

УДК 678.674:678.01:53

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВТОРЫХ МОМЕНТОВ ЛИНИИ ЯДЕРНОГО
МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА ДЛЯ ОТВЕРЖДЕННЫХ
НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИЭФИРОВ**

H. M. Град, И. М. Альшиц

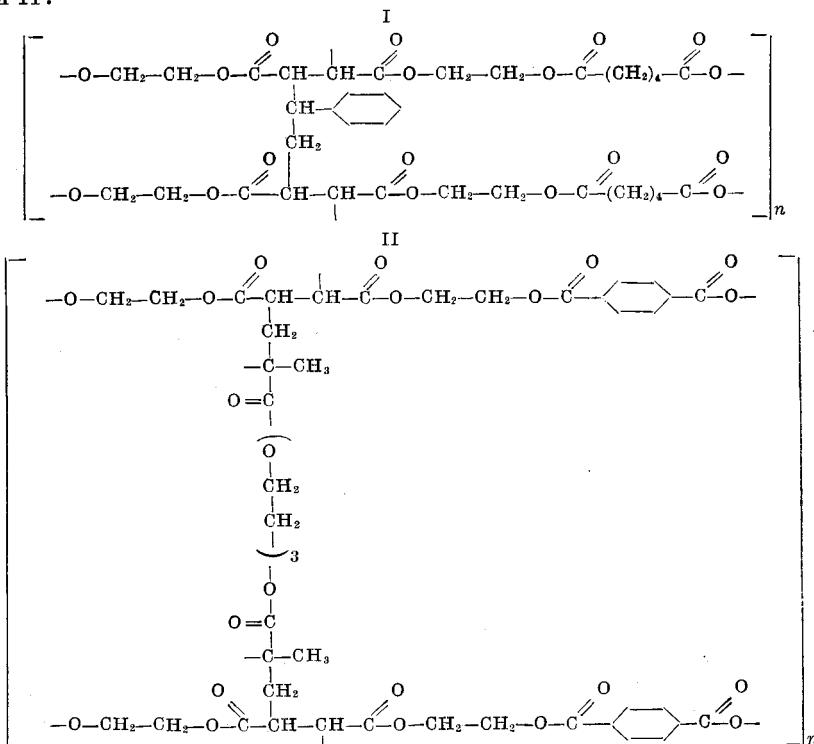
Применение метода ЯМР к изучению полимеров [1] за последние годы значительно расширилось. Но данных, касающихся изучения методом ЯМР структуры или свойств отверженных ненасыщенных полиэфиров, несмотря на их широкое практическое использование, в литературе нет. Появившиеся работы касаются применения метода ЯМР для изучения процесса отверждения ненасыщенного полиэфира за первые 18 час. [2], а также для изучения составов неотверженных полимеров [3].

Эта работа посвящена сравнительному изучению методом ЯМР двух образцов отверженных ненасыщенных полиэфиров различной структуры.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны два образца ненасыщенных полиэфиров: полиэтиленгликольмалеинатадипинат (образец I), сополимеризованный со стиролом и полиэтиленгликольмалеинатфталат (образец II), сополимеризованный с диметакрилатом триэтиленгликоля (олигомер ТГМ-3).

Предполагаемые структурные формулы для звена сополимера у образцов I и II:



Оба образца отверждены при комнатной температуре с применением наиболее часто употребляемой инициирующей системы гидроперекись изопропилбензола — нафтенат кобальта [4]. Использованные соотношения инициатора и ускорителя для обоих образцов обеспечивают получение наиболее высоких физико-механических показателей литого полимера.

Спектры ЯМР испытуемых образцов * снимали на приборе INM-3 при частоте $f = 36,4 \text{ мгц}$ и модуляции магнитного поля в 2 гс. Для выявле-

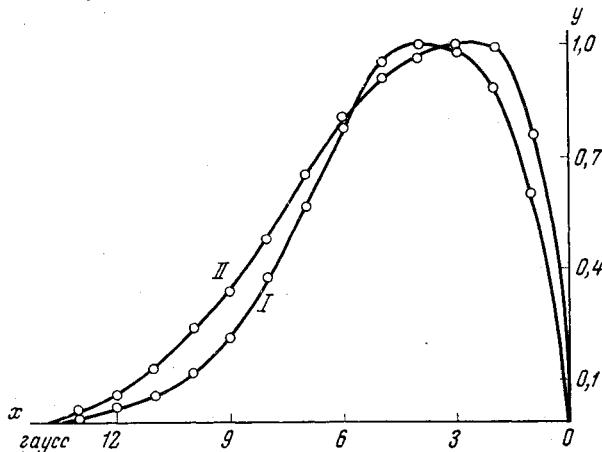


Рис. 1. Спектры сополимеров I и II через 45 суток после начала полимеризации

ния узких линий производили съемку и при модуляции, равной 0,6 гс. Объем образцов — 0,5 см³. Съемки производили при комнатной температуре.

Как известно, процесс холодного отверждения ненасыщенных полимеров протекает в течение довольно длительного времени после наступления гелеобразования (до одного месяца), поэтому спектры ЯМР снимали через определенные промежутки времени в течение 60 суток после введения отверждающих добавок (по истечении 2, 6, 10, 20, 30, 45 и 60 суток).

На рис. 1 представлены кривые, полученные через 45 суток после начала сополимеризации, для образцов I и II в координатах $x - y$, где x — величины, взятые из спектрограмм, полученных экспериментально методом ЯМР (x — отклонения от нулевой точки спектрограммы, y — относительная величина, определяемая как отношение координаты спектрограммы, при различных отклонениях нулевой точки к максимальной координате той же спектрограммы). Каждое значение y вычислено как среднее из четырех измерений.

На основе полученных спектрограмм рассчитаны экспериментальные значения вторых моментов для образцов I и II.

Значения вторых моментов рассчитывали по общей формуле для второго момента кривой [5]

$$\Delta \bar{H}_2^2 = S_2 = \frac{1}{3} \cdot \left(\sum_{i=1}^{i=k} x^3 y \middle| \sum_{i=1}^{i=k} xy \right).$$

При расчете экспериментальных значений вторых моментов точки на кривой взяты таким образом, чтобы относительная погрешность расчета не превышала 1 %. Если учитывать конечные значения модуляции, то

* Спектры сняты в Ленинградском технологическом институте им. Ленсовета на кафедре проф. А. А. Петрова В. Б. Лебедевым, за что авторы приносят ему благодарность.

величины вторых моментов будут иметь несколько завышенные значения. Но, принимая во внимание, что характер кривой мало изменяется, можно считать, что допускаемая неточность будет одинаковой для сравниваемых образцов.

На рис. 2 и в табл. 1 приводятся величины вторых моментов, вычисленные исходя из экспериментальных спектрограмм ЯМР, снятых для

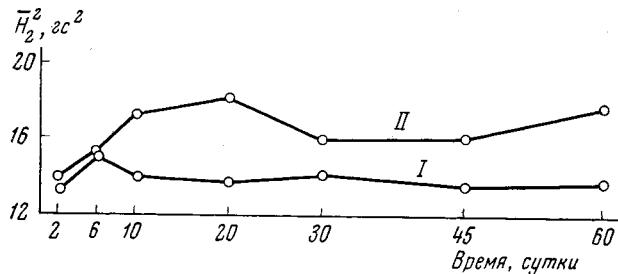


Рис. 2. Зависимость вторых моментов (\bar{H}_2^2) образцов I и II от времени отверждения

образцов I и II через различные промежутки времени после введения отвердителей. Из рис. 2 видно, что значения вторых моментов практически не изменяются уже по истечении 10 суток после начала полимеризации. В табл. 1 приводятся значения вторых моментов после 10 суток, наблюдаемые отклонения, очевидно, лежат в пределах погрешностей измерений и расчета.

Из приведенных экспериментальных данных видно, что образец II характеризуется более высоким значением второго момента, чем образец I.

Расчет вторых моментов. Нами сделана попытка рассчитать теоретические значения внутримолекулярной составляющей второго момента

для двух сравниваемых образцов, исходя из предполагаемой структуры их звена. При выполнении расчета мы исходили из принятого положения о том, что суммарное значение внутримолекулярной составляющей для полимера можно получить суммированием величин второго момента для отдельных групп [1], тогда

$$\Delta \bar{H}_2^2 = \sum_i a_i (\Delta \bar{H}_2^2)_i.$$

Поскольку в литературе нет примеров расчета второго момента для полимеров, сходных с рассматриваемыми нами, мы поступили следующим образом: из приводимых ниже формул звеньев рассматриваемых полимеров мы выделили различные структурные элементы ($i = 1-6$), содержащие протоны по соседству с различными атомами, и для них произвели расчет значений вторых моментов. В рассматриваемом нами случае $(\Delta \bar{H}_2^2)_i$ — второй момент структурного элемента сополимера; $a = N_i / N$ — доля протонов в структурном элементе сополимера, где N_i — число протонов во всех структурных элементах одного вида в звене сополимера; N — общее число протонов в звене сополимера.

В табл. 2 представлены полученные нами расчетные данные для значений вторых моментов структурных элементов, входящих в состав звеньев сополимера I и II.

Таблица 2

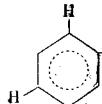
Рассчитанные значения вторых моментов для отдельных структурных элементов звеньев сополимеров I и II

Значение i	Формула структурного элемента звена сополимера	Использованная формула для расчета $(\Delta \bar{H}_2^2)_i, \text{с}^2$	Рассчитанные значения $(\Delta \bar{H}_2^2)_i$ для структурного элемента звена сополимера, с^2		Значения α_i образец I образец II образец II $N = 44$ $N = 50$	Рассчитанные значения $(\Delta \bar{H}_2^2)_i \cdot \alpha_i, \text{с}^2$ образец I образец II	
			образец I	образец II		образец II $N = 50$	
1	$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$	$(\Delta \bar{H}_2^2)_1 = \frac{1}{4} \times 716,4 \left(2R_{H_1-H'_1}^{-6} + 2R_{H_1-H_2}^{-6} + 2R_{H'_1-H_2}^{-6} \right)^*$	13,14	13,14	$\frac{16}{44}$ $\frac{28}{50}$	4,78	7,36
2	$-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-(\text{CH}_2)_4-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-$	Принимаем, что $(\Delta \bar{H}_2^2) = \Delta \bar{H}_2^2$ для полистирилена	18 [1]	—	$\frac{16}{44}$	6,54	—
		$(\Delta \bar{H}_2^2)_3 = \frac{1}{4} \times 716,4 \left(2R_{opmo}^{-6} + 2R_{meta}^{-6} + 2R_{napa}^{-6} \right)^{**}$	—	1,65	— $\frac{8}{50}$	—	0,264
4	$-\text{CH}_2-\overset{ }{\text{CH}}-\overset{ }{\text{CH}}-\text{CH}_2-$ ***	$(\Delta \bar{H}_2^2)_4 = \frac{1}{3} \times 716,4 \left(R_{H_1-H'_1}^{-6} + R_{H_1-H_2}^{-6} + R_{H'_1-H_2}^{-6} \right)^*$	8,76	8,76	$\frac{3}{44}$ $\frac{6}{50}$	0,6	1,05
5		$(\Delta \bar{H}_2^2)_5 = \frac{1}{5} \times 716,4 \left(4R_{opmo}^{-6} + 4R_{meta}^{-6} + 2R_{napa}^{-6} \right)^{**}$	2,61	—	$\frac{5}{44}$	0,297	—
6	$-\overset{ }{\text{C}}-\text{CH}_3$	$(\Delta \bar{H}_2^2)_6 = 716,4 \times R_{H-H}^{-6} ****$	—	22,53	— $\frac{6}{50}$	—	2,70

* Для структуры

$$\text{значения } R^2 \text{ будут равны: } R_{H_1-H'_1}^2 = \frac{8}{3} \times (1,09)^2; \\ R_{H_1-H_2}^2 = \frac{4}{3} \times (1,09)^2 + \frac{4}{3} (1,09 \times 1,54) + (1,54)^2; \\ R_{H'_1-H_2}^2 = 4 (1,09)^2 + \frac{4}{3} (1,09 \times 1,54) + (1,54)^2 [6].$$

** Для бензольного кольца



с учетом длины связи $C=C = 1,391 \text{ \AA}$ и $C-H = 1,094 \text{ \AA}$ [7].

$$R_{opmo} = 1,391 \times 2 \times 1,094 \cos 60^\circ = 2,475 \text{ \AA}; \quad R_{meta} = 2 \times 1,094 + 2 \times 1,391 = 4,282 \text{ \AA}; \quad R_{napa} = 4,95 \text{ \AA}.$$

*** Вкладом метиновой группы $-\text{CH}-$ пренебрегаем, так как величина его должна быть очень незначительной.

**** При вычислении значений R^{-6} во всех случаях брались значения до пятого знака после нуля.

Суммированием полученных значений вторых моментов для структурных элементов звеньев сополимеров I и II высчитаны значения внутримолекулярной составляющей второго момента для всего звена сополимера.

ров I и II.

$$(\Delta \bar{H}_2^2)_1 = (\Delta \bar{H}_2^2)_1 + (\Delta \bar{H}_2^2)_2 + (\Delta \bar{H}_2^2)_4 + (\Delta \bar{H}_2^2)_5 = \\ = 4,78 + 6,54 + 0,6 + 0,297 = 12,22 \text{ гс}^2,$$

$$(\Delta \bar{H}_2^2)_{II} = (\Delta \bar{H}_2^2)_1 + (\Delta \bar{H}_2^2)_3 + (\Delta \bar{H}_2^2)_4 + (\Delta \bar{H}_2^2)_6 = \\ = 7,36 + 0,264 + 1,05 + 2,70 = 11,37 \text{ гс}^2.$$

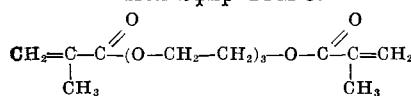
Обсуждение экспериментальных и расчетных данных

Сравнение полученных экспериментальных и расчетных значений вторых моментов для звена сополимеров I и II показывает, что они довольно близки. Но вместе с тем видно, что расчетное значение для звена сополимера второго момента II меньше аналогичного значения для сополимера I, в то время как экспериментальные значения вторых моментов имеют обратное соотношение.

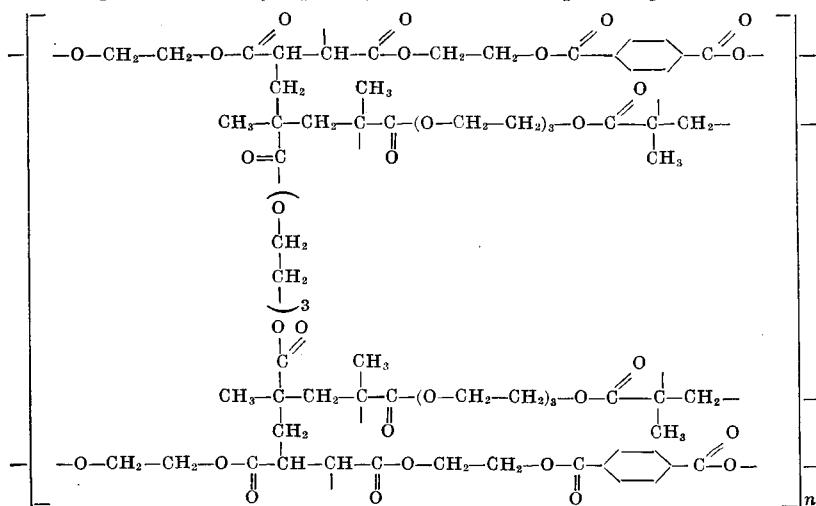
По всей вероятности при расчете внутримолекулярной составляющей второго момента для образца II следует принимать во внимание то обстоятельство, что в образце II, кроме отвечающего ему сополимера, могут содержаться и другие полимеры. Дело в том, что в неотверженном связующем, из которого получен образец II, олигомер ТГМ-3 содержится в двухкратном избытке по сравнению с количеством его, теоретически необходимым для сшивки образца II.

Необходимость введения в связующее олигомера ТГМ-3 в таком большом избытке диктуется технологическими соображениями, вытекающими из необходимости получения связующего с определенными параметрами по вязкости, пригодного для пропитки стеклоткани при изготовлении стеклопластиков. Поэтому есть все основания предполагать, что в отверженном образце II, кроме сополимера, также присутствует гомополимер олигомера ТГМ-3 (или диметакрилата триэтиленгликоля) III и что звено сополимера имеет более сложную структуру IV.

Полиэфир ТГМ-3:



Предполагаемая структура (IV) сополимера в образце II



Теоретический расчет внутримолекулярной составляющей вторых моментов для структур III и IV показывает, что они имеют более высокий

кие значения, чем для сополимера II. Поэтому вполне возможно, что более высокое экспериментальное значение второго момента для образца II является следствием наличия в нем сополимера II и гомополимера III или сополимера IV.

Таблица 3

Значения вторых моментов для образцов отверженных полиэфиров, испытанных методом ЯМР

Образец, №	Наименование образца и предполагаемая структура	Значения второго момента ($\Delta \bar{H}^2$) гс^2)		
		расчетанный		измеренный при 293° К
		внутримолекулярная составляющая	межмолекулярная составляющая	
I	Сополимер полиэтиленгликоль-малеинатадипината со стиролом (I)	12,22	1,65	13,87
II	Вариант первый Сополимер полиэтиленгликоль-малеинатфталата с диметакрилатом триэтиленгликоля (II) + гомополимер диметакрилата триэтиленгликоля (III) при соотношении II : III = 1 : 1/2 Вариант второй Сополимер полиэтиленгликоль-малеинатфталата с диметакрилатом триэтиленгликоля структуры (IV)	11,37 14,3 12,83 14,23	— — 4,08 2,62	

В табл. 3 для сопоставления приводятся данные о всех полученных значениях вторых моментов для испытанных образцов. Величина предполагаемой межмолекулярной составляющей получена вычитанием расчетного значения внутримолекулярной составляющей второго момента из измеренного значения второго момента.

Авторы выражают благодарность А. И. Кольцову за ценные указания и помощь.

Выводы

1. Методом ЯМР получены спектрограммы для двух различных по структуре полиэфирмалеинатов (сополимеризованных со стиролом и с диметакрилатом триэтиленгликоля), снятые в различные сроки (в течение двух месяцев) после введения отвердителей.

2. Величины вторых моментов отверженных образцов практически не меняются по истечении 10 суток после введения отверждающих добавок.

3. Теоретически рассчитанные значения внутримолекулярной составляющей вторых моментов для изучаемых полимеров составляют от 11,4—14,3 гс^2 , а измеренные значения их лежат в пределах от 13,87 до 16,91 гс^2 .

4. Значения второго момента для сополимера полиэфирмалеината с диметакрилатом триэтиленгликоля несколько превышают аналогичные значения для стирольного сополимера.

Ленинградское высшее
военно-морское инженерное
училище

Поступила в редакцию
7 II 1966

ЛИТЕРАТУРА

- И. Я. Слоним, Успехи химии, 31, 609, 1962.
- В. Ф. Чувашев, Л. В. Иванова, П. И. Зубов, Высокомолек. соед., 6, 1501, 1964.
- D. Percival, M. Stevens, Analyt. Chem., 36, 1574, 1964.

4. И. М. Альшиц, Полиэфирные стеклопластики для судостроения, изд. «Судостроение», 1964.
5. Ф. И. Скрипков, Курс лекций по радиоспектроскопии, Изд. ЛГУ, 1964, стр. 110.
6. A. Miyake, J. Phys. Soc. Japan, 15, 1057, 1960.
7. Т. И. Темникова, Курс теорет. основ орг. химии, изд. «Химия», 1962, стр. 120.

DETERMINATION OF THE SECOND MOMENTS OF NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE FOR HARDENED UNSATURATED POLYESTERS

N. M. Grad, I. M. Al'shits

Summary

NMR spectra of two samples of unsaturated polyesters of different nature (I and II) after hardening agent addition have been taken in different time intervals (up to 60 days). The calculated experimental values of the second moments for both samples are 13,87 (I) and 16,91 (II) g^2 . The theoretical values of the intramolecular components of second moments are 12,2 g^2 (I) and 14,3 g^2 (II).