

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) XXVIII

1986

№ 4

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64:543.422.23

### ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЯМР $^{13}\text{C}$ СОСТАВА БЛОЧНОГО ПОЛИАМИДОЭФИРА НА ОСНОВЕ ОЛИГОАМИДА И ПРОСТОГО ОЛИГОЭФИРА

Бурай А. Х., Слоним И. Я., Урман Я. Г., Смирнова Е. В., Арцис Е. С.

Методом ЯМР  $^{13}\text{C}$  исследован блочный полiamидоэфир на основе олигоамида и простого олигоэфира. Для олигоамида определена природа и концентрация концевых групп, состав и степень полимеризации. При синтезе олигоамида в присутствии регулятора ММ (10% адипиновой кислоты) большая его часть встраивается в середину цепи. Для полiamидоэфира определена длина гибких и жестких блоков. В процессе синтеза полiamидоэфира деструкция форполимеров не происходит.

В статье предлагается метод исследования состава и строения блочного полiamидоэфира (ПАЭ), получаемого путем поликонденсации двух форполимеров — олигоамида (ОА) и простого олигоэфира (ОЭ). Этот полимер в широком диапазоне температур сочетает свойства вулканизированных каучуков и ПА, а в области низких температур даже превосходит последние по своим физико-механическим показателям [1].

Свойства ПАЭ определяются главным образом длиной гибких ОЭ-блоков и жестких ОА-блоков, и поэтому данные о строении этого полимера представляют значительный интерес.

Цель настоящей работы — исследование структуры форполимеров, используемых при синтезе ПАЭ, а также ПАЭ на их основе.

Исследовали форполимеры, используемые для синтеза ПАЭ: ОЭ — политетраметиленоксидгликоль и ОА на основе додекалактама, а также ПАЭ, полученные на разных стадиях синтеза.

**Отнесение сигналов остатков додекалактама и АК в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  ОА (рис. 1)  
и ПАЭ (рис. 2)**

Буквенные обозначения сигналов в спектрах	Хим. сдвиг $^{13}\text{C}$ δ, м. д.	Фрагмент структуры (выделен атом <u>C</u> , дающий сигнал)
a	179,09	$-(\text{CH}_2)_{11}-\underline{\text{C}}(\text{O})\text{OH}$
b	178,49	$-(\text{CH}_2)_{11}-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-(\text{CH}_2)_4-\underline{\text{C}}(\text{O})\text{OH}$
c	178,41	$\text{HO}\underline{\text{C}}(\text{O})-(\text{CH}_2)_4-\underline{\text{C}}(\text{O})\text{OH}$
d	177,20	$-(\text{CH}_2)_{11}-\underline{\text{C}}(\text{O})-[O(\text{CH}_2)_4]_{n'}-O-$
e	176,93	$-(\text{CH}_2)_{11}\underline{\text{C}}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_{11}-$
f	176,41	$-(\text{CH}_2)_{11}\text{NHC}(\text{O})(\text{CH}_2)_4\underline{\text{C}}(\text{O})-[O(\text{CH}_2)_4]_{n'}-O-$
g	176,15	$-(\text{CH}_2)_{11}-\text{NHC}(\text{O})-(\text{CH}_2)_4-\underline{\text{C}}(\text{O})-$
h	40,99	$-(\text{O})\text{C}-(\text{CH}_2)_{10}-\underline{\text{CH}}_2-\text{NHC}(\text{O})-$
i	37,35	$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_{10}-\underline{\text{CH}}_2-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$
j	36,58	$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_{10}-\underline{\text{CH}}_2-\text{C}(\text{O})\text{OH}$
k	35,09	$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_{10}-\underline{\text{CH}}_2-\text{C}(\text{O})\text{O}-[-(\text{CH}_2)_4\text{O}-]_{n'}-$
l	34,76	$(\text{O})\text{C}-(\text{CH}_2)_3-\underline{\text{CH}}_2-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$
m	34,03	$(\text{O})\text{C}-(\text{CH}_2)_3-\underline{\text{CH}}_2-\text{C}(\text{O})\text{OH}$
n	30,21 *; 29,98 *; 29,72	$-\text{NH}-\text{CH}_2-(\underline{\text{CH}}_2)_8-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})$
o	27,55	
p	26,81	$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_9-\underline{\text{CH}}_2-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NH}$
q	25,95	$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_9-\underline{\text{CH}}_2-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$
r	25,60	$\text{O}(\text{C})-(\text{CH}_2)_2-\underline{\text{CH}}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})\text{NH}$
s	24,84	$(\text{O})\text{C}-(\text{CH}_2)_2-\underline{\text{CH}}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})\text{OH}$

\* Отвечает трем углеродным атомам.

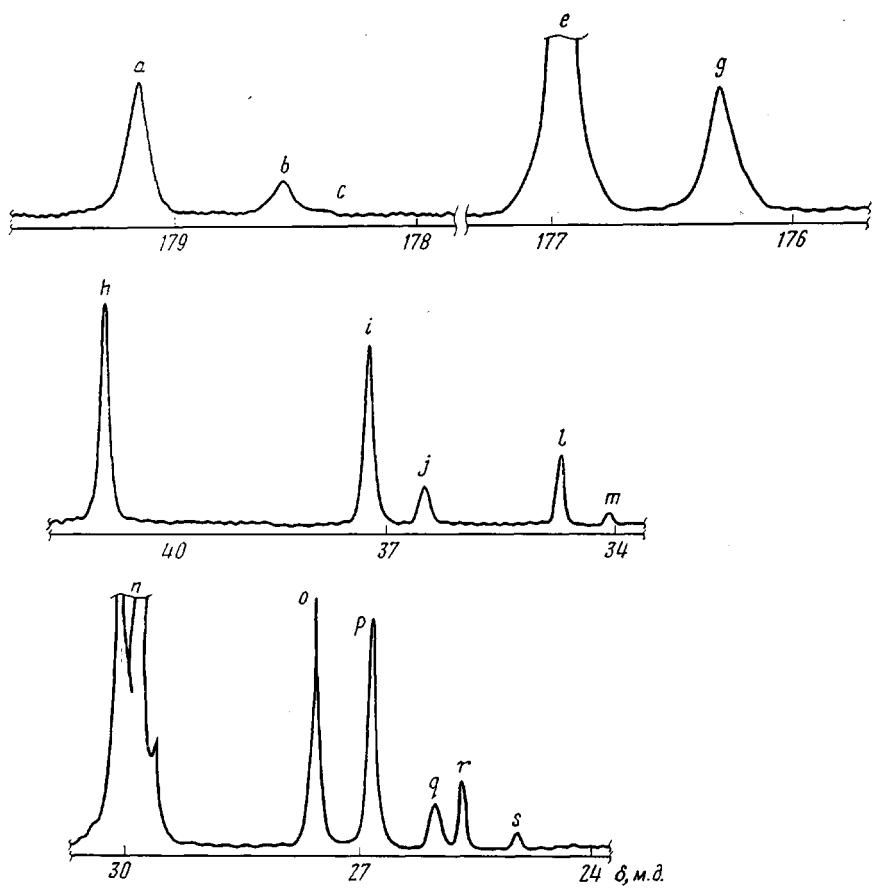


Рис. 1. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  раствора в *m*-крезоле ОА, полученного в присутствии 10% АК. Здесь и на рис. 2 число накоплений 35 000

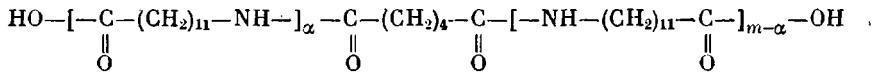
Синтез ОА проводили в ампуле при  $290^\circ$  под давлением в присутствии катализатора 0,2%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и регулятора ММ – 10%-ной адипиновой кислоты (АК). Удельная вязкость 0,5%-ного раствора в *m*-крезоле 0,097.

ПАЭ получали путем поликонденсации ОЭ и ОА; синтез проводили в ампуле сначала в атмосфере аргона при  $260^\circ$ , а затем при той же температуре, но в вакууме (остаточное давление 3–6 гПа). Удельная вязкость 0,5%-ного раствора в *m*-крезоле для исследованных ПАЭ лежит в пределах 0,3–0,6.

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  регистрировали на спектрометре СХР-200 (рабочая частота 50,32 МГц) фирмы «Брукер» методом фурье-преобразования с применением широкополосной развязки спин-спинового взаимодействия с протонами. Растворителем служил *m*-крезол. При всех расчетах сравнивали площади сигналов только однотипных атомов углерода, что практически исключало ошибки, обусловленные различием времен релаксации и ядерным эффектом Оверхаузера [2]. Для отнесения сигналов в спектрах олигододеканамида и ПАЭ были также сняты углеродные спектры ряда модельных соединений: полидодеканамида марки «Вестамид» с  $M=2,5 \cdot 10^4$  (в котором содержание концевых групп очень мало), полигексаметиленадипинамида марки «Зайтель» (в нем звенья АК находятся в середине цепи), олигододеканамида, полученного в присутствии регулятора ММ – бензойной кислоты (в нем имеются карбоксильные группы только одного типа – лактамные, а в ПАЭ на его основе – сложноэфирные карбонильные только одного типа  $(\text{CH}_2)_{11}-\text{C}(\text{O})\text{O}\sim$ ).

**Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ .** На рис. 1 представлен спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ОА, а на рис. 2 ПАЭ. Отнесение сигналов (таблица) выполнено на основе литературных данных [3], путем сравнительного анализа спектров на рис. 1 и 2, а также с помощью спектров модельных соединений.

#### Олигододеканамид. В молекуле ОА



может содержаться только одно звено АК концевое или центральное.

В первом случае ( $\alpha=0$  или  $m$ ) образуется молекула ОА с одной лактамной и одной кислотной карбоксильными группами, а во втором ( $0 < \alpha < m$ ) – с двумя лактамными. В молекуле ОА, в которую не вошло звено АК, имеется концевая аминогруппа. Однако содержание таких молекул в образце очень мало, поскольку коли-

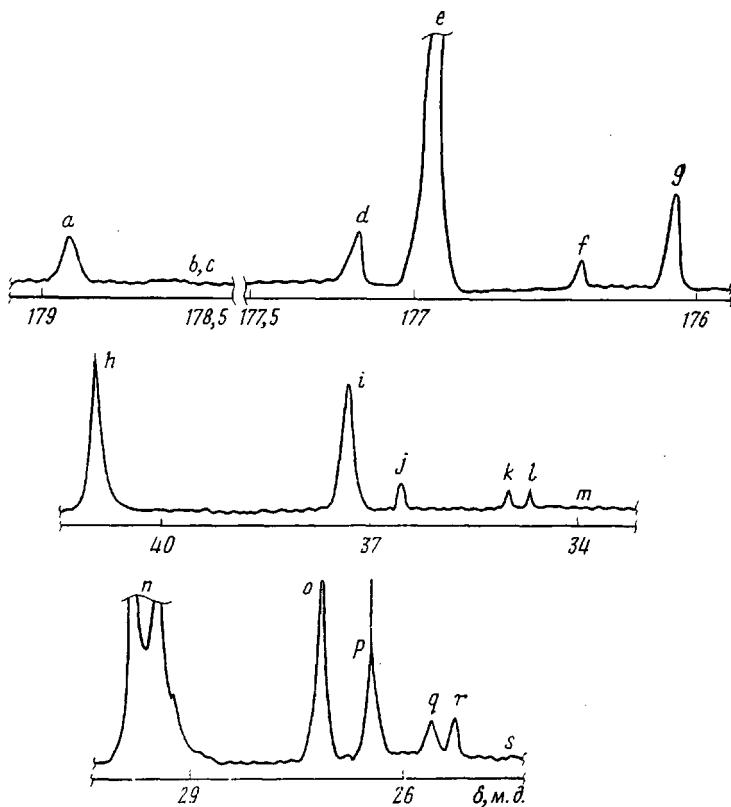


Рис. 2. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  раствора в *m*-крезоле ОАЭ. Сигналы остатка гликоля не показаны

чество концевых аминогрупп (по данным потенциометрического титрования) в 40–50 раз меньше, чем карбоксильных.

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (особенно область сигналов карбонильных углеродов) оказался достаточно информативным и позволил детально охарактеризовать исследуемый ОА, рассчитать степень поликонденсации  $m$  и среднечисленную молекулярную массу  $\bar{M}_{\text{OA}}$ , содержание центральных  $x$  и концевых  $y$  звеньев АК в цепи ОА и свободной АК  $z$  на 1 моль АК в загрузке

$$m = \frac{2(S_a + S_e)}{(S_a + S_b)}, \quad x = \frac{(S_g - S_b)}{(S_b + S_c + S_g)}$$

$$y = \frac{2S_b}{(S_b + S_c + S_g)}, \quad z = \frac{S_c}{(S_b + S_c + S_g)},$$

где  $S$  – площадь соответствующих сигналов в спектре.

Для ОА, спектр которого приведен на рис. 1,  $x=0,73$ ,  $y=0,27$ ,  $z=0,0$ ,  $m=8$ ,  $\bar{M}_{\text{OA}}=1620$ . Величина  $\bar{M}_{\text{OA}}$ , рассчитанная по спектру, удовлетворительно совпадает с величиной ММ, рассчитанной теоретически (1460) в предположении, что количество молекул ОА равно количеству молекул АК.

Таким образом, при синтезе ОА в присутствии 10% АК, большая ее часть встраивается в середину цепи. Проверить этот вывод для ОА, полученного в присутствии меньших (2 или 5%) количеств АК, затруднительно вследствие недостаточной чувствительности метода ЯМР  $^{13}\text{C}$ .

**Олигоэфир.**  $\text{H}[\text{O}(\text{CH}_2)_4]_n\text{OH}$ . Степень поликонденсации ОЭ ( $n=30$ ) была рассчитана по спектру в соответствии с работой [4].

**Полиамидоэфир.** Этот полимер состоит из блоков ОЭ и ОА. По сигналам ОЭ блока (на рис. 2 они не показаны) рассчитали длину ОЭ блока в цепи ПАЭ  $n'$  и степень конверсии гидроксильных групп олигоэфира  $P_{\text{OЭ}}$  в реакции поликонденсации ОЭ и ОА, используя методику, приведенную в работе [4].

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  блока ОА (рис. 2) позволил определить степень конверсии кислотных  $P_{\text{АК}}$  и додекалактамных  $P_{\text{ДЛ}}$  карбоксильных групп ОА в реакции поликонденсации ОЭ и ОА, а также длину ОА блока в цепи ПАЭ  $m'$

$$P_{\text{АК}} = \frac{S_f}{(S_b + S_f)} \cdot 100\%$$

$$P_{\text{ДДЛ}} = \frac{S_d}{(S_a + S_d)} \cdot 100\%$$

$$m' = \frac{2(S_a + S_d + S_e)}{(S_a + S_b + S_d + S_f)}$$

Для ПАЭ, спектр которого приведен на рис. 2,  $n'=30$ ,  $m'=8,0$ ,  $P_{\text{ОЭ}}=100\%$ ,  $P_{\text{АК}}=100\%$ ,  $P_{\text{ДЛ}}=48\%$ .

Анализ полученных данных показывает, что в процессе синтеза ПАЭ фортополимеры (ОА и ОЭ) не деструктируют ( $n'=n$ ;  $m'=m$ ); реакционная способность кислотных карбоксильных групп в реакции поликонденсации ОЭ и ОА выше, чем лактамных групп ( $P_{\text{АК}} > P_{\text{ДЛ}}$ ).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Hemmel M. Kunststoffe Plastics, 1984, № 8, S. 4.
2. Mareci T. H., Scott K. N. Analyt. Chem., 1977, v. 49, № 14, p. 2130.
3. Слоним И. Я., Урман Я. Г. ЯМР-спектроскопия гетероцепочных полимеров. М.: Химия, 1982, с. 146.
4. Булав А. Х., Урман Я. Г., Медведева Ф. М., Слоним И. Я., Пин Л. Д. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 9, с. 1879.

Научно-производственное  
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию  
15.VII.1985

## **<sup>13</sup>C NMR STUDY OF THE COMPOSITION OF BLOCK POLYAMIDOETHER ON THE BASIS OF OLIGOAMIDE AND OLIGOETHER**

Bulai A. Kh., Slonim I. Ya., Urman Ya. G., Smirnova Ye. V.,  
Artsis Ye. S.

### Summary

Block polyamidoether on the basis of oligoamide and oligoether has been studied by <sup>13</sup>C NMR method. For oligoamide the nature and concentration of the end groups, composition and degree of polymerization have been determined. For synthesis of oligoamide in the presence of the MM regulator (10% adipic acid) its larger part is incorporated into the middle of the chain. For polyamidoether the length of flexible and rigid blocks is determined. During synthesis of polyamidoether the degradation of the prepolymer does not proceed.

УДК 541.64:539.26:547.321

## **РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ СТРУКТУРЫ НЕКОТОРЫХ СОПОЛИМЕРОВ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА**

Костромина С. В., Козлова Н. В., Зубов Ю. А., Чвалун С. Н.,  
Федорович Е. А., Рыжкин Г. А.

Разработана методика количественного определения содержания гексафторпропилена в сополимерах тетрафторэтилена с гексафторпропиленом по ИК-спектрам. Получены спектры сополимера тетрафторэтилена с перфторалкилвиниловыми эфирами. Рентгенографически показано, что в сополимере тетрафторэтилена с перфторалкилвиниловыми эфирами боковые звенья не входят в кристаллическую решетку в отличие от более коротких боковых групп в сополимере с гексафторпропиленом. Получены значения плотностей кристаллической и аморфной фазы. На строение аморфных областей влияет тип второго компонента и, возможно, концевых групп.

Известно [1], что сополимеры тетрафторэтилена (ТФЭ) с небольшими количествами второго компонента почти полностью сохраняют уникальные свойства ПТФЭ, но в отличие от него перерабатываются обычными для полимеров методами благодаря заметному снижению вязкости расплава. К таким материалам относятся сополимеры ТФЭ с гексафторпропиленом (I) со структурной формулой

