

УДК 541.64:543.422.23

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ СОПОЛИАМИДОВ
МЕТОДОМ ЯМР ^{13}C

*Алексеева С. Г., Павлова А. Е., Урман Я. Г.,
Доброхотова М. К., Слоним И. Я., Фрунзе Т. М.*

Методом ЯМР ^{13}C изучены состав и распределение последовательностей звеньев в цепи бинарных сополиамидов на основе ϵ -капролактама и ω -додекалактама и тройных сополиамидов на основе тех же лактамов, соли адипиновой кислоты и гексаметилендиамина. Показано, что в бинарных сополиамидах, полученных гидролитической сополимеризацией лактамов, звенья сомономеров распределены статистически независимо от глубины сополимеризации, хотя на ранней стадии процесса образующийся сополимер обогащен капролактамом. В тройных сополиамидах, полученных сополиконденсацией мономеров, экспериментальные значения длин блоков лактамов и отношение числа связей кислота — лактам/кислота — амин также соответствуют статистическому распределению звеньев.

Алифатические сополиамиды на основе лактамов и солей гексаметилендиамина с дикарбоновыми кислотами обладают комплексом ценных свойств — прочностью, эластичностью, устойчивостью к действию хлорированных углеводородов — и широко используются в качестве клеев-расплавов и для других целей [1].

Для изучения их строения широко применяют ЯМР-спектроскопию. Идентификацию и определение состава сополиамидов можно проводить по спектрам ПМР [2, 3], используя сигналы протонов CH_2 -групп. В работах [4, 5] показано, что для изучения строения сополиамидов гораздо эффективнее ЯМР-спектроскопия на ядрах ^{13}C . В спектрах ^{13}C полиамидов наиболее характеристичными являются сигналы карбонильных атомов углерода. Сравнительно большой диапазон их химических сдвигов позволяет анализировать характер распределения последовательностей звеньев в сополимерах.

Настоящая работа проводилась с целью получения количественных характеристик строения цепи бинарных и тройных сополиамидов с помощью ЯМР ^{13}C и изучения влияния способа синтеза сополиамидов на порядок чередования звеньев в их цепи.

Сополимеризацию проводили в расилаве при температуре 280° в две стадии: под давлением 1,4–1,6 МПа и далее при атмосферном давлении в токе аргона.

Бинарные сополиамиды СПА-6/12 получали гидролитической сополимеризацией ϵ -капролактама (КЛ) и ω -додекалактама (ДЛ) в присутствии каталитической системы вода — o -фосфорная кислота.

Тройные сополиамиды СПА-6/12/6,6 получали: соконденсацией КЛ, ДЛ и соли адипиновой кислоты и гексаметилендиамина (соли АГ), а также межцепным обменом соответствующих гомополиамидов.

Для съемки спектров ЯМР готовили ~10%-ные растворы полиамидов и ~50%-ные растворы исходных лактамов в 98%-ной H_2SO_4 . Спектры ЯМР ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ регистрировали на спектрометре WH-90 «Брукер» на частоте 22, 63 МГц в режиме фурие-преобразования. Число накоплений составляло ~30 000. Калибровку хим. сдвигов проводили по сигналу внешнего эталона $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, хим. сдвиг которого относительно тетраметилсилана был принят равным 39,5 м.д.

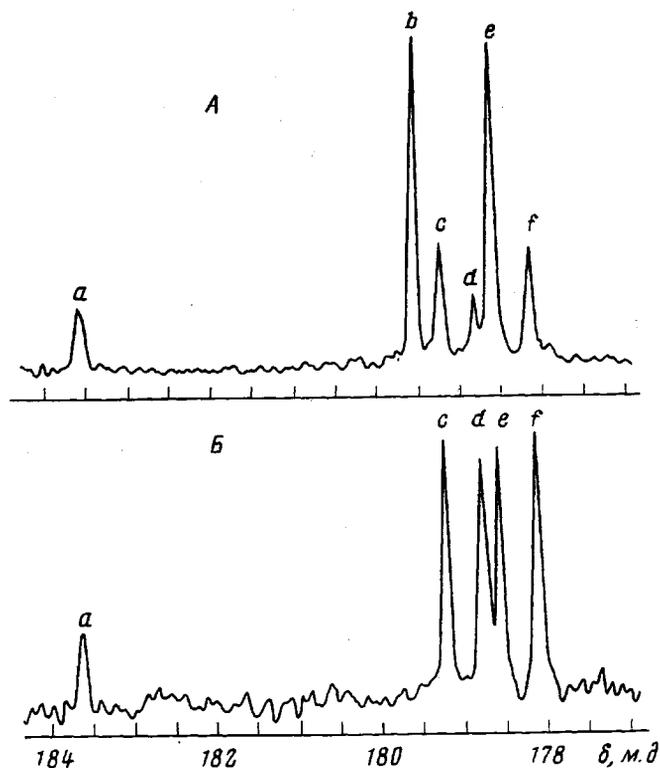


Рис. 1. Спектры ЯМР ^{13}C растворов в H_2SO_4 (область сигналов $\text{C}(\text{O})$ -групп): А — реакционная смесь КЛ и ДЛ (1 : 1); время синтеза 2 ч, 280° ; Б — сополиамид после окончания синтеза (через 5 ч), 280°

Бинарные сополиамиды СПА-6/12. На рис. 1 показаны спектры ЯМР ^{13}C эквимолярной смеси лактамов после прогревания при 280° в течение 2 и 5 ч. Сигналы *a*, *b* принадлежат $\text{C}(\text{O})$ -группам свободных лактамов; сигналы *c*, *d*, *e*, *f* — $\text{C}(\text{O})$ -группам мономерных остатков в сополимере: четыре пика отвечают сигналам $\text{C}(\text{O})$ -групп в четырех возможных диадных последовательностях (табл. 1). Отнесение сигналов выполнено на основании спектров КЛ и ДЛ и гомополиамидов на их основе, а также сополиамидов СПА-6/12 разных составов.

Достоверность отнесения сигналов сополимера подтверждается выполнением правила равенства сумм хим. сдвигов (м.д) сигналов гомо- и гетеродиад [6]

$$\delta_a + \delta_e = 178,76 + 178,55 = 357,31$$

$$\delta_c + \delta_f = 179,19 + 178,09 = 357,28$$

По площадям $S_a - S_f$ сигналов *a-f* карбонильных групп можно определить относительное содержание свободных лактамов, молярные доли лактамов и доли диадных последовательностей в сополимере и по известным уравнениям [7-9] рассчитать средние длины блоков сомономеров $\bar{l}_{\text{КЛ}} = (S_e + S_f) / S_j$; $\bar{l}_{\text{ДЛ}} = (S_d + S_c) / S_c$ и коэффициент нерегулярности цепи $B = (1/\bar{l}_{\text{КЛ}}) + (1/\bar{l}_{\text{ДЛ}})$. Поскольку в расчетах используются площади сигналов однотипных атомов углерода, количественные определения можно считать надежными [10, 11].

Представлялось интересным проследить по спектрам ЯМР ^{13}C за изменением состава реакционной смеси и строения цепи сополиамида в ходе синтеза. Кривые конверсии лактамов (рис. 2) и изменения состава сополиамида (рис. 3), построенные на основании спектральных данных, показывают, что в процессе синтеза сополиамида СПА-6/12 первым в реакцию

вступает КЛ и расходуется с большей скоростью¹. Так, при 50%-ной суммарной конверсии мономеров сополимер содержит 80% звеньев КЛ и 20% звеньев ДЛ. Авторы работы [3] также отмечают более высокую относительную реакционную способность КЛ при сополимеризации с ДЛ. По окончании синтеза полиамидов в системе остается некоторое равновесное для данной температуры количество мономеров [12]. Характерно, что в готовом сополиамиде (рис. 1, б) содержится ~12 мол. % свободного КЛ, в то время как ДЛ расходуется полностью. На рис. 3 приведены также

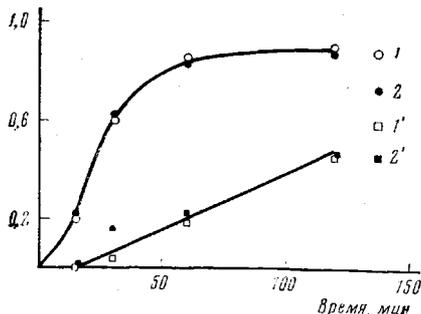


Рис. 2

Рис. 2. Конверсия КЛ (1, 2) и ДЛ (1', 2') в ходе сополимеризации по данным ЯМР (1, 1') и газовой хроматографии (2, 2')

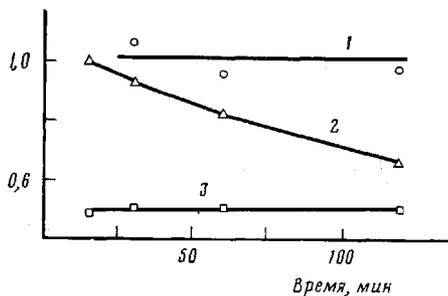


Рис. 3

Рис. 3. Изменение в ходе синтеза состава и строения цепи сополиамида на основе КЛ и ДЛ: 1 – коэффициент нерегулярности цепи В; 2 – состав сополимера (доля капролактама); 3 – состав реакционной смеси (доля капролактама)

(прямая 3) значения суммарного состава реакционной смеси, состоящей из сополимера и непрореагировавших сомономеров. Постоянство этих значений подтверждает правильность отнесения пиков и надежность количественных определений по спектрам ЯМР ¹³С.

Таблица 1

Отнесение сигналов С(О)-групп в спектре ЯМР ¹³С сополиамида на основе КЛ и ДЛ

Сигнал на рис. 1	Хим. сдвиг, м.д.	Отнесение
a	183,59	NC(CH ₂) ₅ CO
b	179,52	NH(CH ₂) ₁₁ CO
c	179,19	-NH(CH ₂) ₁₁ CONH(CH ₂) ₅ CO-
d	178,76	-NH(CH ₂) ₁₁ CONH(CH ₂) ₁₁ CO-
e	178,55	-NH(CH ₂) ₅ CONH(CH ₂) ₅ CO-
f	178,09	-NH(CH ₂) ₅ CONH(CH ₂) ₁₁ CO-

Известно, что различие в реакционных способностях сомономеров способствует образованию регулярных структур в сополимере. Однако, как видно из рис. 3 (прямая 1), распределение мономерных звеньев в сополиамиде СПА-6/12 носит статистический характер уже на начальной стадии формирования цепи и не меняется в ходе синтеза ($B \approx 1$), хотя состав сополимера непрерывно изменяется. Таким образом, в условиях гидролитической сополимеризации лактамов при их одновременном смешении получается статистический сополимер. Похожие результаты получены авторами работ [13, 14], где в условиях неравновесной сополиконденсации

¹ Авторы благодарят Маркович В. Э. и Папсуеву В. П. за проведение хроматографического анализа.

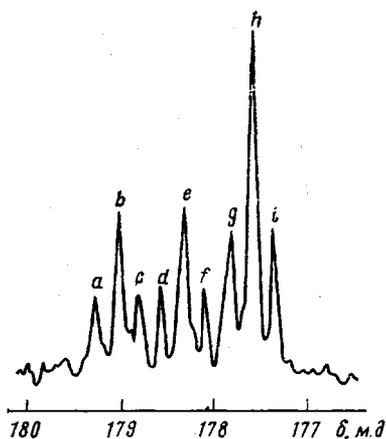


Рис. 4. Спектр ЯМР ^{13}C (область сигналов С(О)-групп) тройного сополиамида на основе КЛ, ДЛ и соли АГ (1:1:1) (раствор в H_2SO_4)

гексаметилендиамина и адипиновой кислоты), а также средние длины блоков лактамов ($\bar{l}_{\text{кл}}$ и $\bar{l}_{\text{дл}}$). Длины блоков кислота — амин определить не удалось, так как хим. сдвиг сигнала С(О)-группы остатка кислоты несет информацию только на уровне диад и не зависит от типа дальнейшего

различия в реакционной способности сомономеров также приводило только к изменению состава сополимера в ходе синтеза, а распределение звеньев по цепи все время оставалось статистическим. Образованию статистического сополиамида в условиях сополимеризации лактамов в расплаве способствуют также обменные процессы.

Тройные сополиамиды СПА-6/12/6,6. В спектре ЯМР ^{13}C тройного сополиамида СПА-6/12/6,6 (рис. 4) наблюдаются девять сигналов С(О)-групп, отвечающих девяти различным диадам в цепи сополимера (табл. 2).

Отнесение сигналов сделано с помощью спектров соответствующих гомополиамидов и бинарного сополиамида СПА-6/12. Для сигналов С(О)-групп гомо- и гетеродиад каждой пары сомономеров хорошо выполняется правило равенства сумм хим. сдвигов. По интенсивностям сигналов С(О)-групп определяли состав сополиамида (молярные доли лактамов и остатков

Таблица 2

Отнесение сигналов С(О)-групп в спектре ЯМР ^{13}C сополиамида на основе КЛ, ДЛ и соли АГ

Сигнал на рис. 4	Хим. сдвиг, м.д	Отнесение
a	179,25	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_{11}\text{CONH}(\text{CH}_2)_5\text{CO}-$
b	178,98	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_{11}\text{CONH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-$
c	178,79	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_{11}\text{CONH}(\text{CH}_2)_{11}\text{CO}-$
d	178,55	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CONH}(\text{CH}_2)_5\text{CO}-$
e	178,30	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CONH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-$
f	178,06	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CONH}(\text{CH}_2)_{11}\text{CO}-$
g	177,79	$-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CONH}(\text{CH}_2)_5\text{CO}-$
h	177,55	$-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CONH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-$
i	177,30	$-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CONH}(\text{CH}_2)_{11}\text{CO}-$

(после амина) присоединения. Однако из спектра можно найти соотношения числа связей кислота — амин/кислота — лактам. Величина B не может характеризовать упорядоченность макромолекулы тройного сополимера [15], поэтому для оценки характера чередования звеньев в тройном сополиамиде найденные экспериментальные значения указанных параметров следует сопоставить с расчетными для статистического распределения. Для сополиамида СПА-6/12/6,6, полученного сополиконденсацией мономеров при равномольной загрузке, длины блоков лактамов и отношение числа связей кислота — амин/кислота — лактам ($\text{K}-\text{A}/\text{K}-\text{L}$) оказались близкими к статистическим.

Параметр	$\bar{l}_{\text{кл}}$	$\bar{l}_{\text{дл}}$	$\text{K}-\text{A}/\text{K}-\text{L}$
Экспериментальные значения	1,27	1,26	1,12
Расчетанные значения	1,32	1,30	1,13

При равновесовой загрузке мономеров тоже образуется статистический сополимер. Сополиамид, полученный межцепным обменом трех гомополиамидов, представлял собой бинарный блочный сополимер КЛ и соли АГ (в спектре ЯМР отсутствовали сигналы граничных структур, содержащих остатки ДЛ). Вероятно, даже за 5 ч (время синтеза) обменные реакции, играющие важную роль в этом процессе, не прошли достаточно глубоко [16].

ЛИТЕРАТУРА

1. Носова Л. А., Доброхотова М. К., Иванова Г. П. Состояние разработки и перспективы внедрения алифатических полиамидов.— Производство и переработка пластмасс и синтетических смол, 1977, № 9, с. 17.
2. Yamazaki N., Takeuchi T. High resolution NMR analysis of the composition of copolymer and mixture of 6-nylon and 66-nylon.— J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec., 1967, v. 70, № 4, p. 460.
3. Фрунзе Т. М., Котельников В. А., Курашев В. В., Иванова С. Л., Комарова Л. И., Коршак В. В. Относительная реакционная способность ϵ -капролактама и ω -додекалактама в условиях анионной активированной сополимеризации.— Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 2, с. 303.
4. Kricheldorf H. R., Mühlhaupt R. ^{13}C -NMR-Sequenzanalyse. 7. Aliphatische Homo- und Copolyamide des Nylon-6. 6 Types.— Angew. Makromolek. Chemie, 1977, B. 65, S. 169.
5. Kricheldorf H. R., Hull W. E. ^{13}C -NMR Sequence Analysis. XIV. Ternary Aliphatic Copolyamides.— J. Macromolec. Sci. A, 1977, v. 11, № 12, p. 2281.
6. Урман Я. Г., Алексеева С. Г., Слоним И. Я. Исследование распределения мономерных звеньев в сополиазирах методом ЯМР ^{13}C .— Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 2, с. 299.
7. Yamadera R., Murano M. The Determination of Randomness in Copolyesters by High Resolution NMR.— J. Polymer Sci. A-1, 1967, v. 5, № 9, p. 2259.
8. Храмова Т. С., Урман Я. Г., Мочалова О. А., Медведева Ф. М., Слоним И. Я. Изучение сополиэфиров этиленгликоля и дикарбоновых кислот методом ядерного магнитного резонанса.— Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 4, с. 894.
9. Урман Я. Г., Слоним И. Я., Алексеева С. Г., Барштейн Р. С., Калинина В. С. Исследование методом ЯМР-спектроскопии распределения мономерных звеньев в продуктах сополиконденсации.— Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 7, с. 1530.
10. Inoue Y., Nishioka A., Chujo R. Carbon-13 spin-lattice relaxation study of linear polymers in solution.— J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 1973, v. 11, № 11, p. 2237.
11. Mareci T. H., Scott K. N. Quantitative Analysis of Mixtures by Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry.— Analyt. Chem., 1977, v. 49, № 14, p. 2130.
12. Вольф Л. А., Шайгин Б. Ш. Производство поликапроамида. М.: Химия, 1977, с. 14.
13. Кучанов С. И. Распределение мономерных звеньев в продуктах гомогенной необратимой сополиконденсации.— Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 9, с. 2140.
14. Перфилов Ю. И. Некоторые вопросы неравновесной совместной поликонденсации в растворе: Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИФЗОС АН СССР, 1972, 17 с.
15. Кучанов С. И. Методы кинетических расчетов в химии полимеров. М.: Химия, 1978, с. 33.
16. Коршак В. В. Разнозвенность полимеров. М.: Наука, 1977, с. 183.

Научно-производственное объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию 11.IV.1980

STUDY OF THE STRUCTURE OF ALIPHATIC COPOLYAMIDES BY ^{13}C NMR METHOD

Alekseeva S. G., Pavlova A. Ye., Uрман Ya. G., Dobrokhotova M. K., Slonim I. Ya., Frunze T. M.

Summary

The composition and units sequences distribution in the chain of binary copolyamides on the basis of ϵ -caprolactam and ω -dodecalactam and ternary copolyamides on the basis of same lactams, salt of adipinic acid and hexamethylenediamine have been studied by ^{13}C NMR method. The random distribution of comonomers units independently on the degree of copolymerization is shown for binary copolyamides obtained by hydrolytic copolymerization of lactams, although on the initial stage of the process the product is enriched by caprolactam. In ternary copolyamides obtained by copolycondensation of monomers the experimental values of lengths of lactam blocks and the ratio of a number of bonds acid-lactam/acid-amine correspond to the random distribution of units too.