УДК 541.64:543(422.23+544)

МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ С ПОМОЩЬЮ ЯМР И ГПХ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПО МОЛЕКУЛЯРНЫМ МАССАМ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫМ ГРУППАМ ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТА НА ОСНОВЕ ПЕНТАЭРИТРИТА, АДИПИНОВОЙ И МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТ

Слоним И. Я., Булай А. Х., Урман Я. Г., Белодед Л. Н., Коровин Л. П., Киселев В. Я., Лазарис А. Я.

Методами ЯМР ^{1}H и ^{13}C и ГПХ показано, что при получении олигоэфиракрилата реакцией метакриловой и адипиновой кислот с пентаэритритом четыре гидроксильные группы последнего являются независимыми реакционными центрами. Определено содержание всех пятнадцати возможных фрагментов молекулы олигомера – остатков пентаэритрита, различающихся числом свободных и ацилированных кислотами гидроксильных групп и показано, что их распределение описывается статистикой Бернулли. Рассчитан состав и ММ олигомера.

Состав и строение продуктов реакции поликонденсации в значительной степени определятся взаимным влиянием реакционных центров в молекуле мономера. Может соблюдаться принцип «равной реакционной способности» Флори, однако нередки и отклонения от него [1]. Так, для 1,2-пропиленгликоля было обнаружено уменьшение активности первичной гидроксильной группы при этерификации вторичной [2]. Напротив, для триметилолпропана наблюдался положительный эффект замещения [3]. Для пентаэритрита (ПЭР) вопрос о взаимном влиянии реакционных центров не изучался, хотя продукты его поликонденсации, в частности ОЭА на основе ПЭР, адипиновой кислоты (АК) и метакриловой кислоты (МАК) широко используются в технике [4]. Для определения относительной реакционной способности функциональных групп необходимы данные о составе и строении реакционных смесей, однако имеющиеся в литературе данные по строению и ММР ОЭА недостаточны для их полной характеристики. Предложенная ранее ([4], с. 23) простейшая структурная формула

$$R_{МАК}OCH_2C(CH_2OR_{МАК})_2CH_2O\cdot[R_{АК}OCH_2C(CH_2OR_{МАК})_2CH_2O]_nR_{МАК}, \quad (1)$$

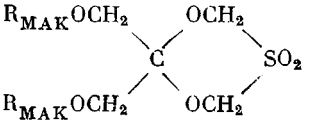
где $R_{МАК}=-C(O)C(CH_3)=CH_2$ и $R_{АК}=-C(O)(CH_2)_4C(O)-$, очевидно, не учитывает возможность неполного ацилирования ПЭР и образования разветвлений. Данные хроматографии [5, 6] также указывают на очень сложный состав реакционных смесей, образующихся при синтезе ОЭА.

В настоящей работе для изучения ММР и структуры ОЭА параллельно использовали методы ГПХ, адсорбционной хроматографии, масс-спектрометрии, однако наиболее информативным для оценки распределения по функциональным группам оказался метод ЯМР-спектроскопии ^{1}H и ^{13}C, который ранее успешно применялся для исследования реакций синтеза полиэфиров на основе ПЭР и капролактона [7] и других полиэфиров [8].

ОЭА получали реакцией ПЭР, АК и МАК в толуоле (40—70 вес.%) при температуре кипения смеси и непрерывном удалении образующейся воды в виде азеотропа, в присутствии серной кислоты или толуолсульфокислоты как катализатора и гидрохинона и тиодифениламина как ингибиторов полимеризации. Реакционную массу нейтрализовали содовым раствором и промывали водой, толуол отгоняли под вакуумом. В зависимости от мольного отношения в загрузке получается ОЭА марки 7-1 (ПЭР : МАК : АК=1 : 2,8 : 0,5) или 7-20. Хроматографию проводили в растворах в ТГФ на колонках с сефадексом LH-20 и ультрастирагелем 100 и 500 Å. Для калибровки использовали ряд диметакрилатов олигоэтиленгликолей со степенью полимеризации от 3 до 35. Кроме того, хроматограммы обрабатывали по методу внутренней нормализации.

Спектры ЯМР ^{1}H (200 МГц) и ЯМР ^{13}C (22,63 МГц) регистрировали на спектрометрах СХР-200 и WH-90 «Брукер» в растворах в хлороформе и ДМСО-d_6. Для отнесения сигналов были сняты спектры ряда модельных реакционных систем: смесь тетраметакрилпентаэритрита и циклического сульфата диметакрилата ПЭР (I); смесь эфиров ПЭР и МАК (ПЭР : МАК=1 : 2) (II); смесь олигоэфира (ОЭ) на основе ПЭР и АК (III); ОЭ на основе неопентилгликоля и АК (IV); ОЭ на основе неопетилгликоля и фумаровой кислоты (V).

Адсорбционная хроматография. Для предварительного исследования низкомолекулярных компонентов смеси реакционную массу фракционировали на силикагеле с градиентным изменением состава растворителя. По масс-спектрам [1] удалось идентифицировать три- и тетраметакрилат ПЭР и сульфоэфир строения



[1] Авторы благодарят С. М. Шмуйловича за снятие и расшифровку масс-спектров.

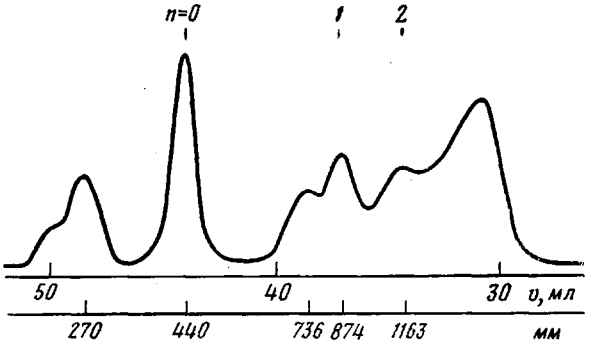


Рис. 1. Хроматограмма ОЭА марки 7-1 на сорбенте сефадекс LH-20

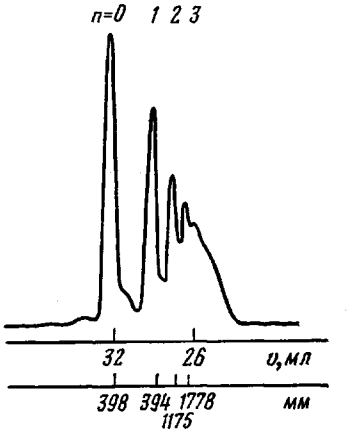


Рис. 2. Хроматограмма ОЭА марки 7-1 на сорбенте ультрастирагель

Несмотря на избыток МАК в смеси, могут присутствовать олигомергомологи с частично ацилированным фрагментом ПЭР; серная кислота конкурирует с МАК и АК при этерификации гидроксильных групп ПЭР.

Гель-проникающая хроматография. Результаты, полученные методом ГПХ, приведены на рис. 1 и 2 и в табл. 1 (в этой таблице значения рассчитанной ММ получены для структурной формулы (1), т. е. без учета неполного ацилирования ПЭР). Хроматограмма на инертном стирол-дивинилбензольном сорбенте ультрастирагель (рис. 2) показала присутствие эфиров МАК и ПЭР ($n=0$), олигомергомологов с $n=1$, 2, 3 и некоторое количество фракций с большей ММ. При разделении на сефадексе LH-20 (декстране, обработанном окисью пропилена), где возможно проявление специфического удерживания (рис. 1), четко наблюдаются фракции ди- и триметакрилатов ПЭР и фракция с ММ, меньшей, чем у $n=1$, т. е. содержащие меньшее количество остатков МАК, чем по формуле (1) с $n=1$. Содержание отдельных фракций, вычисленное для двух хроматограмм на разных сорбентах, удовлетворительно совпадают, если учесть, что на ультрастирагеле в одном пике наблюдается сумма частичных и полных эфиров олигомергомологов.

По ГПХ на сефадексе и на ультрастирагеле рассчитаны характеристики ММР для ОЭП марки 7-1; значения $\overline{M}_w$ равны соответственно 862 и 924; $\overline{M}_n$ 594 и 722; $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 1,45 и 1,30.

Ядерный магнитный резонанс. Спектр ЯМР ^{1}H ОЭА представлен на рис. 3. Анализ величин хим. сдвигов (их сравнение со спектрами модельных систем I–III) и соотношение интенсивностей сигналов позволяет провести следующее отнесение: сигналы 9 и 7 при 1,58 и 2,30 м.д. отвечают группам $-CH_2-$ и $CH_2C(O)$ остатка АК; сигналы 6, 5 и 4 (при 3,6; 4,25 и 4,78 м.д. соответственно) — группам CH_2OH, $CH_2OC(O)-$ и CH_2OSO_2 остатка ПЭР; пик 8 (при 1,9 м.д.) отвечает группе CH_3 МАК, а сигналы 3 и 2 в слабом поле (при 5,55 и 6,07 м.д.) – *цис-* и *транс*-протонам CH_2 группы остатка МАК. Гидроксильные группы дают сигнал 1 при 6,24 м.д. Спектр ЯМР ^{1}H позволяет получить следующую информацию: суммарный состав реакционной смеси (отношение ПЭР : МАК : АК), долю сложных эфиров карбоновых (МАК и АК) и серной кислот. Определенное по спектру ЯМР ^{1}H общее содержание эфиров серной кислоты равно 3% (мольных от общего количества ПЭР) в ОЭА марки 7-1 и 22% в ОЭА марки 7-20.

Таблица 1

Данные ГПХ для ОЭА марки 7-1

n	Молекулярная масса		Содержание, вес. %
	по формуле (1)	эксперимент	
0	–	270/–	16/–
0	409	440/398	23/34
1	–	736/–	9/–
1	790	874/794	15/21
2	1172	1163/1175	12/15
⩾3	–	>1163/>1175	25/30

Примечание. В числителе представлены данные, полученные на сефадексе LH-20; в знаменателе — на ультрастирагеле.

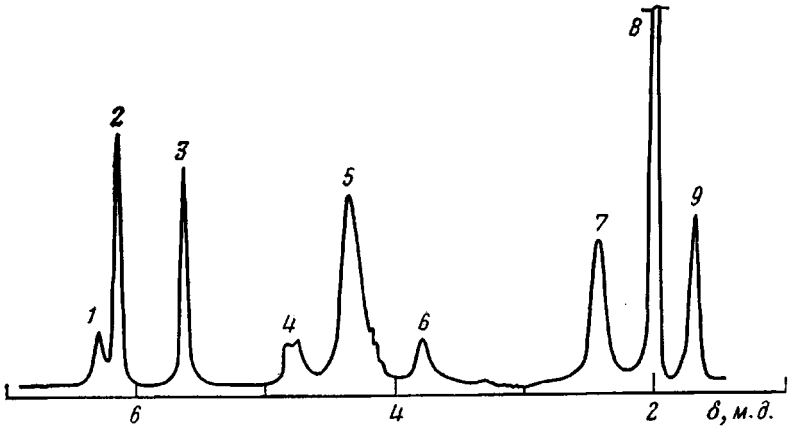


Рис. 3. Спектр ЯМР ^{1}H ОЭА на основе АК, МАК и ПЭР (мольное отношение 0,7 : 2 : 1); раствор в хлороформе

Спектры ЯМР ^{13}C ОЭА можно условно разделить на 6 областей: область сигналов групп CH_3 и CH_2 остатков МАК и АК (6—34 м.д.); четвертичного углерода $C_{четв}$ остатка ПЭР (38–46 м.д.); групп CH_2OH и $CH_2OC(O)$ остатка ПЭР (59–65 м.д.); групп CH_2 и C остатка МАК (125—137 м.д.) и область сигналов сложноэфирных карбонилов остатка МАК (166–168 м.д.) и остатка АК (172–174 м.д.). Следует особо отметить, что несмотря на обработку реакционной смеси содой, в углеродном спектре все же наблюдаются сигналы свободной МАК (C(O)OH при 171,24, CH_2 — при 127,27, —C при 136,34 м.д.), а также сигнал свободного карбоксила АК (при 177,66 м.д.). Этот сигнал, интенсивность которого пренебрежимо мала, отвечает, вероятно, концевому звену АК, так как свободная АК в реакционной смеси не растворяется.

Наиболее информативным является сигнал $C_{четв}$ остатка ПЭР, для которого диапазон хим. сдвигов пиков различных структур наибольший – около 4 м.д. В спектре ОЭА (рис. 4) с отношением ПЭР : АК : МАК=1 : 0,5 : 2,8 наблюдаются четыре группы сигналов $C_{четв}$ — всего 12 пиков. В работе [7] было показано, что при замещении группы OH в ПЭР на сложноэфирную группу $OC(O)(CH_2)_5OH$ происходит смещение ($-\Delta\delta$) сигналов $C_{четв}$ в сильное поле, причем величина этого смещения растет в ряду монозамещенный ПЭР ($-\Delta\delta$=0,5 м.д.)<дизамещенный (1,4 м.д.)< <тризамещенный (2,5 м.д.)<тетразамещенный ПЭР (3,8 м.д.). Сравнение спектров ОЭ IV и V, в согласии с данными работы [9], показало, что замена непредельной кислоты на насыщенную вызывает сдвиг сигнала $C_{четв}$ в сильное поле лишь на 0,1 м.д. Отнесение сигналов в спектре на рис. 4, представленное в табл. 2, выполнено на основании изложенного и с помощью спектров модельных систем I—III.

Таблица 2

Отнесение сигналов $C_{четв}$ остатка ПЭР в фрагментах $C_{четв}(CH_2OH)_x \cdot (CH_2OR_{АК})_y(CH_2OR_{мак})_z$ в спектре ЯМР ^{13}C и содержание фрагментов в реакционной смеси, полученной при синтезе ПЭА марки 7-1 на основе ПЭР, АК и МАК

Обозначение сигнала и его площади (по рис. 4)	Фрагмент			Хим. сдвиг $C_{четв}$, м. д.		Содержание фрагмента	
	x	y	z	эксперимент	расчет по уравнению (2)	эксперимент	расчет по уравнению (3)
a	4	0	0	46,39	–	0	0,004
b	3	0	1	45,90	45,89	0,02	0,03
c	3	1	0	45,70	45,71	0,015	0,015
d	2	0	2	45,31	45,31	0,09	0,10
e	2	1	1	45,12	45,13	0,07	0,09
f	2	2	0	44,96	44,95	0,025	0,02
g	1	0	3	44,55	44,56	0,16	0,14
h	1	1	2	44,37	44,38	0,18	0,19
i	1	2	1	44.20	44,21	0,08	0,07
j	1	3	0	–	44,03	0	0,012
k	0	0	4	43,23	43,24	0,11	0,08
l	0	1	3	43,07	43,06	0,14	0,13
m	0	2	2	42,94	42,88	0,08	0,09
n	0	3	1	42,63	42,70	0,03	0,03
o	0	4	0	–	42,52	0	0,003

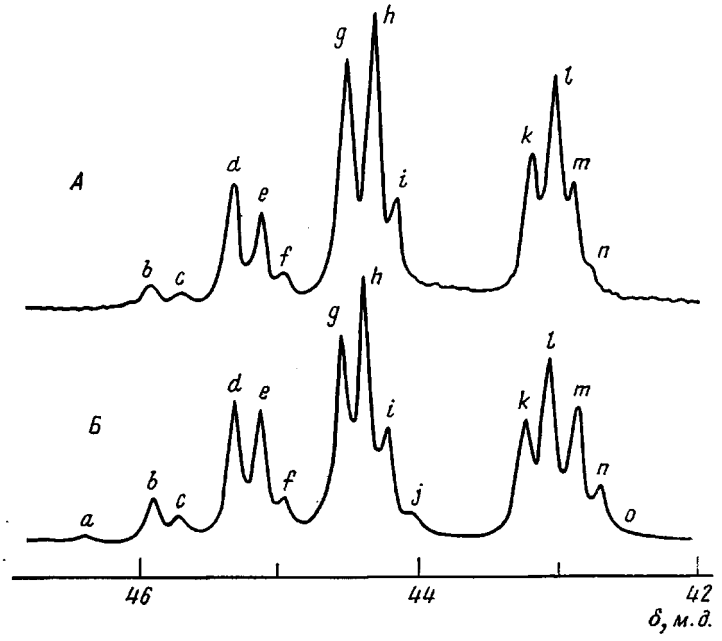


Рис. 4. Сигналы четвертичного углерода остатка ПЭР в спектре ЯМР ^{13}C ОЭА марки 7-1 на основе ПЭР, АК и МК. *А*: экспериментальный спектр, раствор в хлороформе, число накоплений 30 000; *Б*: теоретический спектр: хим. сдвиги рассчитаны по аддитивной схеме, уравнение (2); интенсивности сигналов – по статистике Бернулли, уравнение (3); принята лоренцева форма линии с шириной 0,1 м. д.

Представим фрагмент ОЭА следующим образом:

$$C_{четв}(CH_2OH)_x(CH_2OR_{АК})_y(CH_2OR_{МАК})_z,$$

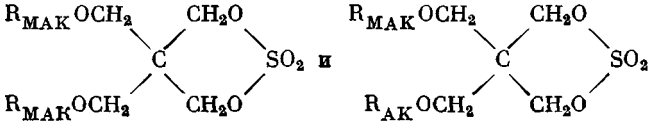
где x, y, z=0, 1, 2, 3, 4; $(x+y+z)=4$. Хим. сдвиги $C_{четв}$ остатка ПЭР можно описать аддитивной схемой

$$\delta_{x,y,z}(C_{четв})=\delta(ПЭР)+\Delta_{(y+z)}(МК)+y\Delta(МАК/АК), \quad (2)$$

где δ(ПЭР) – хим. сдвиг $C_{четв}$ в свободном ПЭР (определен добавлением ПЭР к реакционной смеси); $\Delta_{(y+z)}$(МАК) — инкременты замены групп ОН в ПЭР на $(y+z)$ остатков МК, $(y+z)=1$, 2, 3, 4; Δ(МАК/АК) – инкремент замещения одного остатка МАК на АК. Значения инкрементов, рассчитанные на ЭВМ методом наименьших квадратов: Δ_1(МАК)=–0,5; Δ_2(МАК)=–1,08; Δ_3(МАК)=–1,83; Δ_4(МАК)=–3,15; Δ(МАК/АК)=–0,18 м.д. Среднеквадратичное отклонение σ для инкрементов равно 0,01—0,03 м.д.

Рассчитанные по уравнению (2) хим. сдвиги приведены в табл. 2. Анализ этих данных свидетельствует о хорошем соответствии рассчитанных и экспериментальных значений хим. сдвигов (среднеквадратичное отклонение σ=0,01 м.д.), что подтверждает приведенное отнесение.

Четвертичные углероды остатка ПЭР в эфирах серной кислоты дают не показанные на рис. 4 сигналы в более сильном поле, чем в эфирах карбоновых кислот. Пики при 38, 59 и 38, 46 м.д. отвечают структурам



Состав реакционной смеси и характеристики ОЭА можно определить по соотношению площадей сигналов в спектре ЯМР^{13}. В табл. 2 приведены доли различных фрагментов в реакционной смеси.

Если принять, что гидроксильные группы ПЭР являются независимыми реакционными центрами, то распределение этих фрагментов в реакционной смеси должно описываться статистикой Бернулли

$$P_{(x,y,z)}=\frac{(x+y+z)!}{x!y!z!}P_{OH}^{x}P_{АК}^{y}P_{МАК}^{z} \quad (3)$$

где P_{OH}, $P_{АК}$, $P_{МАК}$ – вероятности, равные долям ОН, $OR_{АК}$, $OR_{МАК}$ групп в реак-

ционной смеси (сумма вероятностей равна единице) и определяемые по спектру ЯМР ^{1}H.

Результаты расчета долей различных фрагментов по уравнению (3) также приведены в табл. 2. Видно, что данные количественного анализа, полученные из углеродного спектра и рассчитанные по уравнению (3), хорошо согласуются между собой.

Реакционная смесь может содержать свободный ПЭР и кислоты, эфиры ПЭР и МАК и олигоэфиры ПЭР, МАК и АК. В дальнейшем изложении молекулы, в которых нет остатка АК (т. е. для которых $y=0$; в табл. 2 это фрагменты *a*, *b*, *d*, *g* и *k*), не называем «олигоэфиракрилатом» и в расчете M_n ОЭА не учитываем.

По данным табл. 2 можно определить содержание в ОЭА (на один остаток ПЭР в системе) остатков АК ($N_{АК}$), МАК ($N_{МАК}$) и ПЭР ($N_{ПЭР}$)

$$N_{АК}=(c+e+2f+h+2i+3j+l+2m+3n+4o)/2 \quad (4)$$

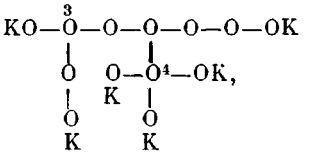
$$N_{МАК}=e+2h+i+3l+2m+n \quad (5)$$

$$N_{ПЭР}=c+e+f+h+i+j+l+m+n+o \quad (6)$$

и содержание гидроксильных групп в ОЭА

$$N_{OH}=3c+2e+2f+h+i+j \quad (7)$$

Строение молекулы ОЭА можно описать схемой



где О — остатки ПЭР, а линии – остатки АК. В молекуле имеются разветвления типа 3 – с тремя остатками АК у ПЭР (фрагменты с $y=3$) и типа 4 — четырьмя остатками АК ($y=4$). Концами К являются остатки ПЭР, связанные с одним звеном АК (фрагменты с $y=1$); концом может также служить карбоксильная группа АК $C_{четв}$ $CH_2OC(O)(CH_2)_4COOH$, но в исследуемой реакционной смеси их содержание пренебрежимо мало. Пренебрегаем также возможностью образования макроциклов.

Линейная молекула имеет два конца, каждое разветвление типа 3 прибавляет еще один, разветвление типа 4 прибавляет два конца. Из табл. 2 находим содержание в ОЭА концов (N_h) и разветвлений обоих типов (N_3 и N_4)

$$N_к=c+e+h+l \quad (8)$$

$$N_3=j+n \quad (9)$$

$$N_4=o \quad (10)$$

Число остатков АК в одной молекуле ОЭА равно

$$n_{АК}=2N_{АК}/(N_к-N_3-2N_4) \quad (11)$$

Аналогично находим $n_{МАК}$, $n_{ПЭР}$ и n_{OH} в одной молекуле ОЭА и рассчитываем $\overline{M}_n$. Для ОЭА марки 7-1, спектр которого приведен на рис. 4, $\overline{M}_n=1100$; $n_{АК}=2{,}3$; $n_{ПЭР}=3{,}4$; $n_{МАК}=6{,}0$; $n_{OH}=2{,}6$. Из данных табл. 2 легко рассчитать, что на одну молекулу ОЭА, содержащую 3,4 остатка ПЭР, приходится 0,11 молекул монометакрилового эфира ПЭР (сигнал *b* в спектре), 0,49 молекул диметакрилового (*d*), 0,88 молекул триметакрилового (*g*) и 0,60 молекул тетраметакрилового (*k*) эфира. $\overline{M}_n$ для такой смеси олигомера и, не содержащих АК, эфиров ПЭР равна 584. Это близко к $\overline{M}_n$, определенной методом ГПХ на сефадексе LH-20. Общее содержание метакриловых эфиров ПЭР (молекул с $y=1$), рассчитанное по данным табл. 2, равно 39 вес.%, что также совпадает с содержанием низкомолекулярных фракций ($n=0$) по ГПХ.

Вывод о том, что гидроксильные группы в ПЭР являются независимыми реакционными центрами, подтверждается почти полной идентичностью экспериментального и теоретически рассчитанного спектра на рис. 4.

Как уже упоминалось, в триметилолпропане $CH_3CH_2C(CH_2OH)_3$ три гидроксильные группы не являются независимыми реакционными центрами: при его реакции с АК содержание тризамещенного эфира значительно больше, а монозамещенного меньше, чем по статистике Бернулли [3]. По-видимому, различие в поведении триметилолпропана и ПЭР в реакции поликонденсации связано с симметричным строением ПЭР.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Платэ Н. А., Литманович А. Д., Ноа О. В.* Макромолекулярные реакции. М.: Химия, 1977, с. 14.
2. *Булай А. Х., Слоним И. Я., Урман Я. Г., Аршава Б. М., Барштейн Р. С., Калинина В. С.* Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 3, с. 536.
3. *Durand D., Bruneau C. M.* Makromolek. Chem., 1977, B. 178, № 12, S. 3237.

4. *Берлин А. А., Королев Г. В., Кефели Т. Я., Севергин Ю. М.* Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М.: Химия, 1983.
5. *Колегов В. И., Когтева М. А., Кочеряев Б. Н., Киселев В. Я.* Физико-химические основы синтеза и переработки полимеров. Межвуз. сб. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1983, с. 47.
6. *Берлин А. А., Коровин А. П., Сумин И. Г.* Высокомолек. соед. Б, 1969, т. 11, № 6, с. 424.
7. *Newmark R. A., Runge M. L., Chermack J. A.* J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1981, v. 19, № 6, p. 1329.
8. *Слоним И. Я., Урман Я. Г.* ЯМР-спектроскопия гетероцепных полимеров. М.: Химия, 1982, с. 87.
9. *Hvilsted S., Jorgensen N. U.* Polymer Bull., 1983, v. 10, № 5/6, p. 236.

Поступила в редакцию
27.XII.1984

NMR AND GPC STUDY OF MOLECULAR MASS AND FUNCTIONAL GROUPS DISTRIBUTION OF OLIGOESTERACRYLATE ON THE BASIS OF PENTAERYTHRITOL, ADIPIC AND METHACRYLIC ACIDS

Slonim I. Ya., Bulai A. Kh., Urman Ya. G., Beloded L. N., Korovin L. P., Kiselev V. Ya., Lazaris A. Ya.

Summary

It has been shown by ^{1}H and ^{13}C NMR and GPC methods that during the synthesis of oligoesteracrylate by the reaction of methacrylic and adipic acids with pentaerythritol its four hydroxyl groups behave as independent reactive centres. The content of all 15 possible fragments of oligomer fragments – pentaerythritol residues having various number of free and acylated hydroxyl groups – was determined and their distribution was shown to be described by Bernulli statistics. The composition and MM of oligomer were calculated.

УДК 541.64:539.2

ВОСПРОИЗВОДИМОСТЬ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ СПЕКТРОВ ВРЕМЕН РЕЛАКСАЦИИ ЭЛАСТОМЕРОВ

Бартенев Г. М., Карасев М. В.

Проверена воспроизводимость тонкой структуры спектров времен релаксации на примере НК. Повторные испытания на разных образцах и на одном и том же образце подтверждают воспроизводимость количества и положения наблюдаемых релаксационных максимумов.

В эластомерах обычно отчетливо наблюдают сегментальный α-процесс релаксации, ответственный за стеклование, и δ-процессы химической релаксации [1, 2], что хорошо видно из спектра внутреннего трения (рис. 1). Между ними расположена группа так называемых λ-переходов, наблюдаемых на высокоэластическом плато в том случае, если исследователи получают тонкую структуру релаксационных спектров [2]. При этом находят от трех до шести λ-переходов, которые имеют низкую и, как правило, одинаковую энергию активации U_i (близкую к энергии активации α-процессу), но относительно очень большие и различные значения предэкспонент B_i в уравнении Больцмана – Аррениуса. Согласно данным релаксационной спектрометрии [2], природа λ-процессов связана с распадом микрообъемных физических узлов молекулярной сетки, различающихся по внутренней структуре и размерам. Такие физические узлы образованы ассоциатами сегментов (относительно упорядоченными микрообластями флуктуационной природы). Их времена жизни соответствуют временам λ-релаксации дискретного спектра τ_i.

Обычно на непрерывных спектрах времен релаксации $H(\tau)$ выше α-максимума наблюдают один размытый λ-максимум, в связи с чем возникают вопросы, почему у многих исследователей не наблюдается группа λ-переходов. По-видимому, первой работой, где обнаружена группа λ-переходов выше T_c для ряда полимеров, была работа [3], но до последнего времени объяснения происхождения этих переходов отсутствуют.