

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1973

УДК 541.64 : 543.422.23

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИЭФИРОВ МЕТОДОМ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА. СОСТАВ И СТРОЕНИЕ ЦЕПИ

*T. C. Храмова, Я. Г. Урман, Г. М. Авдеева,
Л. Н. Седов, И. Я. Слоним*

В предыдущем сообщении [1] мы показали возможности применения метода ЯМР высокого разрешения для исследования особенностей синтеза ненасыщенных полиэфиров. Цель данной работы — определение состава и характера распределения последовательностей мономерных звеньев в цепи ненасыщенных сополиэфиров.

Экспериментальная часть

Объектами исследования служили сополиэфиры фумаровой (ФК) и себациновой кислот (СК) в мольном соотношении 1:1 и 1:4 и этиленгликоля (ЭГ), а также сополиэфиры ФК и адипиновой кислоты (АК) в соотношении 1:1 и ЭГ. Сополиэфиры получали одностадийным и двустадийным синтезом. При одностадийном синтезе все компоненты загружали одновременно. При двустадийном синтезе на первой стадии в реакцию вводили модифицирующую насыщенную кислоту (СК или АК) и ЭГ. На второй стадии образующийся олигогифир вступает в реакцию с ненасыщенной кислотой. Реакцию проводили при 200° в расплаве реагентов в токе азота.

Спектры ЯМР высокого разрешения 15—20%-ных растворов сополиэфиров снимали на спектрометре ЦЛА [2] на частоте 60 МГц при 50—60°. Состав сополиэфиров определяли по спектрам ЯМР растворов в диоксане (сигнал при 3,6 δ). Для определения строения цепи снимали спектры растворов сополиэфиров в ацетоне (сигнал при 2,1 δ). Внутренним стандартом служил гексаметилдисилоксан (ГМДС). Положение линий в спектрах выражали в δ-шкале. Площади сигналов определяли взвешиванием. Полученные данные представляют собой среднее из нескольких измерений.

Результаты и их обсуждение

Спектр ЯМР сополиэфира СК — ФК — ЭГ показан на рис. 1. Сигнал при 0,06 δ принадлежит протонам стандарта ГМДС, сигналы при 1,3 и 2,3 δ — соответственно протонам «внутренних» метиленовых групп СК и метиленовых групп СК, соседних с карбонильной группой, сигнал при 3,6 δ — протонам растворителя — диоксана, метиленовые протоны ЭГ дают три сигнала в области 4,4 δ, олефиновые протоны ФК — сигнал при 6,7—6,8 δ.

По соотношению площадей сигналов протонов СК и ФК можно определить состав образующегося сополиэфира. В [1] было показано, что в реакционной смеси присутствует свободная ФК. Сигнал олефиновых протонов ФК состоит из трех пиков, которые принадлежат свободной ФК — HOOC—CH=CH—COOH (в сильном поле при 6,69 δ), «концевой» ФК (в форме кислых эфиров) —HOOC—CH=CH—COOR~ (при 6,74 δ) и «срединной» ФК (в форме полных эфиров) — ~ROOC—CH=CH—COOR~ (при 6,79 δ). По соотношению площадей этих трех пиков определяется количество сво-

бодной, «концевой» и «срединной» ФК в реакционной смеси, в которой существует не только свободная ФК, но и свободная насыщенная кислота (СК или АК). Так как свободная насыщенная кислота дает вклад в тот же сигнал, что и насыщенная кислота, вошедшая в цепь, по спектрам ЯМР можно определить лишь состав реакционной смеси. В конце синтеза, когда

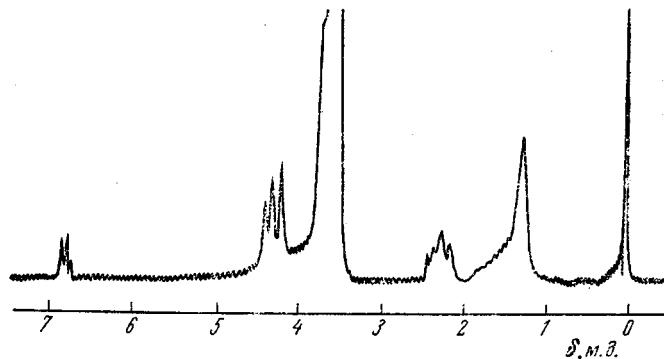


Рис. 1. Спектр ЯМР высокого разрешения раствора сополиэфира СК — ФК — ЭГ в диоксане при комнатной температуре (СК : ФК = 1 : 1)

и ФК, и СК (или АК) практически полностью входят в цепь, по спектрам ЯМР определяется состав образующегося сополиэфира. Для сополимера СК—ФК—ЭГ, учитывая число протонов в звеньях СК и ФК

$$x_{\text{СК}} = \frac{S_1}{S_1 + 8S_2} \cdot 100, \quad (1)$$

где S_1 — площадь сигнала метиленовых протонов СК при 1,3 и 2,3 δ; S_2 — площадь сигнала ФК в области 6,8 δ; $x_{\text{СК}}$ — содержание СК в сополимере в мольных процентах. Аналогичным образом определяется и состав сополиэфиров АК—ФК—ЭГ.

В спектрах ЯМР растворов сополиэфиров сигнал ЭГ состоит из трех пиков при 4,19; 4,31 и 4,41 δ. Основываясь на результатах работ [3, 4], эти сигналы можно приписать трем возможным типам последовательностей в цепи сополиэфира: СК — ЭГ — СК (I), СК — ЭГ — ФК (II), ФК — ЭГ — ФК (III). По соотношению площадей трех пиков можно оценить характер распределения звеньев в цепи сополиэфиров.

Молекулярные веса сополиэфиров, образующихся в ходе синтеза, невелики (1000—3000). Поэтому формулы, использовавшиеся в [3, 4] для расчета средних длин блоков из звеньев кислот в сополимерах с достаточно длинной цепью, в данном случае непригодны. Для сополимеров с короткими цепями, когда уже нельзя пренебречь влиянием концевых групп, формулы для расчета средних длин блоков должны быть видоизменены.

Цепь образующегося сополиэфира можно представить в виде



где K_A и K_B — остатки кислот СК (АК) и ФК соответственно, Γ — остатки гликоля; R — концевые группы — COOH или H_2O .

Обозначим через n_A и n_B число остатков K_A и K_B в цепи сополимера, через n_{AA} , n_{BB} , n_{AB} , n_{BA} , n_{AR} и n_{BR} — число последовательностей $K_A - \Gamma - K_A$, $K_B - \Gamma - K_B$, $K_A - \Gamma - K_B$, $K_B - \Gamma - K_A$, $K_A - R$, $K_B - R$ соответственно.

Очевидно, что

$$n_A = n_{AA} + n_{AB} + n_{AR} \quad (2)$$

$$n_B = n_{BB} + n_{BA} + n_{BR}, \quad (3)$$

причем $n_{AB} \neq n_{BA}$, так как цепь конечна.

Средняя длина блоков из остатков K_A и K_B равна

$$\bar{l}_A = \frac{n_A}{n_{AB} + n_{AA}} = \frac{n_A}{n_A - n_{AA}}; \quad \bar{l}_B = \frac{n_B}{n_B - n_{BB}} \quad (4)$$

Обозначим через S_1 площадь сигнала протонов ЭГ в последовательностях СК — ЭГ — СК (при $4,19\delta$); S_{II} — площадь сигнала ЭГ в последовательностях ФК — ЭГ — СК (при $4,31\delta$) и S_{III} — площадь сигнала ЭГ в последовательностях ФК — ЭГ — ФК (при $4,41\delta$). Можно показать, что

$$n_{AA} = \frac{S_1}{S} \cdot \bar{n} \quad \text{и} \quad n_{BB} = \frac{S_{III}}{S} \cdot \bar{n} \quad (5)$$

Здесь $S = S_1 + S_{II} + S_{III}$; \bar{n} — средняя степень полимеризации.

Тогда

$$\bar{l}_A = \frac{n_A}{n_A - \frac{S_1}{S} \bar{n}}; \quad \bar{l}_B = \frac{n_B}{n_B - \frac{S_{III}}{S} \bar{n}} \quad (6)$$

Для определения средней длины блоков по уравнению (6) нужно знать степень поликонденсации сополиэфиров. Так как концевые группы сополимеров СК — ФК — ЭГ и АК — ФК — ЭГ не блокированы, определить среднечисленный молекулярный вес \bar{M}_n (по концевым группам, как в [5]) из спектров ЯМР не удается. Молекулярные веса полиэфиров рассчитывали по значениям кислотных и гидроксильных чисел

$$\bar{M}_n = \frac{2 \cdot 56 \cdot 100}{K\text{Ч} + G\text{Ч}}, \quad (7)$$

где 56 100 — количество mg КОН, идущего на титрование 1 г-экв концевых групп; КЧ — кислотное число; ГЧ — гидроксильное число. При эквимольном соотношении исходных компонентов $K\text{Ч} \approx G\text{Ч}$ и $\bar{M}_n = 56 \cdot 100 / K\text{Ч}$. Расчет \bar{M}_n по формуле (7) можно производить лишь для сополиэфиров, образующихся на последних стадиях реакции, когда в реакционной смеси уже нет свободных кислот.

Для сополиэфиров СК — ФК — ЭГ и АК — ФК — ЭГ из спектров ЯМР высокого разрешения по формуле (1) определяли состав, из (7) определяли \bar{n} , затем n_A и n_B . По формуле (6) рассчитывали $\bar{l}_A = \bar{l}_{CK}(\bar{l}_{AK})$ и $\bar{l}_B = \bar{l}_{FK}$.

Полученные результаты по определению состава и строения цепи ненасыщенных сополиэфиров представлены в таблице.

Состав и строение цепи ненасыщенных полиэфиров

Исследуемая система	КЧ, мг КОН г	Содержа- ние на- сыщенной кислоты в сополи- мере, мол. %	Длина блоков			
			СК(АК) экспериментальная	ФК	СК(АК) рассчитанная	ФК
СК — ФК — ЭГ (СК : ФК = 1 : 1)	32,7	51,3 ± 0,7	1,8 ± 0,1	1,6	1,7	1,6
	22,4	53,1 ± 1,7	1,8 ± 0,1	1,8 ± 0,1	1,8	1,7
СК — ФК — ЭГ (СК : ФК = 4 : 1)	34,7	83,4 ± 1,9	3,4 ± 0,1	1,2 ± 0,1	3,4	1,1
	25,9	82,3 ± 1,7	3,6 ± 0,4	1,4 ± 0,1	3,5	1,1
АК — ФК — ЭГ (АК : ФК = 1 : 1)	27,0	52,0 ± 1,8	1,9 ± 0,1	1,7	1,8	1,7
	24,4	51,9 ± 1,3	1,8 ± 0,1	1,75	1,8	1,7

Для оценки характера распределения мономерных звеньев в сополиэфирах надо сравнить полученные значения $\bar{l}_{\text{СК}}$ ($\bar{l}_{\text{АК}}$) и $\bar{l}_{\text{ФК}}$ с теоретическими, рассчитанными для статистических сополимеров. Расчет средних длин блоков для статистических сополимеров в случае коротких цепей производится следующим образом.

Для статистического сополимера вероятность появления остатка K_A равна $\frac{n_A}{n_A + n_B} = x$, остатка $K_B = (1 - x)$ и последовательности $K_A - \Gamma - K_B - x(1 - x)$, где x — мольная доля компонента А в сополимере.

Для сополиэфира с конечной длиной цепи число остатков кислоты K_A

$$n_A = (\bar{n} + 1)x$$

Очевидно, что $n_{AR} = x$ и $n_{BR} = (1 - x)$, а $n_{AB} = (\bar{n} + 1)x(1 - x)$.

Тогда

$$\bar{l}_A = \frac{n_A}{n_{AB} + n_{AR}} = \frac{\bar{n} + 1}{(\bar{n} + 1)(1 - x) + 1} \quad (8)$$

В предельном случае для длинной цепи, если $n \rightarrow \infty$, то $(\bar{n} + 1)(1 - x) \gg 1$ и $\bar{l}_A = \frac{1}{1 - x}$, т. е. формула (8) переходит в формулу для расчета средней длины блоков в статистическом сополимере с бесконечно длинной цепью. На рис. 2 изображена зависимость \bar{l}_A от \bar{n} при различных значениях x , рассчитанная по формуле (8).

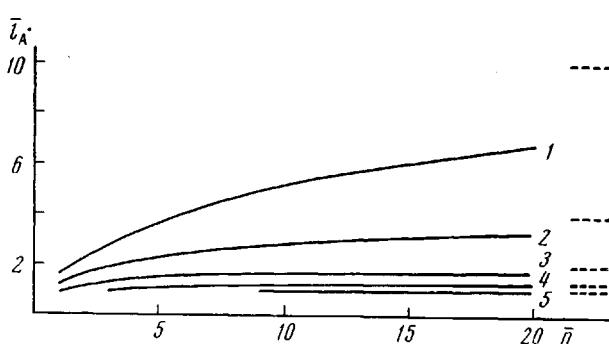


Рис. 2. Зависимость среднестатистической длины блоков \bar{l}_A от степени поликонденсации \bar{n} при доле x_A компонента А в сополиэфире 0,9 (1); 0,75 (2); 0,5 (3); 0,25 (4) и 0,1 (5). Пунктиром показаны значения для $n \rightarrow \infty$

В таблице также приведены значения средних длин блоков из остатков кислот, рассчитанные по формуле (8).

Анализ полученных результатов показывает, что экспериментально определенные средние длины блоков $\bar{l}_{\text{СК(AK)}}$ и $\bar{l}_{\text{ФК}}$ в пределах ошибки опыта совпадают с теоретическими значениями \bar{l} для статистических сополимеров данного состава. При этом, практически, нет разницы в значениях \bar{l} для образцов полиэфиров, полученных одно- и двустадийным синтезом. Повидимому, при двустадийном синтезе происходят обменные реакции и в результате устанавливается статистическое распределение звеньев.

Можно предположить, что в полученных различными методами полиэфирах на основе гликолов с более длинной цепью должны проявиться различия в микроструктуре, так как эти продукты имеют большую стойкость к деструкции. В частности, в ряде работ отмечалось увеличение стойкости полиэфиров к гидролизу при увеличении длины цепи гликоля [6, 7].

В связи с этим представляет интерес изучение распределения звеньев в ненасыщенных полиэфирах на основе ди- и триэтиленгликоля, которые проявляют различия в свойствах в зависимости от того, как проводится синтез (в одну или две стадии). Однако определение строения цепи методом протонного магнитного резонанса в этих полиэфирах затруднено из-за спин-спинового расщепления сигналов диэтиленгликоля.

Выводы

1. Проведено определение состава и строения цепи (средних длин блоков) для сополиэфиров на основе фумаровой и себациновой кислот и этиленгликоля и сополиэфиров на основе фумаровой и адипиновой кислот и этиленгликоля методом ЯМР высокого разрешения.
2. Показано, что исследованные сополиэфиры, полученные в ходе одно- и двустадийного синтеза, являются статистическими.

Научно-исследовательский институт
пластических масс

Поступила в редакцию
3 VI 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Г. Урман, Т. С. Храмова, Г. М. Авдеева, Л. Н. Седов, И. Я. Слоним, Высокомолек. соед., А14, 2597, 1972.
2. А. Н. Любимов, И. З. Беляцкий, И. Я. Слоним, А. Ф. Вареник, В. И. Федоров, Заводск. лаб., 32, 1163, 1966.
3. Т. С. Храмова, Я. Г. Урман, О. А. Мочалова, Ф. М. Медведева, И. Я. Слоним, Высокомолек. соед., А10, 894, 1968.
4. R. Yamada et al., J. Polymer Sci., 5, A-1, 2259, 1967.
5. Я. Г. Урман, Т. С. Храмова, В. Г. Горбунова, Р. С. Барштейн, И. Я. Слоним, Высокомолек. соед., А12, 160, 1970.
6. P. Fijolka, I. Lenz, Plaste und Kautschuk, 7, 336, 1960.
7. E. Makay-Bödi, I. Vancsó-Szmerczányi, Europ. Polymer J., 5, 145, 1969.

NMR-STUDY OF UNSATURATED POLYESTERS. CHAIN COMPOSITION AND STRUCTURE

T. S. Khramova, Ya. G. Urman, G. M. Avdeeva,
L. N. Sedov, I. Ya. Slonim

Summary

The chain composition and structure of unsaturated polyesters of fumaric and sebatic (or adipic) acids with ethylene glycol have been studied by high resolution NMR. The comparison of the mean block lengths of monomer units determined from the NMR spectra and calculated for random copolymers with short chains has shown the unsaturated polyesters studied to be of random structure.