

УДК 541.64:539.2:543.422.23

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ РАЗВЕТВЛЕННЫХ ОЛИГОЭФИРОВ
МЕТОДОМ ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ**

*Суханов П. П., Минкин В. С., Кимельблат В. И.,
Зыкова В. В., Дорожкин В. П.*

На основе данных, полученных методом ЯМР высокого разрешения, проведен анализ структуры разветвленных олигоэфиров, синтезированных реакцией поликонденсации с использованием трифункционального разветвляющего агента 1,1,1-триметилпропана. Обнаружены особенности химического строения, обусловленные различной плотностью узлов разветвления и составом реакционной смеси.

Разветвленные олигоэфиры на основе этиленгликоля (ЭГ), диэтиленгликоля (ДЭГ) и адипиновой кислоты (АК) с использованием трифункционального разветвляющего агента широко применяют для получения полиуретанов [1]. Несмотря на то, что синтезу и исследованию разнообразных свойств полиэфиров и полиуретанов на их основе посвящено достаточное количество публикаций [1-4], необходимо отметить, что основное внимание в данных исследованиях уделено изучению химического строения и молекулярных свойств полимеров, не содержащих больших количеств разветвляющего агента, тем более в гомологическом ряду олигоэфиров с различными степенями разветвления. Также следует заметить, что сравнительно небольшое число работ посвящено изучению структуры разветвленных полиэфиров и полиуретанов методами ЯМР [5-9]. Поскольку основные технологические и технические свойства полиуретановых каучуков определяются их полиэфирной составляющей [1-3], было интересно с помощью метода ЯМР ¹H- и ¹³C-спектроскопии исследовать особенности строения сложных полиэфиров с различной степенью разветвления.

Олигоэфиры получали совместной поликонденсацией ЭГ, ДЭГ и триметилпропана (ТМП) с адипиновой кислотой при начальном мольном соотношении групп ОН:СООН=1,5:1 и соотношении ЭГ:ДЭГ=1:1. Реакционную смесь подогрели до 130° при постоянном перемешивании, затем в течение 4 ч температуру поднимали до 190° со скоростью 15 град/ч и смесь термостатировали при 200° в течение 3 ч. После этого в системе создавали вакуум 12,6·10³ Па, который в течение 2 ч понижали до 7,3·10³ Па; затем смесь 6 ч термостатировали при 205-210°, после чего за 2 ч давление понижали до 2,0·10³ Па и смесь снова термостатировали минимум 6 ч при 210-215° с последующим самоохлаждением под вакуумом. При возрастании мольной доли ТМП в реакционной смеси время последней стадии последовательно увеличивали для сохранения постоянной заданной концентрации групп ОН в олигоэфире. Содержание ТМП в реакционной смеси варьировали следующим образом (в молях на моль АК): 0 (образец α₀); 0,02 (α₂); 0,10 (α₁₀); 0,14 (α₁₄); 0,20 (α₂₀); 0,26 (α₂₆). Концентрацию групп ОН во всех олигоэфирах поддерживали равной ~2,72%, что

Таблица 1

Относительная интенсивность сигналов I_{отн} в спектрах ПМР

Сигнал	Группа	δ, м.л.	I _{отн}				
			ТМП : АК в реакционной смеси, моли				
			0	0,02	0,10	0,14	0,20
A	C-CH ₂ -OC(O)	4,10	122	192	254	280	288
B	OC-CH ₂ -OH	3,62	20	28	35	43	44
B	O-CH ₂ -C	3,38	78	110	140	161	160
Г	C-CH ₂ -COO	2,12	112	176	235	258	274
Д	C-CH ₂ -C	1,53	113	178	241	276	302
Е	C-CH ₃	0,85	-	4	18	27	39

где АК', ДЭГ', ЭГ' - фрагменты соответствующих молекул в составе олигоэфирной цепи; ЭГ'' и ДЭГ'' - концевые остатки ЭГ и ДЭГ (фрагменты, содержащие одну ОН-группу).

Поскольку в спектрах ПМР олигоэфиров не обнаружено сигналов от исходных реагентов, а также от негидроксильных концевых групп, можно считать, что подавляющее большинство реакционноспособных групп прореагировало в ходе синтеза а функциональность образовавшихся молекул определяется концентрацией групп ОН в олигоэфире.

Измерение интенсивности сигналов ПМР (табл. 1) позволяет получать структурные параметры, представленные в табл. 2. Расчеты проводили следующим образом. Принимали, что относительное количество фрагментов АК n_{AK} в составе олигоэфирных молекул пропорционально интенсивности пика Г, характерного только для адипиновой кислоты. Отсюда $n_{AK} = G/2$, поскольку каждая молекула АК содержит две группы Г; аналогично $n_{ДЭГ} = B/2$, $n_{ТМП} = 2/3E$ (так как метильная группа содержит не два, а три протона). Число фрагментов ЭГ и ДЭГ, находящихся на концах олигоэфирных молекул, равно количеству концевых групп, т. е. пропорционально сигналу В. Число неконцевых остатков ЭГ и ДЭГ n' можно определить по количеству фрагментов АК, не связанных с ТМП и концевыми остатками ЭГ и ДЭГ, т. е.

$$n' = \frac{G - (B + \frac{2}{3}E \cdot 3)}{2} = \frac{G - (B + 2E)}{2}. \text{ Тогда общее число фрагментов ЭГ и ДЭГ в си-}$$

$$\text{стеме } n_{ЭГ+ДЭГ} = \frac{G - (B + 2E)}{2} + B = \frac{G + B - 2E}{2}. \text{ Следовательно, } n_{ЭГ} = n_{ЭГ+ДЭГ} - n_{ДЭГ} =$$

$= 1/2(G + B - 2E - B)$. Зная относительное содержание остатков кислоты, гликолей и групп ОН в каждом олигоэфире, можно найти следующие величины: соотношение ЭГ : ДЭГ в молекулярной цепи олигоэфира; концентрацию групп ОН в процентах с; соотношение ТМП : АК в синтезированном продукте $\alpha = 4E/3G$; число фрагментов АК, приходящихся на каждый свободный конец (группу ОН) олигоэфирной молекулы $\beta = G/2B$; число свободных концов на каждый узел разветвления (молекулу ТМП) в системе $\bar{\nu} = 3B/2E$.

Образец α_{26} нерастворим и поэтому не поддается изучению методом ЯМР высокого разрешения, но значение $\bar{\nu}$ для α_{26} ($\bar{\nu}_{26}$) определяется из выражения $\bar{\nu} = 1/\alpha\beta$ при условии, что величина β_{26} может быть аппроксимирована к $\beta \geq 3.2$. Эта аппроксимация оправдана тем обстоятельством, что параметр β слабо меняется в рассматриваемом ряду олигоэфиров.

Заметим, что в спектре ПМР отсутствует сигнал групп ОН от свободного конца гликолей ($C-CH_2-OH$), а интенсивность $A > G$, хотя должно выполняться равенство $A = G$ (при условии, что все концы АК прореагировали). Поэтому вполне вероятно, что сигнал $A(C-CH_2-OC(O))$ накладывается на сигнал от $C-CH_2-OH$, который может наблюдаться в диапазоне химических сдвигов 3,5-5,5 м.д. [10]. Если $A = (C-CH_2-OC(O) + R-CH_2-OH)$, то $(A-G)/B = 1:2$.

Аналогично, если $D = [C-CH_2-C(AK+ТМП)]$, т. е. в интенсивность сигнала Д дает вклад и группа $-C-CH_2-CH_3$, то $(D-G)/E = 2:3$. Эти соотношения даны в табл. 2 для подтверждения правильности идентификации сигналов А и Д.

Из табл. 2 видно, что пропорция ТМП:АК в молекулах олигоэфиров в пределах точности метода (~5%) соответствует первоначальному количеству ТМП в реакционной смеси. При введении малых добавок ТМП (α_2) соотношение ЭГ:ДЭГ меняется в пользу ЭГ по сравнению с линейным олигоэфиром (α_0). Но с ростом доли ТМП в реакционной смеси наблюдается сдвиг пропорции в сторону ДЭГ симбатно количеству ТМП. Причиной этого может быть различная реакционноспособность и летучесть молекул ЭГ и ДЭГ, поскольку введение в реакционную смесь возрастающих количеств ТМП сопровождалось некоторым удлинением

Таблица 2

Расчитанные по данным ПМР структурные параметры олигоэфиров

Образец	α	β	$\bar{\nu}$	ЭГ : ДЭГ	с, %	$\frac{A-G}{B}$	$\frac{D-G}{E}$
α_0	0	2,80	∞	1: $\sqrt{2}$	2,83	1:2	-
α_2	0,030	3,14	10,5	1:1,28	2,55	1:1,8	2:4
α_{10}	0,100	3,36	2,9	1:1,51	2,39	1:2	2:3,3
α_{14}	0,139	3,00	2,4	1:1,93	2,63	1:2	2:3
α_{20}	0,190	3,11	1,7	1:2	2,53	1:3	2:2,9
α_{26}	0,26(?)	$\approx 3,2(?)$	$\approx 1,2$	1:2(?)	-	-	-

заключительной стадии синтеза, в результате чего могли увеличиться относительные потери более легкого и летучего ЭГ.

Параметр $\bar{\nu}$ в табл. 2 представляет собой усредненную величину — отношение между общим числом узлов и свободных концов в образце. Это позволяет предположить, что ветвь, начавшаяся от остатка молекулы ТМП, закончится другим узлом разветвления или оборвется свободным концом. Поскольку в нашем случае функциональность f разветвляющего агента равна 3, то значение $\bar{\nu} \geq 3$ характеризует разветвленную систему с высоким содержанием свободных концов и линейных молекул,

Таблица 3

Идентификация сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C

Сигнал	Группа	δ , м.д.
—	R—COO	173,0
—	C_6H_6	128,5
A	(O)CO—CH ₂ —C	69,4
B ₊₂	(O)CO—CH ₂ —C	64,7
	 —C— 	
B ₊₁	(O)CO—CH ₂ —C	64,3
B	O—CH ₂ —C	63,6
B	O—CH ₂ —C	62,4
Γ_{+2}	O—CH ₂ —C	44,0
	 —C— 	
Γ_{+1}	(CR ₃)	42,5
Γ	OOC—CH ₂ —C	41,4
D	C—CH ₂ —C	33,7
E	C—CH ₂ —C	24,4
E ₋₁	C—CH ₂ —C	23,4
	 —C—CH ₂ —CH ₃ 	
E ₋₂	R—CH ₃	23,0
Ж	R—CH ₃	7,8–7,2

причем $\bar{\nu}$ в данном диапазоне своих значений меняется симбатно числу линейных молекул. Знание $\bar{\nu}$ дает возможность оценивать наиболее вероятный набор молекулярных структур в системе: 1) $2 \leq \bar{\nu} < 3 (f-1 < \bar{\nu} < f)$ — значительная часть ветвей кончается узлом разветвления, т. е. образует «сшивку» (если под этим термином понимать ветвь, ограниченную с обоих концов молекулами ТМП (формирование структур со средним числом узлов $b > 1$)); 2) $1 \leq \bar{\nu} < 2 (f-2 \leq \bar{\nu} < f-1)$ — соответствует существенному росту доли молекул с $b > 2$ и образованию «микросшивок», т. е. молекулярных фрагментов, контур цепи которых включает в себя хотя бы один замкнутый участок; 3) $\bar{\nu} = 1 (\bar{\nu} = f-2)$ — здесь в среднем два конца разветвляющего агента соединяют узлы друг с другом в единую замкнутую (циклическую) графт-разветвленную макромолекулу, занимающую весь объем образца. Практически это невозможно, поэтому из условия сохранения числа свободных концов в системе неизменным следует, что основная масса молекул содержит замкнутый контур (это точка равновесия между микро- и макросшивкой — «точка геля»); 4) $0 < \bar{\nu} < 1 (0 < \bar{\nu} < f-2)$ — область объемной макросшивки: фрагменты микросшитых структур объединены друг с другом в единую химическую сетку, причем $\bar{\nu}$ пропорционально степени ее дефектности. Эти случаи справедливы при $1/\alpha > 3 (1/\alpha > f)$. При $1/\alpha \rightarrow 3 (1/\alpha \rightarrow f) - \beta \rightarrow \infty, \bar{\nu} \rightarrow 0$.

Если метод ПМР позволяет получать информацию о соотношении общего количества узлов и свободных концов в олигоэфире, то с помощью

ЯМР ^{13}C можно приблизительно оценить долю узлов с тем или иным числом свободных концов (т.е. с определенным значением γ для отдельного узла, а не системы в целом). На рис. 2 представлены спектры ЯМР ^{13}C изученных олигоэфиров. Параметры спектров приведены в табл. 3.

Интересно отметить, что сигналы A и B от ЭГ и ДЭГ отличаются по величине химического сдвига на 5,8 м. д. Пики A_{+1} , A_{-1} , B_{-1} точно не идентифицированы, но лежат в области химических сдвигов углерода $\text{C}-\text{O}$ и могут принадлежать концевым группам CH_2OH (раздельно ЭГ и ДЭГ) и подобным неэквивалентным сегментам ЭГ и ДЭГ [11]. Сигналы

Таблица 4

Коэффициенты распределения узлов разветвления по числу свободных концов

Образец	Доля узлов b_i с числом свободных концов i		
	b_3	b_2	b_1
α_{10}	0,60	0,40	—
α_{14}	0,55	0,45	—
α_{20}	0,55	0,21	0,24

G и G_{+1} обнаружены в спектрах α_{10} и α_{14} ; в α_{20} к ним прибавляется третий пик G_{+2} .

С введением и увеличением количества разветвляющего агента появляются и возрастают по интенсивности сигналы, принадлежащие остатку

молекулы ТМП: $\text{R}-\text{CH}_3(\text{Ж})$, $(\text{O})\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}$ (B_{+1} , B_{+2}), $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ (E_{-1} , E_{-2}) и четвертичного углерода (G , G_{+1} , G_{+2}). В то же время группы CH_2 ТМП, связанные с АК, неэквивалентны (B_{+1} и B_{+2}). По-видимому, именно эта неэквивалентность приводит к увеличению количества сигналов от CR_4 и групп CH_2 ТМП, связанных с CH_3 (E_{-1} , E_{-2}). Это предположение подтверждается тем, что интенсивности $\frac{B_{+1}}{B_{+2}} \approx \frac{E_{-1}}{E_{-2}}$ и $|\delta(B_{+2}) -$

$-\delta(B_{+1})| = |\delta(E_{-2}) - \delta(E_{-1})| = 0,4$ м. д., причем интенсивность B_{+1} (B_{+2}) от трех групп CH_2 значительно больше интенсивности E_{-1} (E_{-2}) от одной группы CH_2 . Следствием этой диспропорции оказывается неэквивалентность четвертичного атома углерода, одновременно связанного с обоими типами групп CH_2 .

Различие в химических сдвигах углерода $\text{C}-\text{O}$ в положении

$\overset{\text{O}}{\parallel} \text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}$ можно объяснить разнообразием конформационного набора

фрагментов АК, присоединенных к любому из трех реакционноспособных концов разветвляющего агента. Если причиной этого «разнообразия» считать присутствие двух типов диолов (ЭГ' и ДЭГ'), каждый из которых присоединен к остатку молекулы АК, связанному с остатком ТМП, то в этом случае должно быть четыре неэквивалентных CR_4 во всех олигоэфирах независимо от α (по числу возможных комбинаций присоединения ЭГ' и ДЭГ' к концам ТМП через фрагменты АК). Поэтому можно предположить, что значение химического сдвига того или иного атома CR_4 обусловлено подвижностью и контуром всех ветвей, исходящих от фрагмента ТМП, в состав которого входит данный четвертичный углерод. В этом случае существует максимум четыре варианта: все три ветви заканчиваются свободным концом (для данного узла $\gamma=3$); две ветви свободны, одна ветвь закреплена с обеих сторон, т.е. ограничивается CR_4 ($\gamma=2$); только одна ветвь свободна ($\gamma=1$); все ветви замкнутые ($\gamma=0$).

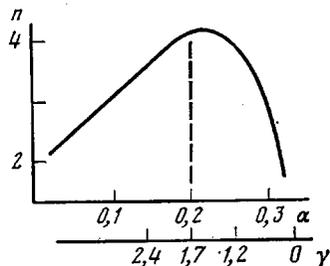
По-видимому, в образцах α_{10} и α_{14} преобладают два первых типа узлов ($2 < \bar{\gamma} < 3$, два пика CR_4), а в α_{20} — три ($1 < \bar{\gamma} < 2$, три пика CR_4). Сопостав-

ление интенсивностей неэквивалентных пиков одного и того же атома в том же химическом окружении не должно приводить к существенной ошибке, и, если считать, что интенсивность сигнала I пропорциональна числу узлов b с $\gamma=3$, т. е. $I \sim b_3$, а $I_{+1} \sim b_2$ ($\gamma=2$), $I_{+2} \sim b_1$ ($\gamma=1$), по формуле

$$\bar{\nu} = \sum_i i b_i \quad (i=0, 1, 2, 3) \quad (1)$$

можно найти среднечисленное значение $\bar{\nu}$ каждого олигоэфира (b_i — доля узлов разветвления с $\gamma=i$, которая равна отношению интенсивности пика, соответствующего $\gamma=i$, к сумме интенсивностей всех пиков CR_i в данном образце (табл. 4)).

Рис. 3. Зависимость количества коэффициентов распределения узлов разветвления по числу свободных концов n от плотности узлов разветвления α в системе олигоэфирных молекул



Значения $\bar{\nu}$, полученные по формуле (1), ($\bar{\nu}^{(13C)}$) равны: $\bar{\nu}_{10}^{(13C)}=2,6$; $\bar{\nu}_{14}^{(13C)}=2,55$; $\bar{\nu}_{20}^{(13C)}=2,3$. Превышение $\bar{\nu}_{10}$, по данным ПМР ($\bar{\nu}_{10}^{(1H)}$), над $\bar{\nu}_{10}^{(13C)}$ можно связать с присутствием в α_{10} линейных молекул. Сделав дополнительные вычисления с учетом вышесказанного, находим, что в α_{10} 25% молекул линейные, 45% одноузловые и 30% двухузловые (графт-разветвленные). Несовпадение $\bar{\nu}_{14}^{(1H)}$ и $\bar{\nu}_{14}^{(13C)}$, $\bar{\nu}_{20}^{(1H)}$ и $\bar{\nu}_{20}^{(13C)}$ объясняется недостаточной точностью измерения интенсивностей пиков с малой амплитудой, а также относительным падением амплитуды сигнала I для узлов со значениями $\gamma < 3$, в особенности $\gamma \leq 1$. Последнее, по-видимому, обусловлено возрастанием времен спин-решеточной релаксации атомов CR_i [11], входящих в состав соответствующих узлов разветвления, более заторможенных и слабее контактирующих с растворителем, чем узлы с $\gamma=3$.

В олигоэфире с ростом α число коэффициентов b_i — n не уменьшается, но меняется доля узлов с тем или иным значением γ (табл. 4). Эти результаты позволяют охарактеризовать примерную зависимость от α параметра n — «ширины» распределения по типам узлов (рис. 3). Здесь имеют смысл только целочисленные значения n , а промежуточные величины свидетельствуют о том, что в данном интервале α допустимы как нижние, так и верхние целые значения n , между которыми заключена дробная величина n ; линейные молекулы также учитываются в $n(\alpha)$, т. е. $n=5$ означает, что в образце имеются не только все четыре типа узлов разветвления, но и линейные молекулы («узлы» с $\gamma \rightarrow \infty$). Функция $n(\alpha)$ проходит через максимум ($\alpha \sim 0,20$) и должна стремиться к нулю при $\alpha \rightarrow 0,33$ ($\alpha \rightarrow 1/f$, $\bar{\nu} \rightarrow 0$). Область $\alpha \geq 0,20$ соответствует интервалу макросшивания, т. е. здесь величина $n(\alpha)$ наряду со значениями b_i может служить мерой дефектности сетки шитого полимера. По-видимому, эта зависимость сохранит свой качественный, а возможно, и количественный «вид» в определенном диапазоне условий реакций поликонденсации с участием трифункционального разветвляющего агента, поскольку процессы, общие по своей природе, должны протекать по одинаковым статистическим закономерностям. Следовательно, при варьировании β (условий синтеза) будут существенно различаться значения коэффициентов b_i , но не сам набор центров разветвления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Липатов Ю. С., Керча Ю. Ю., Сергеева Л. М. Структура и свойства полиуретанов. Киев: Наукова думка, 1970, 278 с.
2. Коршак В. В., Виноградова С. В. Равновесная поликонденсация. М.: Наука, 1968, 444 с.

3. Саундерс Дж. Х., Фриш К. К. Химия полиуретанов. М.: Химия, 1968. 470 с.
4. Керча Ю. Ю. Физическая химия полиуретанов. Киев: Наукова думка, 1979. 220 с.
5. Урман Я. Г., Храмова Т. С., Авдеева Г. М., Седов Л. Н., Слоним И. Я. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 12, с. 2597.
6. Чузаев В. Ф., Поганова И. В., Сухарева Л. А., Яценко Г. Н., Киселев М. Р. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 11, с. 2565.
7. Назарова И. И., Ольхов Ю. А., Назаров В. Б., Батурин С. М., Энгелис С. Г. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 1, с. 78.
8. Фабуляк Ф. Г., Липатов Ю. С. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 4, с. 738.
9. Гулявцев В. Н., Сивергин Ю. М., Зеленев Ю. В. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 9, с. 2028.
10. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976, с. 275.
11. Леви Г., Нельсон Г. Руководство по ядерному магнитному резонансу углерода-13 для химиков-органиков. М.: Мир, 1975, 295 с.

Казанский химико-технологический
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
9.IX.1981

STUDY OF THE STRUCTURE OF BRANCHED OLIGOESTERS BY NMR SPECTROSCOPY METHOD

*Sukhanov P. P., Minkin V. S., Kimel'blat V. I.,
Zykova V. V., Dorozhkin V. P.*

Summary

The structure of branched oligoesters synthesized by polycondensation using tri-functional branching agent – 1,1,1-trimethylpropane – is analysed basing on the high resolution NMR data. Features of chemical structure related with various density of branching points and composition of reaction mixture are shown.