

УДК 541.64:543.422.23

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИЭФИРНЫХ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ  
МЕТОДОМ ЯМР  $^1\text{H}$  И  $^{13}\text{C}$**

*Булат А. Х., Урман Я. Г., Медведева Ф. М.,  
Слоним И. Я., Пин Л. Д.*

Методом ЯМР  $^{13}\text{C}$  определена степень поликонденсации и природа концевых групп ряда полиалкиленоксидгликолей (полизтилен-, политетратетраметилен- и полипропиленоксидгликолей, а также сополимерного гликоля окиси пропилена и тетрагидрофурана), используемых при синтезе полиэфирных термоэластопластов. Для полиэфирных термоэластопластов на основе бутандиола-1,4, диметилтерефталата и полиалкиленоксидгликолей проведен анализ состава, а для полиэфирных термоэластопластов на основе этиленгликоля, диметилтерефталата и полиалкиленоксидгликолей анализ состава и строения цепи. Показано, что в процессе синтеза полиэфирных термоэластопластов деструкция полиалкиленоксидгликолей не происходит. Содержание компонентов в термоэластопластах совпадает с составом исходной смеси, а распределение мономерных звеньев в них носит статистический характер.

Полиэфирные термоэластопласты (ПЭТЭП) — новые полимерные материалы, сочетающие свойства вулканизованных каучуков и термопластов; их отличают высокие эксплуатационные свойства в диапазоне температур  $-70$ — $+150^\circ$ .

Свойства ПЭТЭП определяются главным образом соотношением в цепи сополиэфира гибких и жестких блоков, и поэтому необходимы данные о составе и строении цепи этих сополиэфиров.

Цель настоящей работы — исследование природы и определение содержания концевых групп полиалкиленоксидгликолей, используемых при синтезе ПЭТЭП, а также определение состава и строения цепи этих сополиэфиров.

Исследовали полиалкиленоксидгликоли, используемые для синтеза ПЭТЭП: полиэтленоксидгликоль (ПЭОГ), политетраметиленоксидгликоль (ПТМОГ), полипропиленоксидгликоль (ППОГ), сополимерный гликоль окиси пропилена и тетрагидрофурана (ОПТГФ); ПЭТЭП на основе бутандиола-1,4 (БД-1,4), диметилтерефталата (ДМТ) и полиалкиленоксидгликолей (ПЭОГ, ПТМОГ, ППОГ и ОПТГФ), а также ПЭТЭП на основе этиленгликоля (ЭГ), ДМТ и полиалкиленоксидгликолей (ПЭОГ, ОПТГФ, ППОГ).

Характеристика продуктов: ПЭОГ —  $M=1500$  (определенна по содержанию групп  $\text{OH}$ ), кислотное число 0,15 мг КОН/г, содержание альдегидов не больше 0,1%, содержание формальдегида 0,05; ПТМОГ —  $M=1070$ , вязкость при  $30^\circ$  0,432 Па·с; ОПТГФ —  $M=1700$ , содержание тетраметиленоксидных звеньев 82, оксипропиленовых — 18 вес.%; ППОГ —  $M=425$  и 1050, вязкость последнего при  $25^\circ$  0,156 Па·с.

ПЭТЭП получали реакцией поликонденсации двухстадийным методом. На первой стадии в присутствии катализатора тетрабороксититана при  $150$ — $200^\circ$  и атмосферном давлении проводят реакцию переэтерификации ДМТ бутандиолом-1,4 г полиалкиленоксидгликолем. На второй стадии реакции при  $250^\circ$  и остаточном давлении 100—400 Па идет сополиконденсация олигоэфиров, полученных на первой стадии.

Температура плавления исследованных ПЭТЭП лежит в пределах 175—210°, удельная вязкость 0,5%-%ного раствора в  $m$ -крезоле 0,65—0,90.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  регистрировали на спектрометре С-60НЛ фирмы «Джеол», а спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  на спектрометре WH-90 фирмы «Брукер» методом Фурье-преобразования с применением широкополосной развязки спин-спинового взаимодействия с протонами. Растворителями служили ацетон и тетрахлорэтан.

При всех расчетах сравнивали площади сигналов только однотипных атомов углерода, что практически исключало ошибки, обусловленные различием времен релаксации и ядерным эффектом Оверхаузера [1].

**Полиалкиленоксидгликоли, используемые при синтезе ПЭТЭП. Полиэтленоксидгликоль.** Степень поликонденсации ПЭОГ можно

определить по соотношению площадей сигналов центральных, предконцевых и концевых групп  $\text{CH}_2\text{O}$  в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$ , снятых в ароматических растворителях [2] или в присутствии paramагнитного сдвигающего реагента [3]. Однако гораздо лучшее разделение сигналов центральных (70,91 м.д.), концевых (61,74 м.д.) и предконцевых (73,12 м.д.) групп  $\text{CH}_2\text{O}$  наблюдали в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  раствора ПЭОГ в ацетоне. Величина степени поликонденсации ПЭОГ, рассчитанная по углеродному спектру, равна 32.

**Политетраметиленоксидгликоль.** В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  ПТМОГ (рис. 1) наблюдали две группы пиков в областях 72—62 и 32—26 м.д. Отнесение сигналов выполнено на основе спектра БД-1,4 и

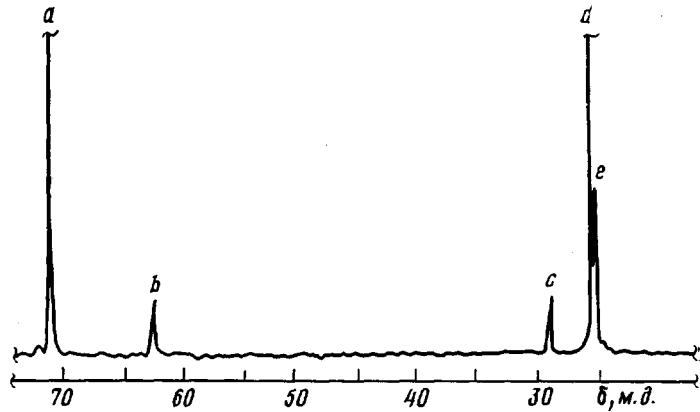


Рис. 1. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  раствора ПТМОГ в тетрахлорэтане  
 $\text{HO}^b\text{CH}_2^c\text{CH}_2^d\text{CH}_2^e\text{CH}_2\text{O}[\overset{a}{\text{CH}_2}(\overset{d}{\text{CH}_2})_2^a\overset{a}{\text{CH}_2}\text{O}]_{n-2}^a\overset{a}{\text{CH}_2}^e\text{CH}_2^c\overset{b}{\text{CH}_2}\text{CH}_2\text{OH}$

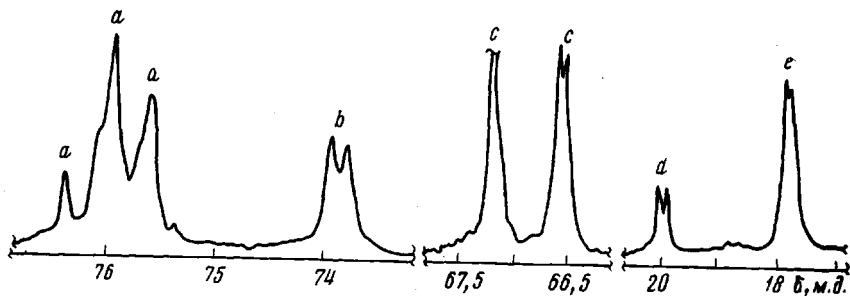


Рис. 2. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  раствора ППОГ в ацетоне  
 $\text{HO}^c\text{CH}(\text{CH}_3)^d\overset{a}{\text{CH}_2}\text{O}[\overset{a}{\text{CH}(\text{CH}_3)}^e\overset{b}{\text{CH}_2}\text{O}]_{n-2}^a\overset{a}{\text{CH}_2}^c\overset{d}{\text{CH}(\text{CH}_3)}\text{OH}$

известных аддитивных инкрементов заместителя OR [4]. Величину  $\bar{n}$  ПТМОГ можно оценить по соотношению площадей сигналов  $S_b$  и  $S_a$ ;  $S_c$  и  $\Sigma S_d, e$ . Для ПТМОГ, спектр которого приведен на рис. 1, величина  $\bar{n}$  равна 14.

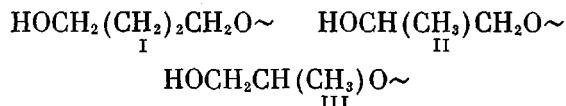
**Полипропиленоксидгликоль.** В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  ППОГ (рис. 2) наблюдали четыре группы сигналов в областях 77—75, 74—72, 68—65 и 22—16 м.д. Отнесение пиков (рис. 2) концевых звеньев ППОГ выполнено на основе спектра ЯМР  $^{13}\text{C}$  технического дипропиленгликоля [5] и с помощью спектра ППОГ, снятого в режиме «неполной развязки от протонов», а центральных — сравнением со спектром высокомолекулярного ППОГ [6].

Анализ углеродного спектра ППОГ показал, что, во-первых, этот полиалкиленоксидгликоль содержит концевые звенья только одного типа  $\text{HOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O} \sim$ , во-вторых, звенья окиси пропилена присоединены в основном по типу «голова к хвосту» (поскольку сигнал центральных групп  $\text{CH}_2\text{O}$  (*b*) расщеплен только на два пика, отвечающих изо- и синдиотакти-

ческим диадам [6], и не наблюдается расщепление, обусловленное аномальным присоединением «голова к голове» и «хвост к хвосту»).

Величину  $\bar{n}$  можно рассчитать по соотношению площадей сигналов  $S_e$  и  $\sum S_{a, b, c}$ ;  $S_d$  и  $\sum S_{a, e}$ . Для ППОГ, спектр которого приведен на рис. 2, величина  $\bar{n}$  равна 7. Для синтеза ПЭТЭП использовали ППОГ с  $\bar{n}=18$ .

Сополимерный гликоль окиси пропилена и тетрагидрофурана. Можно предположить, что в цепи ОПТГФ имеются концевые группы по крайней мере трех типов



Сравнение химических сдвигов сигналов концевых звеньев ПТМОГ (рис. 1) и химических сигналов, наблюдавшихся в спектре ОПТГФ (рис. 3)

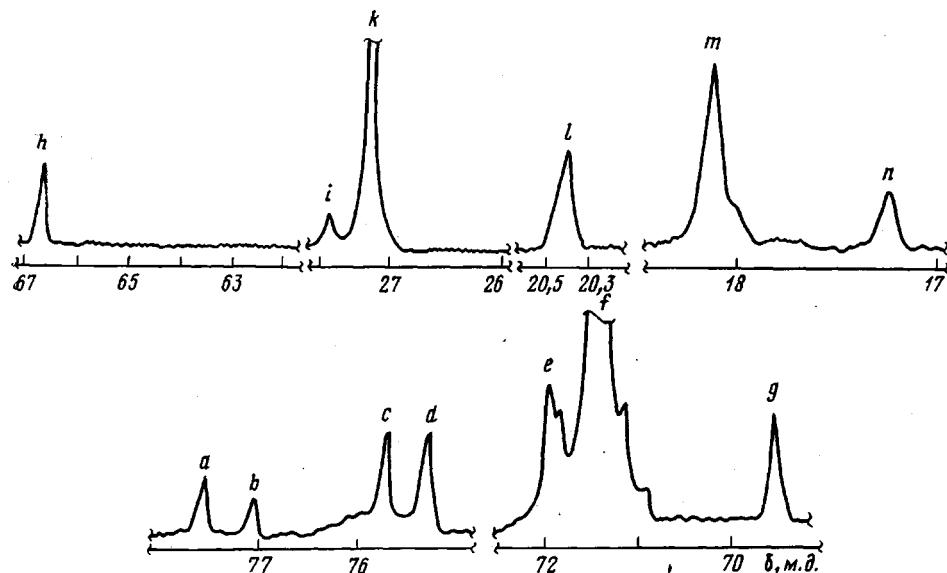


Рис. 3. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  раствора ОПТГФ ( $M=1900$ ) в ацетоне. Отнесение сигналов см. в табл. 1

в области 30—26 и 72—62 м.д., свидетельствует об отсутствии концевых звеньев типа I. С помощью спектра ЯМР  $^{13}\text{C}$  технического дипропиленгликоля [5] и спектров ОПТГФ, снятых в режиме «неполной развязки от протонов», данных работы [7], а также сравнительного анализа спектров ОПТГФ и высокомолекулярного ППОГ [6] доказано, что в цепи ОПТГФ имеются концевые группы II и III и изолированные звенья окиси пропилена (средняя длина блока окиси пропилена  $\bar{l}_p=1$ ).

Идентификация сигналов тетраметиленоксидных звеньев выполнена (табл. 1) на основе спектра высокомолекулярного полифурита и аддитивных инкрементов для группы  $\text{CH}_3$ , данных в работе [8]:  $\gamma=-1,9$  м. д.,  $\delta=+0,50$  м.д.

Число концевых групп II на один остаток окиси пропилена рассчитывали по соотношению площадей сигналов  $S_e$  и  $\sum S_{a, b, c}$ , а число концевых групп III — по соотношению площадей сигналов  $S_b$  и  $\sum S_{a, b, c}$ . Зная число концевых групп II и III на один остаток окиси пропилена, можно определить число пропиленоксидных звеньев на одну молекулу ОПТГФ  $p$ . Число тетраметиленоксидных звеньев  $m$  рассчитывали на основе данных о составе сополимерного гликоля ( $m/p$ ), полученных из спектра ЯМР  $^1\text{H}$  ОПТГФ. Зная величины  $p$  и  $m$ , можно рассчитать молекулярную массу полиалкиленоксидгликоля ( $M_n=58p+78m+18$ ) и среднюю длину тетраметиленоксидного блока ( $\bar{l}_m=m/(p-1)$ ). Для ОПТГФ, спектр которого приведен на рис. 3, величина  $M_n$  составляет 1900,  $\bar{l}_m=5,0$ ;  $m=22$ ;  $p=5,5$ .

Таблица I

Отнесение сигналов в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  ОПТГФ

Буквенные обозначения. Сигналы на рис. 3	Химический сдвиг сигнала $^{13}\text{C} \delta$ , м. д.	Структурный фрагмент *
<i>a</i>	77,59	$\text{HOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{O} \sim$
<i>b</i>	77,05	$\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{O} \sim$
<i>c</i>	75,68	$\sim\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{O} \sim$
<i>d</i>	75,22	$\sim\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{O}\bar{\text{C}}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{O} \sim$
<i>e</i>	71,82	$\sim\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{O}\bar{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O} \sim$
<i>f</i>	71,28	$\sim\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{O} \sim$
<i>g</i>	69,56	$\sim\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O} \sim$
<i>h</i>	66,73	$\text{HOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{O} \sim$ $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{O} \sim$
<i>i</i>	27,60	$\sim\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O} \sim$
<i>k</i>	27,19	$\sim\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O} \sim$ $\sim\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O} \sim$ $\sim\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O} \sim$
<i>l</i>	20,36	$\text{HOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O} \sim$
<i>m</i>	18,09	$\sim\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{O} \sim$
<i>n</i>	17,23	$\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{O} \sim$

\* Выделен атом  $\text{C}_1$ , дающий сигнал.

Для решения вопроса о том, деструктирует ли ОПТГФ в процессе синтеза ПЭТЭП на его основе были сняты спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  ОПТГФ, предварительно прогретого при  $250^\circ$  в присутствии катализатора  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  в вакууме 100–300 Па. Расчет величин  $r$  и  $t$  показал, что в условиях моделирующих условия реакции синтеза ПЭТЭП, состав, природа концевых групп и молекулярная масса ОПТГФ не изменяются и, следовательно, этот полиалкиленгликоль не деструктирует.

**ПЭТЭП на основе ДМТ БД-1,4 и полиалкиленоксидгликолей.** Сополиэфиры на основе ДМТ, БД-1,4 и ПЭОГ. Известно, что в сополиэфирах на основе терефталевой кислоты (ТФК) и двух сомономеров наиболее чувствительными к влиянию строения полиэфирной цепи являются четвертичные и карбонильные атомы углерода остатка ТФК, сигналы которых расщеплены на четыре пика, отвечающих разным гомо- и гетеротриадам [9, 10]. Однако в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  ПЭТЭП на основе ДМТ, БД-1,4 и ПЭОГ (рис. 4) не наблюдали расщепления сигналов карбонильных (при 166,03 м.д.) и четвертичных (при 134,66 м.д.) углеродных атомов остатка ТФК (отсутствует также и расщепление сигнала ЯМР  $^1\text{H}$  остатка ТФК). Таким образом, определить методом ЯМР характер чередования звеньев в этом ПЭТЭП не представляется возможным<sup>1</sup>.

Состав ПЭТЭП (мольное соотношение сономеров БД-1,4 и полиалкиленоксидгликоля —  $R$ ) можно рассчитать по спектру ЯМР  $^{13}\text{C}$ . В области сигналов 72–25 м.д. (рис. 4) наблюдали пять пиков. Отнесение (см. рис. 4) сигналов выполнено на основе спектра БД-1,4, ПЭОГ и известных аддитивных инкрементов заместителя  $\text{OC(O)}$  [4]. Величину  $R$  рассчитывали по соотношению площадей сигналов  $S_d$  и  $S_e$ .

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  позволяет также (по соотношению площадей сигналов  $S_d$  и  $\sum S_{e,g}$ ) рассчитать степень поликонденсации ПЭОГ  $\bar{n}$ , вошедшего в цепь сополиэфира. Показано, что величина  $\bar{n}$  для ПЭОГ исходного и про-реагировавшего практически одинакова и, следовательно, этот полиалкиленоксидгликоль в процессе синтеза ПЭТЭП не деструктирует.

Сополиэфиры на основе ДМТ, БД-1,4 и ПТМОГ. В работе [11] состав этого ПЭТЭП рассчитывали по протонному спектру с использованием величины  $\bar{n}$  исходного ПТМОГ. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (рис. 5) позволяет не только определить состав ПЭТЭП ( $R=S_d/S_c$ , см. рис. 5), даже не зная степени поликонденсации полиалкиленгликоля, но и, оценив-

<sup>1</sup> Это замечание касается также и других исследованных нами ПЭТЭП на основе БД-1,4, ДМТ и полиалкиленоксидгликолей.

величину  $\bar{n}$  для ПТМОГ, вошедшего в цепь ( $\bar{n}=2S_a/(S_b+S_c)+2$ , рис. 5), решить вопрос о возможности деструкции полиалкиленгликоля в ходе синтеза ПЭТЭП. Отнесение сигналов (рис. 5) выполнено на основе спектров БД-1,4 и ПТМОГ (рис. 1) и известных аддитивных инкрементов заместиеля ОС(О) [4]. Показано, что ПТМОГ не деструктирует в процессе синтеза ПЭТЭП, что соответствует данным работы [11].

Сополиэфир на основе ДМТ, БД-1,4 и ППОГ. Состав этого ПЭТЭП можно определить по протонному спектру. Спектр ЯМР<sup>1</sup>H

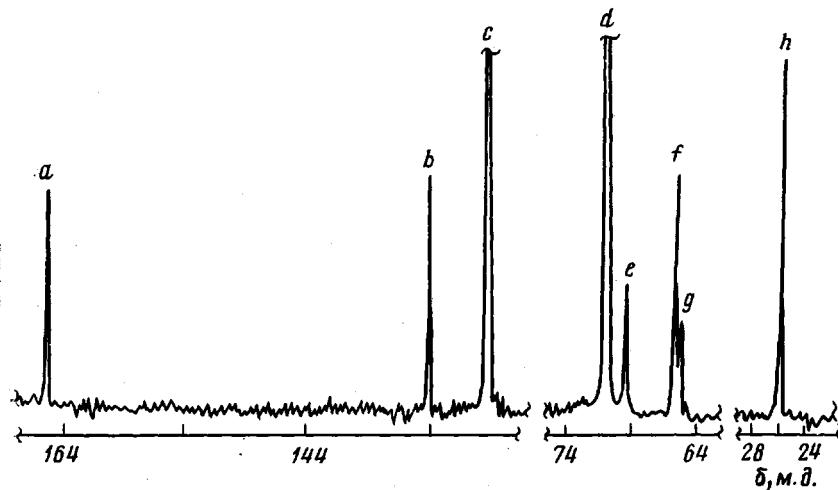


Рис. 4. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  раствора ПЭТЭП на основе ДМТ, БД-1,4 и ПЭОГ в тетрахлорэтане

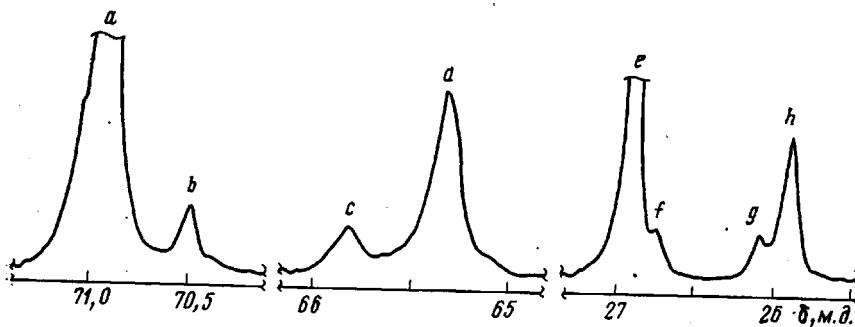
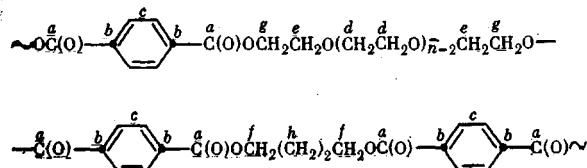
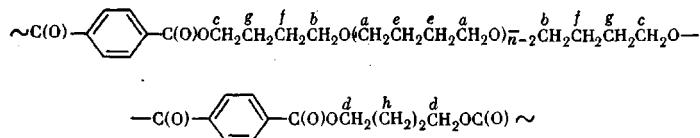


Рис. 5. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (область сигналов гликольных компонент) раствора ПЭТЭП на основе ДМТ, БД-1,4 и ПТМОГ в тетрахлорэтане



и отнесение сигналов в нем приведены на рис. 6, а. Анализ углеродного спектра исходного поликаренгликоля (рис. 2) показал, что в ППОГ имеются концевые группы только типа  $\text{HOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}\sim$  и, следователь-

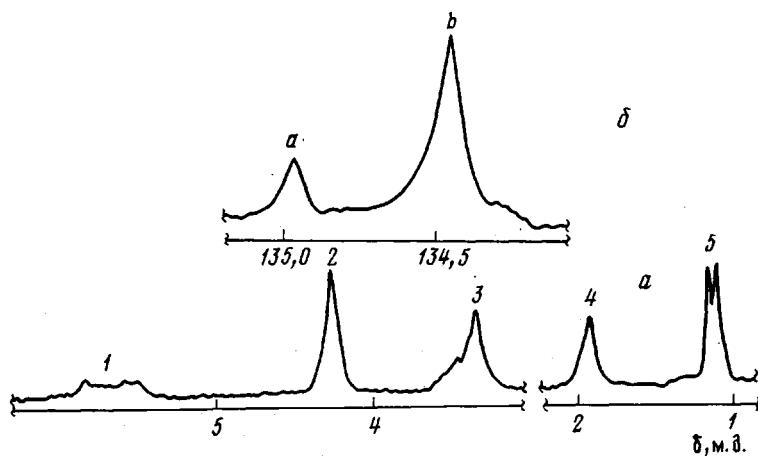


Рис. 6. Спектры ЯМР раствора ПЭТЭП на основе ДМТ, БД-14 и ППОГ в *o*-дихлорбензоле: *a* – спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (область сигналов гликольных компонент); *b* – спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (область сигналов четвертичных атомов углерода остатка ТФК)

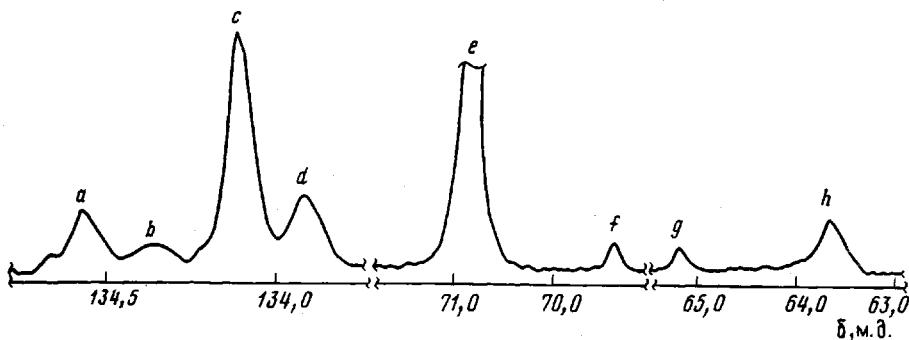
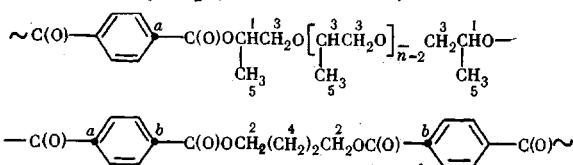
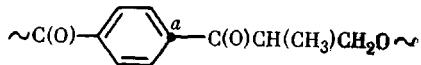
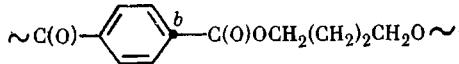


Рис. 7. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (область сигналов гликольных компонент и область сигналов четвертичных атомов углерода остатка ТФК) раствора ПЭТЭП на основе ДМТ, ЭГ и ППОГ в тетрахлорэтане. Отнесение сигналов см. в табл. 2 и в тексте

но, в процессе синтеза ПЭТЭП полиалкиленгликоль образует с остатком ТФК сложноэфирные связи  $\text{CHOC(O)}$ ; в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  этой группе отвечает мультиплетный пик с центром при 5,5 м.д. Мольное соотношение сомономеров в цепи ПЭТЭП *R* рассчитывали по соотношению площадей сигналов  $S_1$  и  $S_2$ . Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (рис. 6, б) также позволяет определить состав этого ПЭТЭП из соотношения площадей сигналов четвертичных атомов углерода остатка ТФК в последовательностях



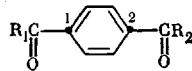
(сигнал при 134,96 м.д., площадь  $S_a$ ) и



(сигнал при 134,42 м.д. [10], площадь  $S_b$ ). Данные по составу ПЭТЭП,

Таблица 2

Отнесение сигналов четвертичных атомов углерода остатка ТФК в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  ПЭТЭП на основе ЭГ, ДМТ и ПЭОГ

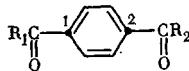


$\text{R}_1$	$\text{R}_2$	Химические сдвиги $^{13}\text{C}$ $\delta$ , м. д.	
		C-1	C-2
$\sim \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$	$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O} \sim$	134,07 (c) *	134,07 (c)
$\sim \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$	$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n \sim$	133,91 (d)	134,58 (a)
$\sim (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$	$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n \sim$	134,34 (b)	134,34 (b)

\* Буквенные обозначения сигналов соответствуют сигналам в спектре рис. 7.

Таблица 3

Отнесение сигналов четвертичных атомов углерода остатка ТФК в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  ПЭТЭП на основе ЭГ, ДМТ и ППОГ \*

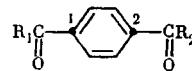


$\text{R}_1$	$\text{R}_2$	Химические сдвиги $^{13}\text{C}$ $\delta$ , м. д.	
		Обозначения сигналов на рис. 8, а	
		C-1	C-2
$\sim \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$	$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O} \sim$	134,13 (c)	134,13 (c)
$\sim \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$	$-\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O} \sim$	133,75 (d)	135,15 (a)
$\sim \text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$	$-\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O} \sim$	134,77 (b)	134,77 (b)

\* В ППОГ имеются концевые группы только типа  $\text{HOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O} \sim$  (рис. 2).

Таблица 4

Отнесение сигналов четвертичных атомов углерода остатка ТФК в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  ПЭТЭП на основе ЭГ, ДМТ и ОПТГФ



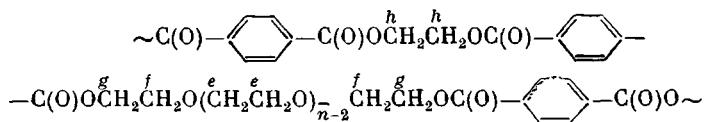
$\text{R}_1$	$\text{R}_2$	Химические сдвиги $^{13}\text{C}$ $\delta$ , м. д.			
		Обозначения сигналов на рис. 8, б			
		C-1	C-2	C-1	C-2
		найдено	вычис-лено	найдено	вычис-лено
$\sim \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$	$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O} \sim$	134,23 (g)	—	134,23 (g)	—
$\sim \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$	$-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O} \sim$	133,99 (h)	—	134,77 (d)	—
$\sim \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$	$-\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O} \sim$	133,86 (i)	—	135,23 (a)	—
$\sim \text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$	$-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O} \sim$	134,53 (e)	134,53 (e)	134,53 (e)	134,53
$\sim \text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$	$-\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O} \sim$	134,82 (c)	134,86	134,82 (c)	134,86
$\sim \text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$	$-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O} \sim$	134,99 (b)	134,99 (f)	134,39 (f)	134,40

полученные с помощью протонных и углеродных спектров, хорошо согласуются между собой.

Зная величину  $R$ , можно рассчитать степень поликонденсации ППОГ, вошедшего в цепь сополиэфира, по формуле  $\bar{n}=R \cdot 4S_5/3S_4$  (рис. 6, а). Обнаружено, что величина  $\bar{n}$  для ППОГ исходного (7,3) и прореагированного (6,7) практически одинакова и, следовательно, этот полиалкиленоксидгликоль тоже не деструктирует в процессе синтеза ПЭТЭП.

Сополиэфир на основе ДМТ, БД-1,4 и ОПТГФ. Состав этого ПЭТЭП можно оценить по углеродному спектру из соотношения интенсивностей сигналов групп  $-\text{CH}_2-$  тетраметиленоксидных звеньев остатка ОПТГФ (при 27,1 м.д.) и групп  $-\text{CH}_2-$  остатка БД-1,4 (при 25,9 м.д.), а также числа тетраметиленоксидных звеньев в молекуле ОПТГФ  $m$ , найденного по углеродному спектру этого сополимерного гликоля (см. рис. 3).

**ПЭТЭП** на основе ДМТ, ЭГ и полиалкиленоксидгликолей. Сополимер на основе ДМТ, ЭГ и ПЭОГ. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  этого ПЭТЭП чрезвычайно информативный. В области 72–62 м.д. (рис. 7) наблюдали четыре сигнала, идентификация которых проведена с помощью работ [10, 12].



Состав ПЭТЭП можно оценить по соотношению площадей сигналов  $S_h$  и  $S_g$ , а степень поликонденсации ПЭОГ, вошедшего в цепь сополиэфира, — используя площади  $S_e$ ,  $S_f$  и  $S_k$ .

В отличие от углеродных спектров ПЭТЭП на основе БД-1,4 в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  этого ПЭТЭП наблюдали расщепление сигнала четвертичного атома углерода остатка ТФК на четыре пика (рис. 7), что позволяет

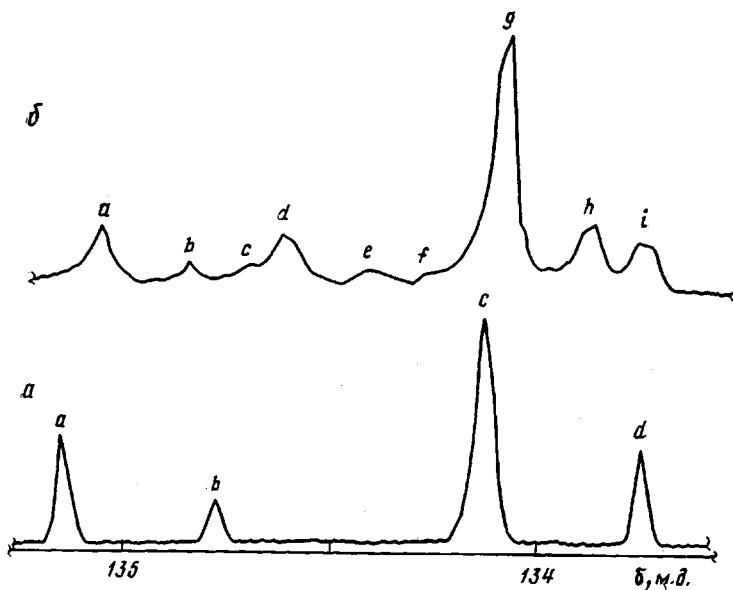


Рис. 8. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  (области сигналов четвертичных атомов углерода остатков ТФК) растворов в тетрахлорэтане ПЭТЭП на основе ДМТ, ЭГ и ППОГ (отнесение сигналов в табл. 3) (а) и ДМТ, ЭГ и ОПТГФ (отнесение сигналов в табл. 4) (б)

определить строение цепи ПЭТЭП [9, 10]. Отнесение (табл. 2) выполнено с помощью спектра ПЭТФ [12] и на основе данных о составе ПЭТЭП.

Структурные параметры цепи ПЭТЭП (средние длины блоков  $\bar{l}_{\text{эг}}$  и  $\bar{l}_{\text{пэг}}$  и коэффициент нерегулярности цепи  $B$ ) рассчитывали по известным

формулам [13]. Для ПЭТЭП, спектр которого приведен на рис. 7,  $\bar{l}_{\text{эг}}=3,8$ ;  $\bar{l}_{\text{пог}}=1,5$ ;  $B=0,94$ .

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что исследованный ПЭТЭП состоит из блоков низкомолекулярного гликоля ( $\text{ЭГ}-\text{TФК}$ )<sub>3,8</sub> и блоков полиалкиленоксидгликоля [ $(\text{ЭГ})_{32}-\text{TКФ}$ ]<sub>1,5</sub>, распределение которых в цепи сополиэфира носит статистический характер.

Сополиэфир на основе ДМТ, ЭГ и ППОГ. В спектре ЯМР <sup>13</sup>C этого ПЭТЭП наблюдали расщепление сигнала четвертичного атома углерода остатка ТФК на четыре пика (рис. 8, a), что позволяет определить как состав, так и строение цепи ПЭТЭП. Отнесение (табл. 3) выполнено с помощью спектров ПЭТФ [12], ПЭТЭП на основе БД-1,4, ДМТ и ППОГ (рис. 6), а также с учетом данных о составе исходной смеси. Для ПЭТЭП, спектр которого приведен на рис. 8, a,  $\bar{l}_{\text{эг}}=4,0$ ;  $\bar{l}_{\text{пог}}=1,4$ ;  $B=1,0$ .

Сополиэфир на основе ДМТ, ЭГ и ОПТГФ. Состав и структурные параметры цепи этого ПЭТЭП (мольное соотношение ЭГ: ОПТГФ в исходной смеси 0,76:0,24) можно оценить, используя сигнал четвертичного атома углерода остатка ТФК, который расщеплен на девять пиков (рис. 8, б). Отнесение (табл. 4) выполнено с учетом данных о составе исходной смеси с помощью спектров ПЭТФ [12], ПЭТЭП на основе БД-1,4, ДМТ и ППОГ (рис. 6), ПЭТЭП на основе ЭГ, ДМТ и ППОГ (рис. 8, a), а также с помощью расчета по аддитивной схеме. Инкременты замещения (в м.д.) остатка ЭГ на звеньях  $-\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}\sim$ , связанные (через карбонильный углерод) с четвертичным атомом углерода остатка ТФК  $\alpha_1$  и находящиеся в *пара*-положении к нему  $\beta_1$ , рассчитаны на основе данных табл. 3. Аналогичные инкременты замещения на звенья  $-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}\sim \alpha_2$ ,  $\beta_2$  были определены по химическим сдвигам сигналов гетеротриады  $\sim\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}\sim d$ ,  $h$  в спектре ПЭТЭП с меньшим содержанием ОПТГФ, в котором наблюдали расщепление сигнала четвертичного атома углерода остатка ТФК всего на пять пиков (a, d, g, h, i) (четыре сигнала гомотриады ОПТГФ — ТФК — ОПТГФ (b, c, e, f) практически не видны). Величины химических сдвигов сигналов гомотриады ОПТГФ — ТФК — ОПТГФ, рассчитанные на основе полученных инкрементов ( $\alpha_1=+1,0$ ;  $\alpha_2=+0,54$ ;  $\beta_1=-0,37$ ;  $\beta_2=-0,24$ )<sup>2</sup>, отлично совпадают с экспериментальными (см. табл. 4). Для ПЭТЭП, спектр которого приведен на рис. 8, б,  $\bar{l}_{\text{эг}}=3,4$ ;  $\bar{l}_{\text{оптгф}}=1,5$ ;  $B=0,96$ .

Таким образом, применение ЯМР-спектроскопии позволяет исследовать ПЭТЭП на всех стадиях процесса синтеза этих полимеров, начиная с характеристики исходных соединений и кончая структурным анализом готового продукта.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Mareci T. H., Scott K. N. *Analyt. Chem.*, 1977, v. 49, № 14, p. 2130.
2. Liu K. J. *Makromolek. Chem.*, 1968, v. 116, p. 146.
3. Булат А. Х., Грузнов А. Г., Урман Я. Г., Романов Л. М., Слоним И. Я. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 10, с. 2203.
4. Леви Г., Нельсон Г. Руководство по ядерному магнитному резонансу углерода-13 для химиков-органиков. М.: Мир, 1975, с. 70.
5. Булат А. Х., Урман Я. Г., Слоним И. Я., Филиппенко Д. Я., Булгакова М. А., Строкова Л. Д. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 3, с. 497.
6. Oguni N., Lee K., Tani H. *Macromolecules*, 1972, v. 5, № 6, p. 819.
7. Mochel V. D., Bethea T. W., Fulatara S. *Polymer*, 1979, v. 20, № 1, p. 65.
8. Whipple E. B., Green D. J. *Macromolecules*, 1973, v. 6, № 1, p. 38.
9. Коршак В. В., Слоним И. Я., Виноградова С. В., Урман Я. Г., Васнеев В. А., Булат А. Х., Гогишвили Т. М. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 1, с. 4.
10. Newmark R. A. *J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed.*, 1980, v. 18, № 2, p. 559.

<sup>2</sup> Пример:  $\sim\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}\sim$

11. Boussias C. M., Peters R. H., Still R. H. J. Appl. Polymer Sci., 1980, v. 25, № 5, p. 855.  
12. Урман Я. Г., Алексеева С. Г., Слоним И. Я. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 2, с. 299.  
13. Yamadera R., Murano M. J. Polymer Sci., 1967, v. 5, № 9, p. 2259.

Научно-производственное объединение  
«Пластмассы»

Поступила в редакцию  
20.V.1981

**STUDY OF POLYETHER THERMOELASTOPLASTS BY  $^1\text{H}$   
AND  $^{13}\text{C}$  NMR METHOD**

*Bulat A. Kh., Urman Ya. G., Medvedeva F. M.,  
Slonim I. Ya., Pin L. D.*

**S u m m a r y**

The degree of polycondensation and the nature of end groups of some polyalkyleneoxideglycols (PAOG) (polyethylene-, polytetramethylene- and polypropyleneoxideglycols and copolymer of propyleneoxideglycol and tetrahydrofuran) being used for synthesis of polyether thermoelastoplasts (PETEP) have been determined by  $^{13}\text{C}$  NMR method. For PETEP on the basis of butanediol-1,4, dimethylterephthalate and PAOG the composition was analysed; for PETEP on the basis of ethylene glycol, dimethylterephthalate and PAOG the composition and chain structure were analysed. The absence of the degradation of PAOG during the synthesis of PETEP was shown. The content of components in PETEP was found to coincide with the composition of initial mixture, and the monomer units distribution was shown to be the random one.