

УДК 541.64 : 543.422.23

© 1990 г. Е. Г. Раевская, Я. Г. Урман, С. Г. Алексеева,
Е. С. Арцис, М. И. Силинг

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ БЛОК-СОПОЛИАМИДОВ МЕТОДОМ ЯМР ^{13}C

Методом ЯМР ^{13}C изучены состав и строение алифатических линейных блок-сополиамидов, полученных сополиконденсацией в расплаве олигоамидов ε -капролактама и ω -додекалактама с реакционными концевыми группами. Показано, что при синтезе блок-сополиамидов наряду с процессами поликонденсации концевых групп идут реакции межцепного обмена, приводящие к снижению средней длины исходных блоков. Установлена линейная зависимость между коэффициентом нерегулярности цепи и температурой плавления сополиамидов.

К настоящему времени опубликован ряд работ, посвященных исследованию методом ЯМР ^{13}C сополимеров ε -капролактама и ω -додекалактама статистического [1–3], а также чередующего строения [4]. В то же время в литературе отсутствуют сведения о строении алифатических блочных сополиамидов.

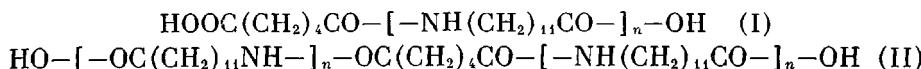
Цель настоящей работы — изучение с помощью ЯМР ^{13}C строения цепи алифатических линейных блок-сополиамидов на основе капролактама и додекалактама, а также выявление связи между структурой и свойствами полимерного материала.

Блок-сополиамиды были получены сополиконденсацией в расплаве олигоамидов капролактама (КЛ) и додекалактама (ДЛ) с реакционноспособными концевыми группами. Олигоамиды получали гидролитической полимеризацией лактамов в присутствии бифункциональных регуляторов ММ: олигокапроламид (ОКА) с концевыми аминными группами на основе КЛ и гексаметилендиамина (ГМД); олигодеканамид (ОДА) с концевыми карбоксильными группами на основе ДЛ и адипиновой кислоты (АК).

Спектры 10%-ных растворов образцов в 96%-ной H_2SO_4 снимали на спектрометре WH-90 «Брукер» на частоте 22,63 МГц. Число накоплений для олигоамидов составляло ~5000, для сополиамидов ~35 000. Калибровку хим. сдвигов осуществляли по сигналу внешнего эталона DMSO-d_6 в капиллярной вставке. Отнесение сигналов проводили на основе литературных данных [1, 2].

Олигоамиды. Типичные спектры олигоамидов показаны на рис. 1 (спектры 1 и 2). В спектрах содержатся сигналы, соответствующие диадным последовательностям мономерных звеньев f и g ; сигналы, отвечающие $\text{C}(\text{O})$ -группам амидных связей в последовательностях, включающих звено регулятора ММ — m (АК — ДЛ) и h (КЛ — ГМД), а также сигнал концевых COOH -групп в спектре ОДА — a (в спектре ОКА он отсутствует, поскольку концевые группы аминные) и сигнал свободного КЛ в спектре ОКА — b (табл. 1).

Олигоамиды состоят из молекул двух типов (I и II), имеющих регулятор ММ на конце цепи или встроенный в середину цепи; например, для ОДА, полученного в присутствии АК:



По площадям сигналов S_a , S_f , S_m можно рассчитать среднюю степень поликонденсации $\bar{n}=S_f/S_m$, долю молекул типа I $x=2S_m/S_a$ и типа II $y=1-x$, среднечисленную молекулярную массу \bar{M}_n , которая, как правило, удовлетворительно согласуется с данными анализа концевых групп. Ана-

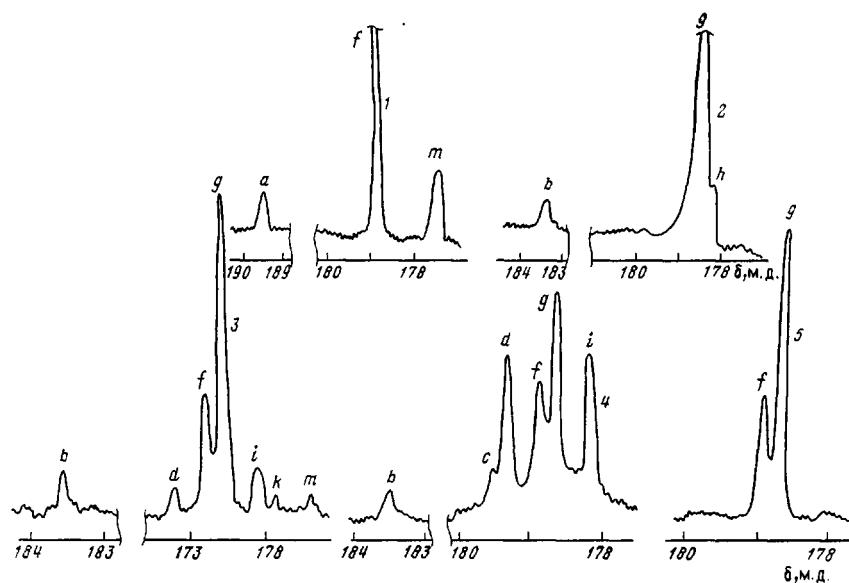
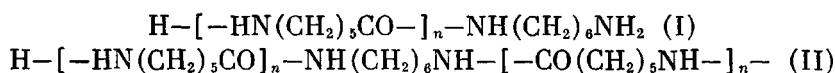


Рис. 1. Спектры ЯМР ^{13}C растворов в H_2SO_4 (область сигналов $\text{C}(\text{O})$ -групп) ОДА с COOH -концевыми группами (1); ОКА с NH_2 -концевыми группами (2); блок-сополиамида (3); статистического сополиамида (4) и смеси ПА-6 и ПА-12 (весовое соотношение 1:1) (5)

логично два типа молекул имеются в случае ОКА, полученного с регулятором ГМД:



В этом случае \bar{n} рассчитывается из спектра, а для расчета соотношения I:II необходимо привлекать данные по \bar{M}_n , полученные независимым методом (например, химический анализ концевых групп). Как для ОДА, так и для ОКА, полученных в присутствии 3–10% регулятора ММ, установлено примерное эквимольное соотношение молекул двух типов.

Таблица 1

Отнесение сигналов $\text{C}(\text{O})$ в спектрах ЯМР ^{13}C олигоамидов и сополиамидов капролактама и додекалактама

Сигнал	Хим. сдвиг, м.д.	Отнесение	Диады и другие сигналы
a	189,52	$-\text{C}(\text{O})\text{OH}$	Концевая группа
b	183,59	$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}-$	КЛ
c	179,52	$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{CO}-$	ДЛ
d	179,25	$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{C}(\text{O})-$	ДЛ – КЛ
e	178,98	$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-$	ДЛ – ГМД
f	178,79	$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{C}(\text{O})-$	ДЛ – ДЛ
g	178,55	$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{C}(\text{O})-$	КЛ – КЛ
h	178,30	$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-$	КЛ – ГМД
i	178,06	$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{C}(\text{O})-$	КЛ – ДЛ
k	177,79	$-\text{C}(\text{O})-(\text{CH}_2)_4-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{C}(\text{O})-$	АК – КЛ
l	177,55	$-\text{C}(\text{O})-(\text{CH}_2)_4-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-$	АК – ГМД
m	177,30	$-\text{C}(\text{O})-(\text{CH}_2)_4-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{C}(\text{O})-$	АК – ДЛ

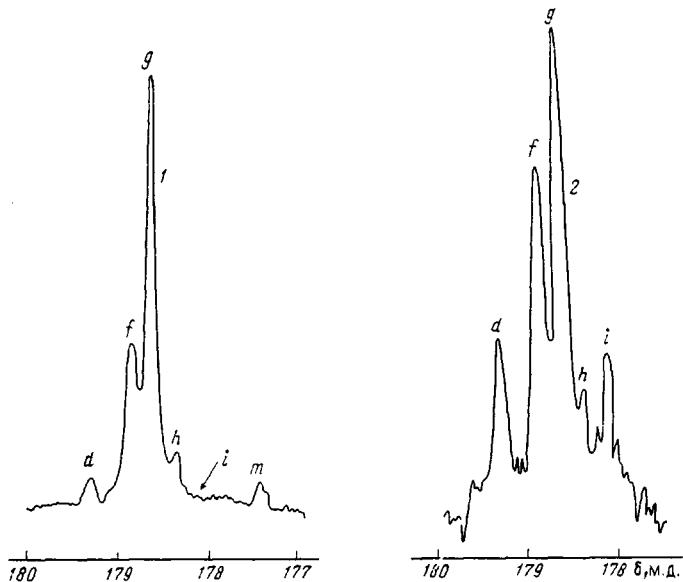
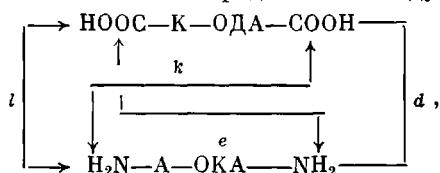


Рис. 2. Спектр исходного блок-сополиамида (1) и того же образца после прогревания в течение 5 ч при 290° (2)

Блок-сополиамиды. На рис. 1 приведен спектр блок-сополиамида, для сравнения дан спектр статистического сополимера КЛ и ДЛ (полученного сополимеризацией мономеров), а также смеси гомополиамидов (полученной экструдированием расплава ПА-6 и ПА-12). Спектр смеси состоит только из сигналов гомодиад ДЛ – ДЛ (*f*) и КЛ – КЛ (*g*), спектр статистического сополиамида содержит, кроме того, сигналы гетеродиад *d* и *i*.

Образование блок-сополиамида происходит в результате реакции поликонденсации между концевыми карбоксильными и аминогруппами олигоамидов, что схематически можно представить следующим образом:



где К — остаток АК, А — остаток ГМД. Буквы у стрелок отвечают сигналам фрагментов, образующихся в результате реакции соответствующих групп (табл. 1).

Таким образом, в спектре ЯМР ^{13}C блок-сополиамида возможно появление максимум девяти сигналов С(О)-групп, отвечающих различным дидальным последовательностям, подобно спектру тройного сополиамида ПА-6 – ПА-66 – ПА-12 [2]. Из них четыре сигнала f , g , h , m – от вводимых в реакцию олигоамидов, четыре сигнала d , e , k , l – от продуктов реакции поликонденсации и сигнал i , который может появиться в спектре полимера лишь в результате реакций межцепного обмена макромолекул. Однако из-за малых количеств вводимых в синтез дикарбоновой кислоты и диамина все эти сигналы наблюдаются не всегда (рис. 1, спектр 3).

Приведенная схема соответствует взаимодействию олигоамидных молекул типа I с регулятором ММ на конце цепи. При взаимодействии между собой молекул ОДА и ОКА типа II с регулятором в середине цепи или молекул типа I и II должны появляться те же сигналы, за исключением сигнала *l*. Таким образом, для эквимольной смеси молекул типа I и II сигналы, появляющиеся при соединении олигоамидных «блоков» должны иметь соотношение интенсивностей $d : e : k : l \approx 9 : 3 : 3 : 1$, что приблизительно и наблюдается на практике.

Таблица 2

Количественные характеристики сополиамида блочного и статистического строения, рассчитанные по спектрам ЯМР ^{13}C

исходный мольный состав КЛ : ДЛ : А : А	$n_{\text{КЛ}}$	$n_{\text{ДЛ}}$	Способ расчета	$x_{\text{КЛ}}$	$x_{\text{ДЛ}}$	$x_{\text{К-А}}$	B	$\bar{l}_{\text{КЛ}}$	$\bar{l}_{\text{ДЛ}}$	$\bar{l}_{\text{КЛ}}^{\text{теор}}$	$\bar{l}_{\text{ДЛ}}^{\text{теор}}$
0,61 : 0,33 : 0,02 : 0,04	16	7	а	0,60 0,54	0,40 0,36	— 0,10	0,4 —	6,2 6,4	4,1 2,6	— 2,2	— 1,6
0,60 : 0,34 : 0,02 : 0,04	14	7	б	0,54 0,50	0,46 0,39	— 0,11	1 —	2,2 2,1	1,9 1,6	— 2,0	— 1,6

По площадям сигналов можно рассчитать мольные доли звеньев КЛ и ДЛ в цепи ($x_{\text{КЛ}}$, $x_{\text{ДЛ}}$), относительное содержание свободных лактамов, средние длины блоков ($\bar{l}_{\text{КЛ}}$, $\bar{l}_{\text{ДЛ}}$), а также установить блочный или статистический характер строения цепи сополиамида.

Расчет можно вести в двух приближениях в зависимости от наличия и интенсивности сигналов граничных последовательностей, включающих звенья АК и ГМД. Первый способ (а) — тот же, что и для «бинарного» сополиамида ПА-6 — ПА-12 [1]. Характеристикой строения цепи в этом случае является коэффициент нерегулярности цепи $B=1/\bar{l}_{\text{КЛ}}+1/\bar{l}_{\text{ДЛ}}$. Для смеси гомополимеров $B=0$, при случайном распределении звеньев (статистика Бернулли) $B=1$, область значений $0 < B < 1$ отвечает блок-сополимерам, область $1 < B < 2$ — чередующимся сополимерам.

При наличии заметных сигналов граничных последовательностей расчет ведется как для тройного сополиамида ПА-6 — ПА-12 — ПА-66 (способ б) [2]. В этом случае использование коэффициентов B теряет смысл и для определения характера строения цепи проводится сравнение средних длин блоков с теоретическими значениями этих величин ($\bar{l}_{\text{КЛ}}^{\text{теор}}$, $\bar{l}_{\text{ДЛ}}^{\text{теор}}$).

В табл. 2 приведены результаты расчетов структуры полимеров по спектрам двух образцов, полученных из олигоамидов в различных условиях синтеза. Как видно, один из них имеет статистическое строение цепи ($B \approx 1$), другой — блочное ($B \approx 0,4$). Однако можно заметить, что даже в случае блочного образца длина исходных блоков не сохраняется, а уменьшается в 2,5–3 раза. Вероятно, это обусловлено протеканием в расплаве (паряду с реакциями поликонденсации) характерных для полиамидов реакций переамидирования, причем в данном случае они, по-видимому, являются реакциями межцепного обмена, поскольку изменение средней длины блоков может происходить только в результате реакции между блоками ОКА и ОДА.

Критерием межцепного обмена служит появление в спектре сополиамида сигнала последовательности КЛ–ДЛ(i): $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$
 $-(\text{CH}_2)_4\text{C}(\text{O})-$, а также перераспределение интенсивностей других сигналов. На рис. 2 (спектр 1) представлен спектр образца блок-сополиамида, в котором при наличии сигнала d , возникающего вследствие реакции поликонденсации, отсутствует «сигнал межцепного обмена» i . Следовательно, в данном случае произошло лишь «сцепление» блоков. Спектр того же сополиамида (рис. 2, спектр 2), подвергнутого дополнительному прогреванию в течение 5 ч при 290° С, содержит заметный сигнал i .

Глубина межцепного обмена определяется в основном такими факторами, как продолжительность и температура реакции, и растет с их увеличением. Уменьшение длины исходных фрагментов в процессе обменных реакций может привести к нарушению блочного строения сополиамидов и в конечном счете к превращению блок-сополиамида в сополиамид статистического строения.

С целью изучения стабильности блочной структуры сополиамидов образцы подвергали дополнительному прогреванию при 260° (рис. 3). В процессе дополнительного прогревания блок-сополиамидов одновременно идут как реакция поликонденсации, о чем свидетельствует увеличение ММ со-

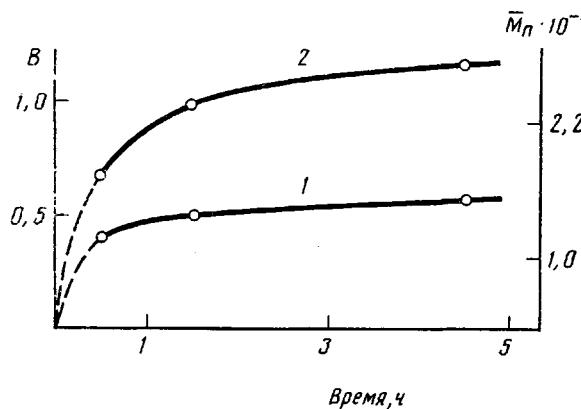


Рис. 3. Зависимость коэффициента нерегулярности цепи B (1) и ММ сополиамидов (2) от продолжительности дополнительного прогревания при 260°

полиамида (кривая 2), так и реакции межцепочечного обмена — рост коэффициента нерегулярности цепи B (кривая 1). Штриховыми линиями на рис. 3 обозначен участок синтеза блок-сополиамида, исходя из смеси олигоамидов.

Рост коэффициента B указывает на постепенный переход от блочного строения к статистическому, что подтверждается снижением температуры плавления сополиамидов. Температура плавления является одной из важных характеристик алифатических полиамидов, определяющих их эксплуатационные свойства. Как известно, статистические сополиамиды имеют пониженную $T_{пл}$ и применяются, например, в качестве kleев-расплавов. Блок-сополиамиды сохраняют достаточно высокую $T_{пл}$ и могут применяться в качестве материалов конструкционного назначения. Как оказалось, между $T_{пл}$ и коэффициентом B существует линейная зависимость.

B	0,4	0,5	0,8	1,0
$T_{пл}^\circ$	197	185	165	140

Аналогичные зависимости коэффициента нерегулярности цепи от продолжительности прогревания и $T_{пл}$ от B получены в работе [5], посвященной изучению межцепочечного обмена сложных полиэфиров.

Также были исследованы сополиамиды блочного строения с различной длиной исходных фрагментов. В табл. 3 приведены рассчитанные по спектрам данные о строении ряда образцов, полученных на основе ОКА и ОДА в весовом соотношении 1 : 1 с равной ММ обоих компонентов, лежащей в

Таблица 3

Количественные характеристики по спектрам ЯМР блок-сополимеров с различной длиной исходных блоков и продуктов, полученных в отсутствие межцепочечного обмена

$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$x_{КЛ}$	$x_{ДЛ}$	$x_{К-A}$	$x_{КЛ}$	$x_{ДЛ}$	$x_{К-A}$	$n_{КЛ}$	$n_{ДЛ}$	$t_{КЛ}$	$t_{ДЛ}$	$t_{теор, КЛ}$	$t_{теор, ДЛ}$
	по исходному соотношению			по спектру								

Блок-сополиамиды

5	0,62	0,35	0,03	0,62	0,34	0,04	30	16	5,0	4,6	2,6	1,5
4	0,61	0,35	0,04	0,56	0,34	0,10	23	13	9,0	3,0	2,3	1,5
2,5	0,60	0,34	0,06	0,58	0,34	0,08	15	8	4,3	2,8	2,4	1,5
1,5	0,58	0,33	0,09	0,46	0,43	0,11	8	5	4,0	2,3	1,9	1,8

Продукты, полученные в отсутствие обмена ($B \sim 0,2$)

5	0,62	0,35	0,03	0,47	0,50	0,03	30	16	31	7	2	2
4	0,61	0,35	0,03	0,52	0,45	0,03	23	13	17	6	2,4	1,8
3	0,61	0,34	0,05	0,57	0,38	0,5	18	10	11	7,5	2,3	1,6

интервале $(1,5-5) \cdot 10^3$. Из таблицы видно, что средняя длина блоков в готовом сополиамиде снижается по сравнению с исходной, причем относительное уменьшение длины больше для более высокомолекулярных заготовок. По-видимому, это можно объяснить тем, что при меньшей длине исходных фрагментов имеется больше концевых групп и меньше межзвенниковых связей, и реакция поликонденсации превалирует над реакцией межцепного обмена.

Была предпринята попытка получить блок-сополиамиды при отсутствии реакций межцепного обмена путем снижения продолжительности синтеза. Для этого расплав смеси олигоамидов в соотношении 1 : 1 с исходной ММ обоих блоков $3 \cdot 10^3$, $4 \cdot 10^3$ и $5 \cdot 10^3$ и реакционноспособными концевыми группами подвергали термообработке в течение 8–10 мин. ЯМР-спектры этих образцов оказались довольно сходными между собой: появились сигналы *d*, *e*, *k*, свидетельствующие о «сцеплении блоков», а «сигнал межцепного обмена» *i* отсутствовал. Средние длины блоков оценены весьма приближенно (табл. 3), так как интенсивности сигналов граничных звеньев очень малы. Длина исходных заготовок изменилась незначительно. Коэффициент нерегулярности цепи оказался близок к значению, характерному для смеси гомополимеров ($B \approx 0,2$).

Таким образом, с помощью метода ЯМР ^{13}C получена подробная информация о строении цепи алифатических блок-сополиамидов. Изучены закономерности реакций поликонденсации и межцепного обмена, что обеспечивает возможность их контроля, и, следовательно, создания полимерных материалов с заданными свойствами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Слоним И. Я., Урман Я. Г. ЯМР-спектроскопия гетероцепочных полимеров. М., 1982. С. 16, 22, 149.
2. Алексеева С. Г., Павлова А. Е., Урман Я. Г., Доброхотова М. К., Слоним И. Я., Фрунзе Т. М. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 7. С. 1505.
3. Alijev R., Budešinsky M., Kondelikova J., Kraliček J. // Angew. Makromolek. Chemie. 1982. В. 105. № 1658. S. 107.
4. Tran N.-M., Djodeyre E., Carriere F. J., Sekiguchi H. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1980. № 1. S. 507.
5. Murano M., Hongo T. // Polymer Preprints. 1978. V. 19. № 1. P. 256.

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
21.09.88

Ye. G. Raevskaia, Ya. G. Urman, S. G. Alekseeva,
Ye. S. Artsis, M. I. Siling

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

Summary

Composition and structure of aliphatic linear block copolyamides obtained by copolycondensation in the melt of ϵ -caprolactam and ω -dodecalactam oligoamides having reactive end groups have been studied by ^{13}C NMR method. Synthesis of block copolyamides is shown to include besides polycondensation the reactions of the interchain exchange resulting in decrease of the average length of initial blocks. The linear dependence between the coefficient of chain irregularity and melting temperature of copolyamides has been found.