

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 2

1977

УДК 541.64 : 543.422.23

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МОНОМЕРНЫХ ЗВЕНЬЕВ В СОПОЛИЭФИРАХ МЕТОДОМ ЯМР ^{13}C

Я. Г. Урман, С. Г. Алексеева, И. Я. Слоним

Сопоставлены результаты определения строения цепи ряда сополиэфиров с помощью спектроскопии ЯМР ^{13}C и ^1H . Обсуждены критерии, характеризующие достоверность этих определений. Установлено, что для всех исследованных сополиэфиров (полиизиенгликольмалонатсебацинат, полизиенгликольфумаратадипинат, полизиенгликольтерефталатсебацинат) распределение мономерных звеньев описывается статистикой Бернулли.

Порядок чередования звеньев мономеров в продуктах совместной поликонденсации, в частности в сополиэфирах, оказывает значительное влияние на их свойства. Наиболее удобным методом экспериментального исследования строения цепи сополиэфиров является спектроскопия ЯМР ^1H . В ряде работ [1–6] с помощью ЯМР ^1H количественно исследовано распределение мономерных звеньев в сополиэфирах и предложены формулы для расчета по спектрам средних длин блоков сомономеров и параметров, характеризующих регулярность строения цепи. Однако часто перекрывание сигналов вследствие малого диапазона химических сдвигов ЯМР ^1H ограничивает применимость этого метода.

Целью данной работы явилось выяснение возможностей анализа распределения звеньев мономеров в сополиэфирах с помощью спектроскопии ЯМР на ядрах ^{13}C (в сравнении с ЯМР ^1H).

Объектами исследования были сополиэфиры этиленгликоля (ЭГ) и ряда дикарбоновых кислот: терефталевой (ТФК), себациновой (СК), фумаровой (ФК), адициновой (АК) и малоновой (МК). Получение, свойства и спектры ЯМР ^1H сополиэфиров ТФК – ЭГ – СК, ФК – ЭГ – АК и МК – ЭГ – СК описаны соответственно в работах [2, 4, 5]. Сополиэфиры ТФК – ЭГ – СК получены переэтерификацией диметиловых эфиров кислот избытком ЭГ с последующей сополиконденсацией этиленгликоловых эфиров ТФК и СК; молекулярная масса сополиэфиров ТФК – ЭГ – СК составляла ~20 000. Сополиэфиры ФК – ЭГ – АК получали сополиконденсацией ФК, АК и ЭГ в одну или две стадии; молекулярная масса этих сополиэфиров составляла 1000–3000. Сополиэфиры МК – ЭГ – СК получали реакцией переэтерификации смеси диметиловых эфиров кислот этиленгликолем; их молекулярная масса равна 1000–2000.

Спектры ЯМР ^{13}C 15%-ных растворов сополиэфиров ТФК – ЭГ – СК в тетрахлорэтане, 50%-ных растворов сополиэфиров ФК – ЭГ – АК в ацетоне и 25%-ных растворов сополиэфиров МК – ЭГ – СК в хлороформе снимали на спектрометре WH-90 «Брукнер» на частоте 22,63 $M\text{g}\mu$ в режиме фурье-преобразования с широкополосным подавлением спин-спинового взаимодействия с протонами. Число накоплений составляло 10 000–30 000 для сополиэфиров ТФК – ЭГ – СК и от 500 до 3000 для сополиэфиров ФК – ЭГ – АК и МК – ЭГ – СК. Внутренним стандартом служил гексаметилдисилоксан; положение сигналов в спектрах выражено в м.д. относительно тетраметилсилана.

Спектры ЯМР ^1H снимали на спектрометре C-60HL «Джеол» на частоте 60 $M\text{g}\mu$.

Определение чередования звеньев в сополиэфирах по спектрам ЯМР ^1H . Как установлено в работах [1–6], сигнал интермономера (для рассматриваемых нами сополиэфиров интермономером является ЭГ) в спектрах ЯМР ^1H продуктов совместной поликонденсации состоит из трех пиков.

Типичный сигнал протонов ЭГ показан на рис. 1 (на примере сополиэфира ТФК-ЭГ-СК). Наружные пики 1 и 3 отвечают звеньям ЭГ в гомотриадах —ТФК-ЭГ-ТФК— и —СК-ЭГ-СК— соответственно. Средний уширенный пик 2 принадлежит протонам двух неэквивалентных CH_2 -групп звеньев ЭГ в гетеротриадах —ТФК-ЭГ-СК— (и —СК-ЭГ—ТФК) и представляет собой неразрешенный мультиплет сильно связанный спин-системы АА'ВВ'. Для того чтобы по сигналу ЯМР ^1H интермономера можно было определить характер чередования звеньев в сополимерах, необходимо выполнение следующих условий: во-первых, протоны интермономера в гомотриадах, как и в соответствующих гомополимерах, должны быть эквивалентны и давать в спектрах синглетные сигналы; во-вторых, сомономеры должны различаться по своей электронной структуре, и сигналы протонов интермономера, отвечающие разным гомотриадам, должны иметь разные химические сдвиги. В общем случае чем больше эта разность химических сдвигов пиков двух гомотриад (и гомополимеров) $\Delta\delta_n = \delta_1 - \delta_3$ (рис. 1), тем лучше разделение пиков и точнее может быть проведен расчет средних длин блоков сомономеров и коэффициента нерегулярности цепи сополимера [1, 5].

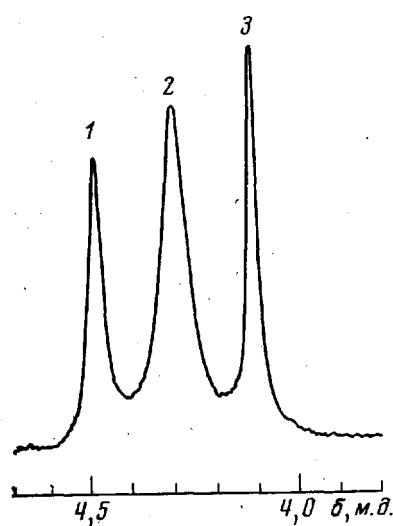


Рис. 1. Спектр ЯМР ^1H (область 4–4,5 м.д.) 15%-ного раствора сополиэфира ТФК-ЭГ-СК в тетрахлорэтане

Определение чередования звеньев в

сополиэфирах по спектрам ЯМР ^{13}C — { ^1H }. Характерные особенности спектров ЯМР ^{13}C — { ^1H } сополиэфиров рассмотрены на примере сополиэфира МК-ЭГ-СК (рис. 2). Спектр содержит в области 0–70 м.д. (рис. 2, а) следующие сигналы: при 62,1–63,7 м.д. сигнал углеродных атомов CH_2 -групп интермономера ЭГ; при 52,9 и 51,8 м.д. сигналы концевых CH_3 -групп, которым предшествует соответственно звено МК или СК; при 41,5 м.д. сигнал CH_2 -групп звеньев МК; при 34,4 и 25,4 м.д. сигналы CH_2 -групп СК в α - и β -положениях к карбонильной группе; при 29,5 м.д. сигналы CH_2 -групп СК в γ - и δ -положениях относительно карбонильной группы; при 2,4 м.д. сигнал эталона — гексаметилдисилоксана (сигналы карбонильных атомов углерода находятся в области 166–175 м.д. и на рис. 2 не показаны).

Необходимо отметить, что количественные расчеты в фурье-спектроскопии ЯМР ^{13}C — { ^1H } в силу ряда причин затруднены [7, 8]; однако если сравнивать сигналы только однотипных атомов углерода, имеющих несколько отличное окружение, то можно получать достоверные результаты [9]. Действительно, расчет состава сополиэфира МК-ЭГ-СК по сигналам ^{13}C карбонильных атомов углерода или атомов углерода CH_2 -групп, находящихся в α -положении к карбонилу, дает результаты, хорошо согласующиеся с данными, полученными из спектров ЯМР ^1H .

Сигнал углеродных атомов CH_2 -групп интермономера ЭГ состоит из четырех пиков (рис. 2, б). Как показывает сравнение со спектрами гомополимеров, пик 2 с химическим сдвигом 63,3 м.д. принадлежит звеньям ЭГ в гомотриадах —МК-ЭГ-МК—, а пик 3 с химическим сдвигом 62,5 м.д.— гомотриадам —СК-ЭГ-СК—. Следовательно, пики 1 и 4 отвечают атомам углерода двух неэквивалентных CH_2 -групп ЭГ в гетеротриадах —МК-ЭГ-СК— (с этим отнесением согласуется и равенство площадей пиков 1 и 4). Регулярное расположение пиков 1–4 приводит к

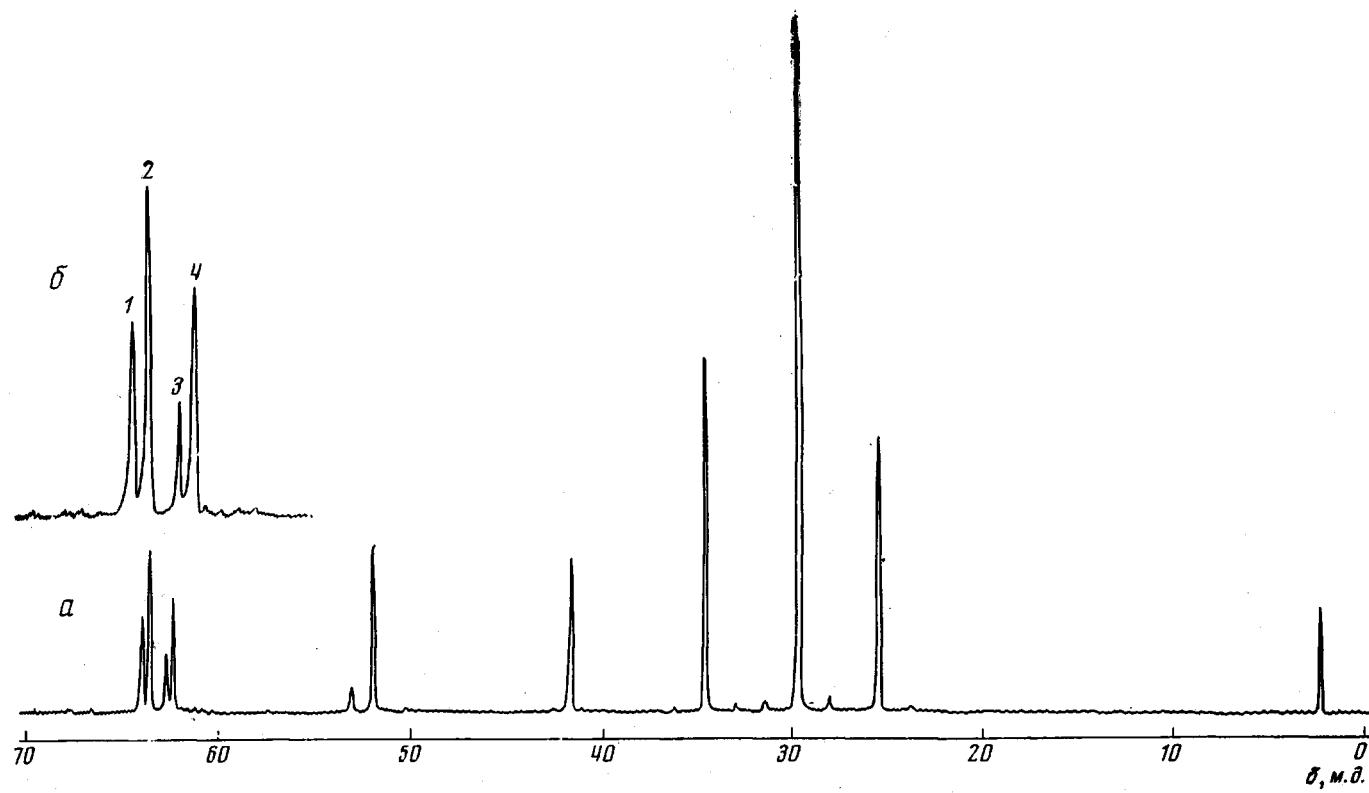
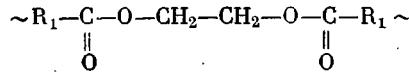


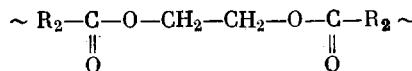
Рис. 2. Спектр ЯМР $^{13}\text{C} - \{^1\text{H}\}$ 25%-ного раствора сополиэфира МК-ЭГ-СК в хлороформе в области 0—70 м.д. (а) и 62—64 м.д. в более крупном масштабе (б)

выводу, что влияние остатков кислот на сигналы CH_2 -групп интермоно-
мера ЭГ может быть оценено по аддитивной схеме [7].

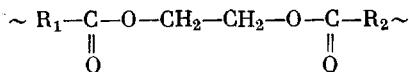
На положение сигнала CH_2 -групп интермономера (этиленгликоля) влияют остатки сомономеров (кислот) R_1 и R_2 . Обозначим вклад (инкремент) остатка R_1 в сдвиг сигнала CH_2 -группы ЭГ, ближайшей к этой кислоте, через α_1 , а вклад в сдвиг более удаленной CH_2 -группы — через β_1 . Для остатка кислоты R_2 соответствующие инкременты обозначим через α_2 и β_2 . Тогда сдвиги сигналов CH_2 -групп ЭГ в гомотриадах



и



можно выразить соответственно как $(\alpha_1 + \beta_1)$ и $(\alpha_2 + \beta_2)$, а сдвиги сигналов двух неэквивалентных CH_2 -групп ЭГ в гетеротриаде



будут равны $(\alpha_1 + \beta_2)$ и $(\alpha_2 + \beta_1)$. Следовательно, сигнал CH_2 -групп ЭГ должен состоять из четырех пиков со сдвигами $(\alpha_1 + \beta_2)$, $(\alpha_1 + \beta_1)$, $(\alpha_2 + \beta_2)$ и $(\alpha_2 + \beta_1)$, причем сумма химических сдвигов пиков гомотриад должна равняться сумме химических сдвигов двух пиков гетеротриады (при соблюдении аддитивности). Это правило равенства сумм химических сдвигов пиков гомотриад и гетеротриады хорошо соблюдается для сополиэфира МК-ЭГ-СК (рис. 2): $\delta_2 + \delta_3 = 63,3 + 62,5 = 125,8$ м.д. и $\delta_1 + \delta_4 = 63,7 + 62,1 = 125,8$ м.д., а также для других исследованных сополиэфиров и может служить полезным критерием правильности отнесения пиков.

По спектру ЯМР ^{13}C можно рассчитать разность сдвигов сигналов интермономера в гомотриадах (и гомополимерах) $\Delta\delta_c$ и разность α - и β -инкрементов ($\Delta\alpha$ и $\Delta\beta$) остатков кислот R_1 и R_2 :

$$\begin{aligned}\Delta\delta_c &= \delta_2 - \delta_3 \\ \Delta\alpha &= \alpha_1 - \alpha_2 = \delta_1 - \delta_3 = \delta_2 - \delta_4 \\ \Delta\beta &= \beta_1 - \beta_2 = \delta_2 - \delta_1 = \delta_4 - \delta_3\end{aligned}$$

Полученные значения, а также величины $\Delta\delta_n$ приведены в табл. 1. Рассмотрение данных табл. 1 позволяет сделать следующие выводы:

1) как мы уже отмечали, разделение пиков триад в спектрах ЯМР ^1H сополиэфиров тем лучше, чем больше значение $\Delta\delta_n$, и достоверность определения чередования звеньев мономеров падает в ряду (ТФК-ЭГ-СК) $>$ (ФК-ЭГ-АК) $>$ (МК-ЭГ-СК); 2) разность химических сдвигов ^{13}C сигналов гомотриад $\Delta\delta_c$ существенно больше, чем $\Delta\delta_n$; в исследованном ряду сополиэфиров $\Delta\delta_c$ изменяется симметрично с $\Delta\delta_n$; 3) достоверность анализа строения цепи сополиэфира по спектрам ЯМР ^{13}C определяется не величиной $\Delta\delta_c$, а наименьшим расстоянием между пиками интермономера, т. е. абсолютной величиной $|\Delta\beta|$, и для исследованных сополиэфиров падает в ряду (МК-ЭГ-СК) $>$ (ФК-ЭГ-АК) $>$ (ТФК-ЭГ-СК).

Таким образом, спектроскопия ЯМР ^{13}C в некоторых случаях удачно дополняет возможности спектроскопии ЯМР ^1H при определении строения цепи сополиэфиров.

Результаты определения строения цепи сополиэфиров по спектрам ЯМР ^{13}C и ^1H сведены в табл. 2. Видно, что для всех исследованных сополиэфиров коэффициент нерегулярности цепи B в пределах ошибки

Таблица 1

Параметры сигналов интермономера ЭГ в спектрах ЯМР
 ^{13}C и ^1H сополиэфиров (обозначения см. в тексте)

Сополиэфир	$\Delta\delta_{\text{H}}$, м.д.	ЯМР ^{13}C		
		$\Delta\delta_{\text{C}}$	$\Delta\alpha$	$\Delta\beta$
		м.д.		
ТФК-ЭГ-СК	0,45	1,4	1,3	-0,2
ФК-ЭГ-АК	0,25	0,97	1,24	-0,27
МК-ЭГ-СК	0,11	0,8	1,2	-0,4

Таблица 2

Состав и строение цепи сополиэфиров

Сополиэфир $R_1-\text{ЭГ}-R_2$	состав X_1 , мол. %	ЯМР ^{13}C			ЯМР ^1H			
		средняя длина блоков		коэффици- ент нере- гулярно- сти цепи B	состав X_1 , мол. %	средняя дли- на блоков		коэффици- ент нере- гулярно- сти цепи B
		\bar{l}_1	\bar{l}_2			\bar{l}_1	\bar{l}_2	
МК-ЭГ-СК	16	1,16	2,90	1,00	16	1,25	2,70	0,96
	62	1,77	1,31	1,08	60	1,82	1,49	0,93
ФК-ЭГ-АК	18	1,24	3,04	1,00	15	1,3	3,5	0,91
	48	1,81	1,96	0,93	44	1,8	2,0	0,93
					10	1,20	9,38	0,94
ТФК-ЭГ-СК	Определение \bar{l} и B не проводили из-за перекрывания пиков				28	1,42	3,19	1,02
					49	1,92	2,01	1,02
					71	3,34	1,44	0,99
					80	4,42	1,33	0,98

эксперимента близок к единице, и, следовательно, распределение моно-мерных звеньев может быть описано статистикой Бернулли. Данные о составе и строении цепи сополиэфиров, полученные методами ЯМР ^{13}C и ^1H , удовлетворительно согласуются друг с другом, что свидетельствует о правомерности количественных расчетов по сигналам ЯМР ^{13}C однотипных атомов углерода сополиэфиров.

Научно-исследовательский институт
пластических масс

Поступила в редакцию
14 VI 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Yamadera, M. Murano, J. Polymer Sci., 5, A-1, 2259, 1967.
2. Т. С. Храмова, Я. Г. Урман, О. А. Мочалова, Ф. М. Медведева, И. Я. Слоним, Высокомолек. соед., A10, 894, 1968.
3. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, П. О. Окулевич, Ю. И. Перфилов, В. А. Васнеев, Э. И. Федин, Изв. АН СССР, серия химич., 1972, 1629.
4. Т. С. Храмова, Я. Г. Урман, Г. М. Авдеева, Л. Н. Седов, И. Я. Слоним, Высокомолек. соед., A15, 148, 1973.
5. Я. Г. Урман, И. Я. Слоним, С. Г. Алексеева, Р. С. Барштейн, В. С. Калинина, Высокомолек. соед., A17, 1530, 1975.
6. F. L. Hamb, J. Polymer Sci., 10, A-1, 3217, 1972.
7. Г. Лесс, Г. Нельсон, Руководство по ядерному магнитному резонансу углерода-13 для химиков-органиков, «Мир», 1975.
8. J. B. Stothers, Carbon-13 NMR Spectroscopy, Academic Press, 1972.
9. Y. Inoue, A. Nishioka, R. Chujo, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 11, 2237, 1973.