

УДК 541.64:543.422.23

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ
РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МОНОМЕРНЫХ ЗВЕНЬЕВ В ПРОДУКТАХ
СОПОЛИКОНДЕНСАЦИИ**

***Я. Г. Урман, И. Я. Слоним, С. Г. Алексеева,
Р. С. Барштейн, В. С. Калинина***

Выведены формулы для расчета по спектрам ЯМР коэффициента нерегулярности цепи сополимеров и средней длины блоков сомономеров для случая цепей конечной длины. Исследовано распределение звеньев мономеров в полизифирном пластификаторе — полиэтиленгликольмалонатсебацинате и показано, что оно несколько отклоняется от статистического в сторону блок-сополимеров.

Регулярность строения полимерных цепей (например, стереохимическая регулярность для винильных полимеров и регулярность в чередовании звеньев для сополимеров) оказывает решающее влияние на их физические и механические свойства. Практически все виды регулярности структуры макромолекул успешно изучаются спектроскопией ЯМР высокого разрешения [1, 2]. Однако для исследования строения продуктов сополиконденсации метод ЯМР стали применять сравнительно недавно. В работах [3, 4] впервые выведены формулы для расчета по спектрам средних длин блоков сомономеров в продуктах сополиконденсации (в предположении бесконечно длинных цепей) и количественно исследовано строение ряда сополизифиров.

Многие сополимеры промышленного назначения должны иметь небольшой молекулярный вес (полизифирные пластификаторы, ненасыщенные полизифиры, полизифирные «заготовки» для полизифируетанов и др.). В силу специфических особенностей процесса сополиконденсации вплоть до высоких степеней превращения в продуктах может быть велика доля низкомолекулярных фракций. В этих случаях формулы, приведенные в [3, 4], не пригодны для количественной характеристики распределения мономерных звеньев в сополимерах. В работе [5] выведена формула для расчета по спектрам ЯМР средних длин блоков в предположении конечной длины цепи.

Целью данного исследования являлось обобщение и уточнение формул расчета по спектрам ЯМР средних длин блоков, параметра, характеризующего регулярность строения цепи продуктов сополиконденсации, и экспериментальная проверка формул на примере полизифирного пластификатора — полиэтиленгликольмалонатсебацината.

Ямадера и Мурено [3] ввели для характеристики распределения мономерных звеньев в сополизифирах параметр B (degree of randomness)

$$B = P_{12} + P_{21} \quad (1)$$

Здесь P_{12} — вероятность того, что в цепи за звеном первого сомономера C_1 следует звено второго сомономера C_2 , и P_{21} — вероятность расположения C_1 после C_2 . Для сополимера со строгим чередованием мономерных звеньев $P_{12}=P_{21}=1$ $B=2$; для смеси гомополимеров $P_{12}=P_{21}=0$ $B=0$; при статистическом распределении мономерных звеньев в цепи $B=1$. Область значений $0 < B < 1$ отвечает блок-сополимерам, а $1 < B < 2$ — чередующимся сополимерам.

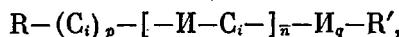
Для бесконечно длинных цепей справедливо также выражение для B

$$B = 1/\bar{l}_1 + 1/\bar{l}_2, \quad (2)$$

где \bar{l}_1 , \bar{l}_2 — средняя длина блока C_1 и C_2 в цепи сополимера соответственно.

Параметр B оказался очень удобным для количественной оценки строения продуктов сополиконденсации и широко используется в последнее время (под разными названиями: степень неупорядоченности, коэффициент микрогетерогенности) как в экспериментальных работах [6, 7], так и в теоретических расчетах [8]. Нами параметр B используется под названием «коэффициент нерегулярности» для характеристики распределения мономерных звеньев в цепях конечной длины, поскольку, как видно из формулы (1), значение B не зависит от молекулярного веса и полидисперсности образца. Для коротких цепей формула (2) непригодна, и значение B должно быть выражено через экспериментально измеряемые величины молекулярного веса и длин блоков.

Выражение для коэффициента нерегулярности B в случае цепей конечной длины. Рассмотрим полимер, полученный сополиконденсацией мономеров C_1 и C_2 , которые непосредственно между собой не реагируют, а при соединяются к цепи всегда через третий компонент – интермономер I . Такой процесс часто встречается при получении сополиэфиров, сополиамидов и других сополимеров. Образующуюся цепь в общем случае можно представить в следующем виде:



где R и R' – концевые группы; $i=1, 2$; $p, q=0$ или 1 в зависимости от мольного соотношения $(C_1+C_2)/I$.

Если обозначить через n_1 число звеньев сомономера C_1 в цепи, а через $n_{11}=n_{C_1 I C_1}$ – число последовательностей $C_1 I C_1$, то средняя длина блоков C_1 в сополимере будет

$$\bar{l}_1 = \frac{n_1}{n_1 - n_{11}} \quad (3)$$

так как $(n_1 - n_{11})$ – число звеньев C_1 на концах блоков C_1 . Обозначим теперь через $N=\bar{n}+p=n_1+n_2$ общее число звеньев сомономеров C_1 и C_2 в цепи, тогда

$$n_{11} = n_1 \cdot \frac{N-1}{N} \cdot P_{11}, \quad (4)$$

где P_{11} – вероятность, что за звеном C_1 в цепи идет звено C_1 , а $(N-1)/N$ – вероятность продолжения цепи (т. е. вероятность, что звено C_1 не является последним в цепи). Из (1), (3) и (4) при $P_{11}+P_{12}=1$ и индексах 1 и 2, симметричных относительно перестановки, получаем

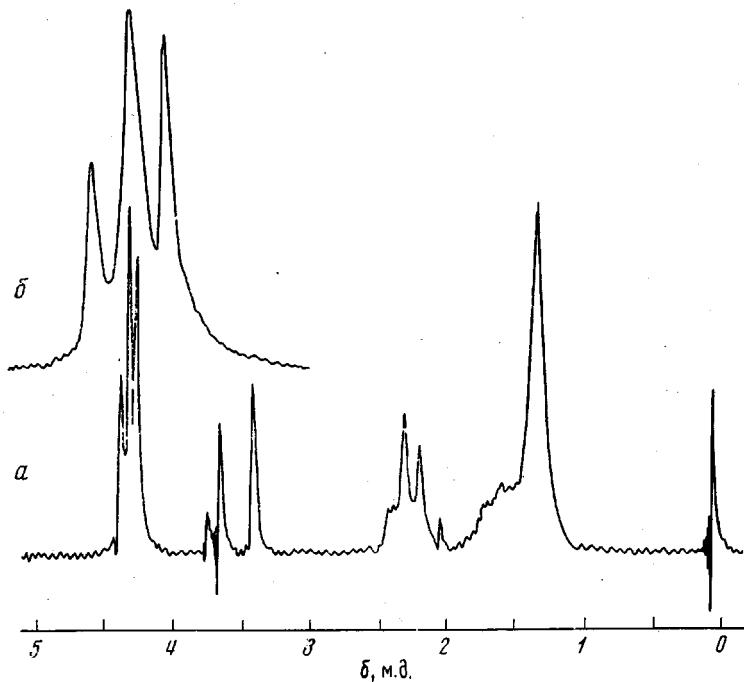
$$B = \frac{1}{N-1} \left(\frac{N-\bar{l}_1}{\bar{l}_1} + \frac{N-\bar{l}_2}{\bar{l}_2} \right) \quad (5)$$

Таким образом, выражение (5) позволяет оценить коэффициент нерегулярности цепи сополимера, если известны его молекулярный вес и средние длины блоков сомономеров, при этом значение $B=1$ отвечает распределению мономерных звеньев в цепи, подчиняющемуся статистике Бернулли; для сополимера с регулярным чередованием мономерных звеньев $\bar{l}_1=\bar{l}_2=1$, $B=2$; для смеси гомополимеров $\bar{l}_i=N_i$, $B=0$. Для бесконечно длинных цепей $N \gg \bar{l}_1, \bar{l}_2$, 1 и формула (5) переходит в формулу (2).

Следует отметить, что для рассмотренного процесса различие в реакционной способности сомономеров C_1 и C_2 является необходимым, но не достаточным условием получения блок-сополимеров. Действительно, как показано в [9], для сополиконденсации двух мономеров разной реакционной способности с независимыми реакционными центрами $P_{12}=P_{21}=P_{22}$ и $P_{21}=P_{11}$, и, следовательно, $B=1$: Этот вывод согласуется с экспериментальными данными работы [7] и с результатами теоретических расчетов Кучанова [8], показавшего, что для получения блок-сополимеров должна различаться не только реакционная способность сомономеров, но и активность двух функциональных групп интермономера.

Расчет средней длины блоков сомономеров по спектрам ЯМР. В цепи сополимера можно выделить триады трех типов: две гомотриады $-C_1-I-C_1-$ и $-C_2-I-C_2-$ и одну гетеротриаду $-C_1-I-C_2$ или $-C_2-I-C_1-$. Интермономер в таких триадах имеет различное окружение и, в принципе, должен давать сигналы ЯМР с различными химическими сдвигами, однако в спектроскопии ПМР это реализуется далеко не всегда.

Для того чтобы в спектре ПМР интермономера наблюдалось четкое расщепление сигналов различных триад, необходимо выполнение, по крайней мере, двух условий. Во-первых, сомономеры C_1 и C_2 должны сущест-



Спектр ЯМР-Н¹ 15%-ного раствора полиэтиленгликольмалонатсебацината в хлороформе:

a — полный спектр (сигнал растворителя не показан); *b* — сигнал протонов этиленгликоля (масштаб 5 : 1)

венно различаться электронной структурой и, во-вторых, протоны интеркомпонента в гомотриадах (и в соответствующих гомополимерах) должны быть магнитноэквивалентны. Если эти условия соблюдаются, то в спектре ЯМР сополимера (цепь которого изображена выше) интермономер дает три сигнала, отвечающие трем типам триад. Обозначая через $S_{C_1,ic}$, площадь сигнала интермономера в триадах $-C_1-I-C_1-$, а через S_i — общую площадь сигналов интермономера i , исходя из (3), можно получить

$$\bar{l}_i = \frac{x_i}{x_i - K(S_{C_1,ic} / S_i)}, \quad (6)$$

где $x_i = n_i / (n_1 + n_2)$ — доля сомономера C_i в сополимере; $K = (\bar{n} + q) / (\bar{n} + p)$ — коэффициент, зависящий от мольного соотношения $(C_1 + C_2) / I$: при эквимолекулярном соотношении $K = 1$, при избытке сомономеров $K = \bar{n} / (\bar{n} + 1)$, и при избытке интермономера $K = (\bar{n} + 1) / \bar{n}$.

Для бесконечно длинных цепей можно считать $K = 1$ и

$$x_i = \frac{S_{C_1,ic} + 1/2S_{C_1,ic}}{S_i} \quad (7)$$

Подстановка этого уравнения в (6) приводит к выражению для \bar{l}_i , совпадающему с приведенным в [3, 4]

$$\bar{l}_i = \frac{2S_{c_1,ic_1} + S_{c_2,ic_2}}{S_{c_1,ic_1}} \quad (8)$$

Распределение мономерных звеньев в полиэфирном пластификаторе — полиэтиленгликольмалонатсебацинате (ПЭМС). Интермономером в данном случае является этиленгликоль (ЭГ), а сомономерами — малоновая (МК) и себациновая кислоты (СК); концевые группы — метоксильные. В спектре ЯМР-Н¹ раствора ПЭМС в хлороформе (рисунок) сигнал протонов ЭГ расщеплен на три пика с химическими сдвигами 4,36, 4,30 и 4,25 м.д. Сравнение со спектрами соответствующих гомополиэфиров и с данными работ [3, 4] позволяет приписать пик при 4,36 м.д. протонам ЭГ в гомотриадах —МК—ЭГ—МК—, пик при 4,25 м.д. — протонам ЭГ в гомотриадах —СК—ЭГ—СК— и пик при 4,30 м.д. — протонам ЭГ в гетеротриадах —МК—ЭГ—СК— (и —СК—ЭГ—МК—). Площади крайних пиков ЭГ соответствуют S_{c_1,ic_1} и S_{c_2,ic_2} , а общая площадь трех пиков ЭГ— S_i в выражении (6). Состав сополимера (x_1 и x_2) определяется из отношения площадей сигналов звеньев МК при 3,40 м.д. и СК в области 1—2,4 м.д. В исследуемом сополимере в избытке взяты сомономеры и в выражении (6) коэффициент $K = \bar{n}/(\bar{n}+1)$; \bar{n} определяли по сигналам концевых метоксильных групп, как описано в работе [10] (в спектре имеются два сигнала концевых групп: при 3,73 м.д., когда концевой метоксигруппе предшествует звено МК, и при 3,64 м.д., когда концевой метоксигруппе предшествует звено СК). Таким образом, спектр ЯМР дает все необходимые исходные данные для расчета средних длин блоков сомономеров \bar{l}_i по формуле (6) и для последующего определения коэффициента нерегулярности цепи сополимера B по формуле (5) (учитывая, что для рассматриваемого случая $N = \bar{n} + 1$). Попутно определяется среднечисленный молекулярный вес и состав сополиэфира. Результаты определений приведены в таблице.

Полученные данные свидетельствуют о том, что распределение звеньев мономеров в ПЭМС несколько отклоняется от статистического в сторону блок-сополимеров.

Для проверки независимости величины B от молекулярного веса были проведены измерения для полидисперсного образца ПЭМС с $\bar{n}=9,7$ и семи полученных из него фракций с \bar{n} от 6 до 18. Для всех образцов найдено одинаковое (в пределах ошибки опыта) значение $B=0,82\pm0,05$.

Состав x_{c_k} , молекулярный вес, средние длины блоков сомономеров и коэффициент нерегулярности цепи ПЭМС, определенные по спектрам ЯМР

Образец, №	x_{c_k}	\bar{n}	\bar{l}_{c_k}	\bar{l}_{MK}	B
1	0,60	4,0	2,8	1,5	0,78
2	0,62	9,5	3,0	1,65	0,82
3	0,88	3,8	3,0	1,3	0,89

Синтез полиэфирного пластификатора ПЭМС проводили реакцией переэтерификации смеси диметиловых эфиров малоновой и себациновой кислот этиленгликolem при 140—150° в присутствии каталитической системы уксусно-кислый цинк — активированный уголь.

Спектры ЯМР 10—15%-ных растворов ПЭМС в CCl₄, или CHCl₃, снимали при частоте 60 MHz при 70° на спектрометре JNM-C-60HL (фирма «Джеол», Япония). Внутренним эталоном служил гексаметилдисилоксан. Химические сдвиги в δ-шкале определены методом боковых полос; площади линий — с помощью электронного интегратора, а также взвешиванием (для перекрывающихся сигналов).

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Я. Слоним, А. Н. Любимов, Ядерный магнитный резонанс в полимерах, «Химия», 1966.
 2. F. A. Bovey, High Resolution NMR of Macromolecules, N. Y., 1972.
 3. R. Yamadera, M. Murano, J. Polymer Sci., 5, A-1, 2259, 1967.
 4. Т. С. Храмова, Я. Г. Урман, О. А. Мочалова, Ф. М. Медведева, И. Я. Слоним, Высокомолек. соед., A10, 894, 1968.
 5. Т. С. Храмова, Я. Г. Урман, Г. М. Авдеева, Л. Н. Седов, И. Я. Слоним, Высокомолек. соед., A15, 148, 1973.
 6. H. Suzuki, J. Polymer Sci., 9, A-1, 387, 1971.
 7. Ю. И. Перфилов, Диссертация, 1972.
 8. С. И. Кучанов, Высокомолек. соед., A15, 2140, 1973.
 9. Л. Б. Соколов, Поликонденсационный метод синтеза полимеров, «Химия», 1966.
 10. Я. Г. Урман, Т. С. Храмова, В. Г. Горбунова, Р. С. Барштейн, И. Я. Слоним, Высокомолек. соед., A12, 160, 1970.
-