

УДК 541.64 : 543.422.23

**ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ  
ПОЛИЭФИРНЫХ СМОЛ МЕТОДОМ ЯМР ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ**

*A. X. Булагай, Я. Г. Урман, О. И. Савичева,  
Е. Г. Зильберман, Л. Н. Седов, И. Я. Слоним*

Методом ПМР высокого разрешения изучен процесс сополимеризации ряда ненасыщенных полиэфиров (полидиэтиленгликольфумаратов) со стиролом в интервале температур 20–80° с инициирующей системой перекись бензоила – диметиланилина. Изменение суммарной подвижности отверждающейся системы в ходе реакции оценено по ширине линии ароматических протонов свободного стирола. По уменьшению площадей сигналов различных звеньев полиэфира рассчитано изменение доли иммобилизованных групп в цепи полиэфира. Методом ЯМР-<sup>13</sup>C определено строение цепи продукта гидролиза отверженной полиэфирной смолы и показано, что при отверждении полидиэтиленгликольфумаратадипината не происходит гомополимеризации звеньев фумаровой кислоты.

Кинетика и механизм технологически важного процесса сополимеризации ненасыщенных полиэфиров с непредельными мономерами изучались многими авторами [1–6]. Однако методы, используемые в этих работах, в том числе ЯМР широких линий и спин-эхо, дают информацию в основном о брутто-кинетике сополимеризации.

В настоящей работе для исследования процесса отверждения применен метод ЯМР высокого разрешения, который позволяет проследить не только за изменением молекулярной подвижности всей системы в целом, но и за изменением в ходе реакции концентрации и подвижности различных звеньев цепи полиэфира [7].

Объектами исследования были ненасыщенный полиэфир на основе диэтиленгликоля (ДЭГ) и фумаровой кислоты (ФК) – полидиэтиленгликольфумарат (ПДФ), а также полиэфиры, содержащие модифицирующие кислоты – адипиновую (АК) и ятарную (ЯК): полидиэтиленгликольфумаратадипинат (ПДФА) и полидиэтиленгликольфумаратсукинат (ПДФС). Сомономером служил стирол, инициатором – перекись бензоила (ПБ), ускорителем – диметиланилин (DMA). Компоненты композиций смешивали в соотношении на 100 вес. ч. 50%-ного стирольного раствора полиэфира 1 вес. ч. ПБ и 1 вес. ч. DMA.

Сополимеризацию проводили в ампулах непосредственно в датчике ЯМР-спектрометра, предварительно нагретом до нужной температуры (20–80°). В ампулу с образцом помещали коаксиальный капилляр с эталоном – гексаметилдисилоксаном (ГМДС), который в ходе процесса отверждения, естественно, не менялся.

Гидролиз и выделение продуктов деструкции проводили по методике, описанной в работе [8].

Спектры ПМР снимали на спектрометре C-60-HL. С помощью «ЯМР-термометра» [9] установлено, что колебания температуры в ходе процесса не превышают  $\pm 2^\circ$ ; очевидно, выделяющееся при реакции тепло полностью отводится током воздуха в датчике. Спектры ПМР широких линий снимали на спектрометре ЦЛА в том же температурном интервале. Величины вторых моментов  $\Delta H_2^{(2)}$  рассчитывали с помощью высокоскоростного накопителя спектров JRA-5, соединенного с прибором (в режиме «на линии»).

Спектры ЯМР-<sup>13</sup>C снимали на частоте 22,63 MHz при 70° в 15%-ных растворах в диоксане на спектрометре WH-90 методом преобразования Фурье с подавлением спин-спинового взаимодействия <sup>13</sup>C–{<sup>1</sup>H}.

На рис. 1 показано изменение спектра ПМР 50%-ного стирольного раствора полизэфира ПДФА при отверждении. Отнесение сигналов в спектре исходного полизэфира (рис. 1, а): ГМДС (0,06); СН<sub>2</sub>-группы АК (1,5 и 2,2) и ДЭГ (3,6 и 4,2); олефиновые протоны ФК (6,8); винильные (5,0–6,8) и ароматические (7,2) протоны стирола (в скобках — положение мультиплетных сигналов, м.д.).

При сравнении спектров на рис. 1, а и б видно, что в ходе сополимеризации уменьшается интенсивность сигналов и уширяются все линии. Уширение линий обусловлено образованием трехмерной сетки и затруднением

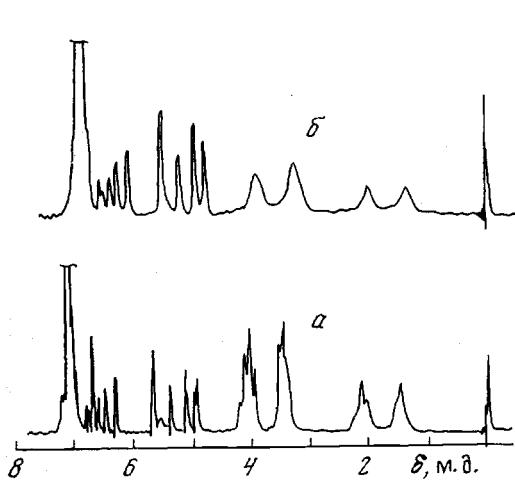


Рис. 1

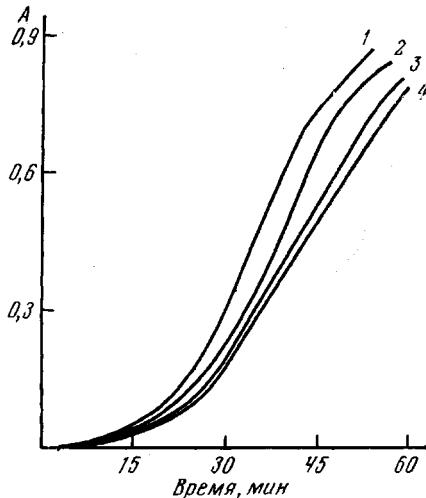


Рис. 2

Рис. 1. Спектры ПМР 50%-ных растворов ПДФА в стироле при 30° до отверждения (а) и частично отверженного полизэфира (б)

Рис. 2. Зависимость доли иммобилизованных групп (A) ДЭГ при сложнозэфирной (1) и простой эфирной связи (2); АК в α- (3) и β-положениях (4) к карбонильной группе от времени отверждения 50%-ного раствора ПДФА в стироле при 30°

Рис. 3. Зависимость убыли ФК (в долях от исходной концентрации) от времени отверждения 50%-ного раствора ПДФА в стироле при 30° по данным ЯМР (1) и ИК-спектроскопии (2)

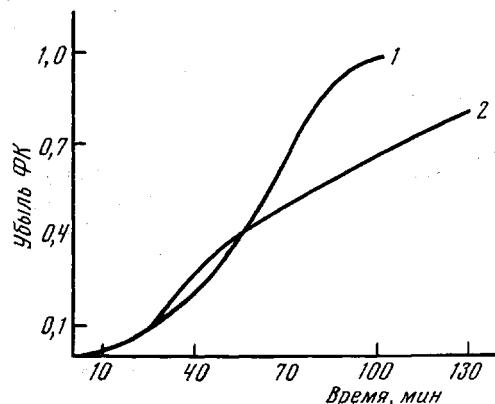


Рис. 3

молекулярной подвижности в системе. Протоны в группах, образующих узлы спшивки или расположенных рядом с узлами, настолько сильно теряют подвижность (иммобилизуются), что уже не дают вклада в соответствующий сигнал в спектре.

По изменению площадей сигналов различных звеньев полизэфира, отнесенных к площади сигнала ГМДС, можно рассчитать изменение в ходе реакции доли иммобилизованных групп полизэфира (рис. 2). За один и тот же промежуток времени доля иммобилизованных СН<sub>2</sub>-групп уменьшается в ряду: СН<sub>2</sub>-группы ДЭГ при сложнозэфирной связи > СН<sub>2</sub>-группы АК в α-положении > СН<sub>2</sub>-группы АК в β-положении к карбонильной группе, что соответствует порядку их удаления от звена ФК, по месту которого идет спшивка.

Уменьшение интенсивности сигналов винильных протонов стирола и олефиновых протонов ФК происходит не только за счет иммобилизации, но и вследствие расхода двойных связей при химической реакции. Оценить убыль двойных связей стирола и ФК можно по изменению интенсивностей полос поглощения 1620 и 1645 см<sup>-1</sup> в ИК-спектре. Сравнение кривых 1 и 2 на рис. 3 показывает, что для определения по данным ЯМР констант сополимеризации стирола и полиэфиров можно пользоваться только начальными участками кривых расходования ФК, когда на интенсивности соответствующего сигнала ЯМР еще не сказывается влияние потери подвижности

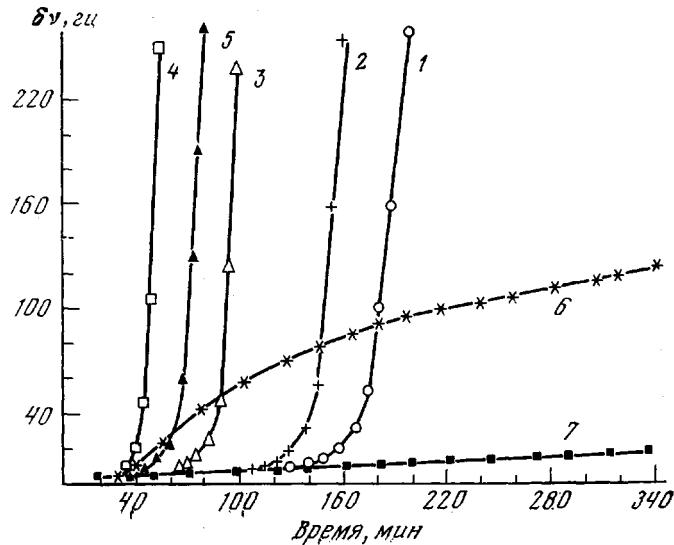


Рис. 4. Зависимость ширины линий  $\delta v$  ПМР ароматических протонов стирола от времени отверждения ПДФА стиролом при 20(1), 30(2), 40(3), 50(4), 60(5), 70(6) и 80°(7)

(кривые 1 и 2 практически совпадают). На более поздних стадиях процесса кривые 1 и 2 расходятся. Аналогичная зависимость получена и для стирола. Разность ординат кривых 1 и 2 на рис. 3 отвечает доле звеньев ФК, еще не вступивших в химическую реакцию, но уже потерявших подвижность.

В качестве характеристики суммарной подвижности отверждающейся системы удобнее всего использовать ширину линии  $\delta v$  ароматических протонов свободного стирола. Эта линия сохраняется в спектре, когда все остальные сигналы уже не наблюдаются. Анализ кривых, приведенных на рис. 4, позволяет оценить влияние температуры на брутто-кинетику изменения молекулярной подвижности композиции в ходе отверждения.

В интервале температур 20–60°  $\delta v$  вначале меняется медленно, а начиная с некоторого момента  $t_{\text{крит}}$ , по-видимому, отвечающего проявлению гель-эффекта, быстро возрастает, причем  $t_{\text{крит}}$  при повышении температуры от 20 до 50° уменьшается, а от 50 до 60° несколько увеличивается. При 70° уширение линии идет очень медленно, а при 80° ширина линии практически не меняется в течение 6 час.

Изучение зависимости убыли стирола и фумаратных звеньев в ходе сополимеризации показывает, что при повышении температуры реакции сокращается, а при 60° и вовсе вырождается индукционный период на кривой расходования ФК, а скорость убыли стирола приближается к скорости убыли ФК.

Эти данные, а также резкое изменение характера кривых на рис. 4 для температур отверждения 20–60° и 70–80° можно объяснить, по-видимому, тем, что при высоких температурах увеличивается скорость образования

свободных радикалов, уменьшается длина стирольных мостиков между поликонденсационными цепями, и к моменту исчезновения звеньев фумаровой кислоты в системе остается много подвижного свободного стирола, дальнейшая гомополимеризация которого с образованием длинных привитых полистирольных цепей в гораздо меньшей степени тормозит подвижность системы, чем образование сетки.

Влияние температуры на скорость отверждения можно характеризовать зависимостью от температуры времени полупревращения ( $\tau_{1/2}$  — времени, в течение которого интенсивность сигналов ФК, ДЭГ и АК уменьшается

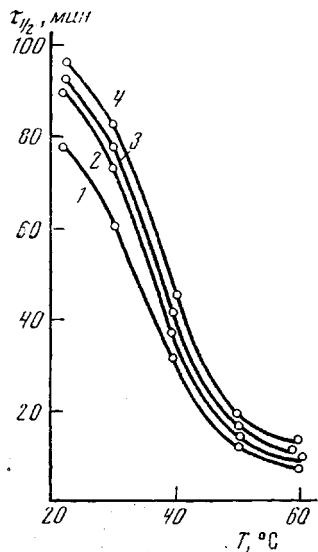


Рис. 5

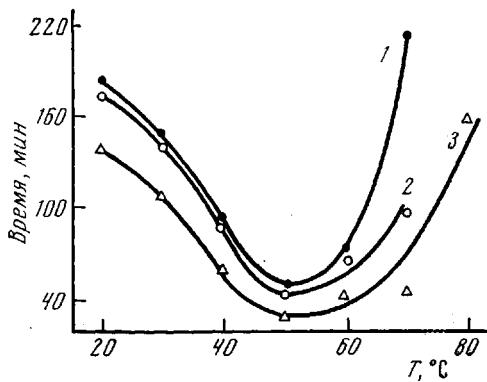


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость времени полупревращения  $\tau_{1/2}$  при отверждении ПДФА стиролом от температуры отверждения:  
1 — олефиновые протоны ФК; 2 —  $\text{CH}_2$ -группы ДЭГ при сложноэфирной;

3 — то же при простой эфирной связи; 4 —  $\text{CH}_2$ -группы адипиновой кислоты

Рис. 6. Зависимость времени достижения линии ароматических протонов стирола ширины 100(1), 50(2) и 10 гц (3) от температуры отверждения

вдвое) (рис. 5). Сопоставление величин  $\tau_{1/2}$  и времени достижения определенной ширины линии стирола в зависимости от температуры (рис. 6) показывает, что скорость реакции сополимеризации монотонно растет с увеличением температуры, а степень торможения подвижности в системе проходит через максимум при 50°.

Увеличение молекулярной подвижности композиции, отверженной при 70°, сравнительно с отверженной при более низких температурах, подтверждается и измерениями второго момента в спектрах ЯМР широких линий.

Показано также, что при повышении температуры отверждения вязкость раствора продукта гидролиза отверженной полиэфирной смолы в диоксане заметно падает.

Таким образом, сополимеризация при высоких температурах приводит к образованию более дефектной сетки с большим количеством привитых стирольных звеньев, которые, являясь внутренними пластификаторами, увеличивают подвижность системы.

Влияние модифицирующей кислоты на процесс отверждения выяснялось на примере полизифиров ПДФ, ПДФА, ПДФС. Сравнение кривых зависимости убыли фумаровой кислоты от времени отверждения показывает, что

скорость расходования ФК в процессе отверждения этих полизифиров уменьшается в ряду ПДФ > ПДФС > ПДФА, в котором падает степень ненасыщенности. Как видно из рис. 7, в этом же ряду растет значение  $t_{\text{крит.}}$ .

Изменение молекулярной подвижности при варьировании модифицирующей кислоты обусловлено тем, что при введении в цепь остатков ЯК и АК увеличивается расстояние между узлами сшивок и ослабляется влияние соседних узлов сшивок на подвижность звеньев полизифира. Этот эффект проявляется тем сильнее, чем длиннее углеводородная цепь модифицирующей кислоты.

Так как определение структуры нерастворимых сетчатых полимеров с помощью физико-химических методов весьма затруднительно, обычно [10]

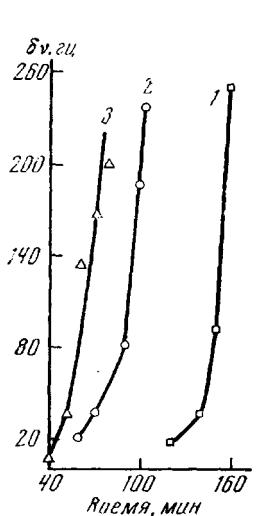


Рис. 7

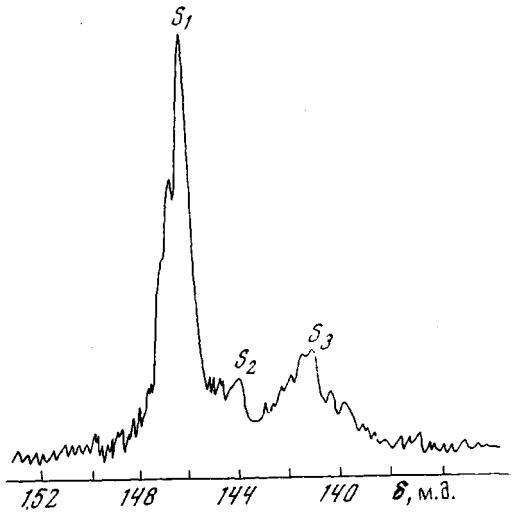


Рис. 8

Рис. 7. Зависимость ширины линии  $\delta\nu$  ЯМР ароматических протонов стирола от времени отверждения при 30° полизифиров ПДФА (1), ПДФС (2) и ПДФ (3)

Рис. 8. Спектр ЯМР- $^{13}\text{C}$  (область сигнала четвертичного углерода стирола) 15%-ного раствора сополимера стирола и ФК в диоксане; число накоплений 50 000

для изучения строения сополимеров ненасыщенных полизифиров со стиролом проводят реакцию гидролиза полизифирных цепей, не затрагивающую поперечных связей. Продуктом гидролиза является сополимер стирола и ненасыщенной кислоты, строение которого может быть определено методом ЯМР.

При изучении методом ПМР параметров блочности сополимеров стирола с бутадиеном [11, 12] и с метилметакрилатом [13] авторы исходили из того, что при определенной критической средней длине стирольного блока ( $\bar{l}_{c, \text{крит.}}$ ) сигнал фенильных протонов разделяется на два пика [11], однако величины  $\bar{l}_{c, \text{крит.}}$ , полученные разными авторами, плохо согласуются между собой.

Данные работ по изучению строения цепей сополимеров стирола и акрилонитрила [14], поливинилпиридинов [15] методом ЯМР- $^{13}\text{C}$  дают основание считать, что в спектре ЯМР- $^{13}\text{C}$  сополимера стирола и ФК наиболее чувствительным к влиянию структуры сополимера должен быть сигнал четвертичного углерода стирольных звеньев, который связывает ароматическое кольцо с основной цепью. Рассмотрение спектров ЯМР- $^{13}\text{C}$  подтверждает это предположение. Как видно из рис. 8, сигнал четвертичного углерода стирольных звеньев состоит из трех частично разрешенных пиков. Отнесе-

ние пиков сделано с помощью спектров ЯМР-<sup>13</sup>С модельных соединений — атактического ПС и регулярно-чередующегося сополимера стирола и малеиновой кислоты. Сигналы с  $\delta=146,1$ ;  $145,2$  и  $141,4$  м.д. и площадями  $S_1$ ,  $S_2$  и  $S_3$  отвечают триадам ССС; ССФК+ФКСС и ФКСФК в цепи. Расщепление сигнала, обусловленное различными конфигурационными последовательностями стирольных звеньев, не превышает в согласии с работой [16] 0,5 м.д. и не мешает определению композиционных последовательностей.

По спектру ЯМР-<sup>13</sup>С можно таким образом определить доли триадных последовательностей и среднюю длину стирольного блока

$$\bar{l}_c = \frac{S_1 + S_2 + S_3}{S_3 + \frac{1}{2}S_2}$$

Результаты расчета приведены в таблице.

Результаты исследования строения цепи сополимера стирола и ФК, выделенного при гидролизе отверженного ПДФА

T отверж., °C	Доли триадных последовательностей			$\bar{l}_c$	КЧ, мг КОН/г сополимера	
	ССС	ССФК+ФКСС	ФКСФК		эксперимент	расчитано по спектру ЯМР- <sup>13</sup> С
20	0,55	0,17	0,28	2,8	300	275
50	0,37	0,25	0,38	2,0	290	345
80	0,43	0,19	0,37	2,1	260	335

Величины кислотного числа (КЧ), определенные экспериментально титрованием и рассчитанные по формуле  $\text{КЧ}=112 \cdot 10^3 / (116 + 104\bar{l}_c)$ , удовлетворительно согласуются, что указывает на отсутствие или малое содержание в цепи сополимера рядом стоящих звеньев ФК. Очевидно, при отверждении ПДФА практически не происходит гомополимеризации звеньев ФК.

Научно-исследовательский институт  
пластических масс

Поступила в редакцию  
7 I 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

- Г. В. Бениг, Ненасыщенные полизэфиры, «Химия», 1968.
- Е. Г. Зильберман, Л. Н. Седов, Пласт. массы, 1973, № 3, 5.
- Л. Н. Седов, Г. М. Авдеева, Е. Г. Зильберман, Н. Ф. Пугачевская, О. И. Савичева, Пласт. массы, 1973, № 4, 7.
- М. А. Булатов, С. С. Спасский, Высокомолек. соед., A14, 600, 1972.
- В. Ф. Чубаев, Л. В. Иванова, П. И. Зубов, Высокомолек. соед., 6, 1501, 1964.
- K. Demtler, K. Bergmann, E. Schuch, Kunststoffe, 62, 845, 1972.
- И. Я. Слоним, Я. Г. Урман, Л. Н. Седов, Т. С. Храмова, Г. М. Авдеева, О. И. Савичева, А. Х. Булат, International Symposium Macromolecules, Helsinki, 1972, v. 3, p. 457.
- Л. Н. Седов, Н. Ф. Пугачевская, Е. Г. Зильберман, Пласт. массы, 1970, № 8, 3.
- R. Duerst, A. Merbach, Rev. Sci. Instrum., 36, 1896, 1965.
- W. Funke, K. Hamann, Mod. Plast., 39, 147, 1962.
- F. A. Bovey, G. V. D. Tiers, Fortschr. Hochpolym. Forsch., 5, 139, 1963.
- V. P. Mochel, B. H. Johnson, Rubber Chem. Technol., 43, 1138, 1970.
- Л. Б. Строганов, Н. А. Платэ, В. П. Зубов, С. Ю. Федорова, Ю. А. Стреленко, Высокомолек. соед., A16, 2616, 1974.
- J. Schaefer, R. J. Kern, R. J. Katnik, Macromolecules, 4, 107, 1971.
- Г. М. Луковкин, О. П. Комарова, В. П. Торчилин, Ю. Э. Кирш, Высокомолек. соед., A15, 443, 1973.
- J. Inoue, Makromolek. Chem., 156, 207, 1972.