макромолекул исследованных полимеров. При достижении степени имидизации 60% наблюдается заметное увеличение гибкости макромолекул полиамидоимида, которая не изменяется при дальнейшей имидизации.

В ряду термостойких полимеров полиамидоимида (ПАИ) занимают особое место вследствие уникального сочетания высокой тепло- и термостойкости с хорошими физико-механическими свойствами и растворимостью в амидных растворителях, облегчающей их переработку.

Получение ПАИ различными методами исследовано достаточно подробно [1, 2]. При использовании двухстадийного метода синтеза через промежуточное образование полиамидоаминокислоты (ПААК) с последующей термической циклодегидратацией и получением конечного ПАИ исследование изменений гидродинамических и конформационных характеристик макромолекул на каждой стадии термообработки как правило не проводится.

Цель настоящей работы состоит в исследовании гидродинамических и конформационных характеристик ПААК, ПААК со степенью имидизации ~60% (ПААК – ПАИ-60) и ~85% (ПААК – ПАИ-85).

Исходную ПААК получали методом низкотемпературного двухстадийного синтеза в среде ДМАА на основе ангидрохлорангидрида тримеллитовой кислоты и диаминового эфира дифенилолпропана. Путем последующей