

УДК 541.64:543.422.25

СТРОЕНИЕ И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИЭФИРНЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ПРОПИЛЕНА И ЭТИЛЕНА ПО ДАННЫМ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР

© 2006 г. Н. Махиянов, Д. Х. Сафин

Открытое акционерное общество "Нижнекамскнефтехим"
423574 Нижнекамск, Республика ТатарстанПоступила в редакцию 12.01.2005 г.
Принята в печать 06.10.2005 г.

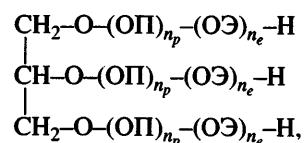
С помощью спектроскопии ЯМР изучено строение блок-сополимеров оксида пропилена и оксида этилена, полученных с использованием глицерина в качестве стартовой системы и моноглицерата калия как катализатора. Определены содержание оксипропиленовых и оксиэтиленовых мономерных звеньев, распределение по типу функциональности, среднечисленная молекулярная масса, а также соотношение первичных и вторичных концевых гидроксильных групп. Обсуждена применимость спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C для характеристики изученных образцов. Полученные с помощью ЯМР результаты сопоставлены с данными других методов.

ВВЕДЕНИЕ

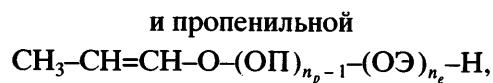
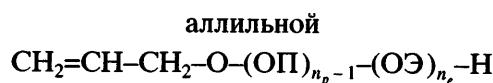
Статистические и блочные сополимеры оксида пропилена (ОП) и оксида этилена (ОЭ) широко используют при получении эластичных пенополиуретановых материалов и деэмульгаторов нефти. Синтез блок-сополимеров ОП–ОЭ основан на реакции оксиалкилирования многоатомных спиртов в присутствии щелочного катализатора в безводной среде. Обычно в качестве первой стадии процесса производится оксипропилирование многоатомного спирта, затем присоединяются мономерные звенья ОЭ. Если в качестве стартовой системы выбран глицерин, а в качестве катализатора – моноглицерат калия, то в результате двустадийного оксиалкилирования получают трифункциональный полиэфир:



В зависимости от состава, строения, ММ продукта и вида используемой стартовой системы (многоатомного спирта) могут изменяться вязкостные и гидрофобно-гидрофильные свойства сополимеров ОП–ОЭ, которые в конечном счете



где n_p и n_e – число мономерных звеньев ОП и ОЭ соответственно. При этом в соответствии с существующими представлениями о механизме оксиалкилирования спиртов [1] в качестве побочных продуктов анионной олигомеризации могут появиться монофункциональные полиэфиры с ненасыщенными концевыми группами:



а также дифункциональные полиэфиры

и определяют возможности их применения. Поэтому особый интерес представляют такие характеристики, как массовые доли оксиэтильной и оксипропильной частей, средняя ММ продукта, мольные доли первичных и вторичных гидроксильных концевых групп и мольные доли молекул с различной функциональностью (РТФ). Для

E-mail: nail-nk@rambler.ru (Махиянов Наиль).

Таблица 1. Значения химических сдвигов (согласно работе [28]) для линий в спектрах ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C используемых дейтерорасторвитеleй

| Дейтерирован- ный растворитель | Значения химических сдвигов, м.д. | |
|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|
| | ЯМР ^1H | ЯМР ^{13}C |
| Ацетон-d | 2.05 — | 29.8 206.0 |
| Бензол-d | 7.16 | 128.0 |
| Хлороформ-d | 7.27 | 77.0 |
| Толуол-d | 2.09 7.09, 7.00, 6.98 | 20.4 137.5, 128.9, 128.0, 125.2 |
| Диметилсульфок- сид-d | 2.50 | 39.5 |

их определения наряду с химическими методами [1, 2], жидкостной хроматографией в критических условиях [3] и ИК-спектроскопией [4, 5] применяют также и спектроскопию ЯМР на ядрах ^1H [6–15], ^{13}C [16–20] и ^{19}F [21]. Повышение напряженности постоянного магнитного поля и новые возможности обработки спектров обусловили в последние годы устойчивый интерес к ЯМР-исследованиям этих сополимеров [22–27]. К сожалению, в указанных работах рассматривали лишь отдельные структурные и молекулярные характеристики, в то время как совершенно очевидно, что наиболее важные свойства блок-сополимерных полиэфиров связаны с комплексом названных параметров.

В настоящей работе представлены результаты исследования с помощью спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C строения и молекулярных параметров блок-сополимерных (ОП–ОЭ) простых полиэфиров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе изучали образцы выпускаемых промышленностью блоксополимеров ОП–ОЭ: простого полиэфира ПП-5043, Лапролов 5003-2-15, 6003-2Б-18 и 5003-2Б-10 производства ОАО “Нижнекамскнефтехим” и Lupranol 2045 фирмы BASF. Исследовали также полученные в лабораторных условиях аналоги промышленных образцов со средней ММ, равной $(5–30) \times 10^2$ г/моль. Их синтез проводили при температуре реакционной массы 100–118°C и давлении 4.0–6.0 кг/см².

Спектры ЯМР получали на спектрометрах “Tesla BS-567A” (с напряженностью постоянного магнитного поля 2.35 Тл), “Bruker DRX-500” (11.75 Тл) и “Varian Unity-600” (14.1 Тл). Образцы представляли собой растворы концентрации 0.5 (для ЯМР ^1H) и 10 мас. % (для ЯМР ^{13}C). Значения хим. сдвигов в спектрах ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C устанавливали относительно сигналов остаточных протонов и углеродов ^{13}C используемых дейтерорасторвитеleй (табл. 1). Промежуток времени между сканированиями составлял 5 с для протонных и 10 с для углеродных спектров ЯМР. Чтобы исключить влияние эффекта Оверхаузера при количественных измерениях, спектры ЯМР ^{13}C снимали в режиме “inverse gated decoupling”. Значения гидроксильного числа ($\Gamma\text{Ч}$) и йодного числа (ЙЧ) определяли по общепринятым методикам согласно ГОСТ 25261-82 (ASTM D 4274-88) и ГОСТ 25240-82 (ASTM D 4671-87) соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Информативность спектров ЯМР ^1H изученных в настоящей работе образцов (рис. 1; соотнесение линий приведено в табл. 2), на первый взгляд, практически не зависит от рабочей частоты. Сигналы в областях спектра как 4.0–3.0 м.д., так и 1.3–0.9 м.д. представляют собой сложные, несимметричной формы группы линий. Это обусловлено рядом причин:

уширением каждой линии спин-спиновыми взаимодействиями соседних по цепи протонов; наложением друг на друга следующих групп сигналов: сигналов протонов, расположенных “внутри” последовательности (блока) мономерных звеньев и протонов на “стыках” звеньев ОП–ОЭ; сигналов протонов в диадных сочетаниях звеньев ОП “голова–хвост”, “голова–голова” и “хвост–хвост”, а также сигналов протонов в диадных и более длинных сочетаниях звеньев ОП в мезо- и рацепоследовательностях; сложностью спиновых систем, образуемых протонами в указанных сочетаниях мономерных звеньев.

Несмотря на то, что спин-спиновые взаимодействия протонов в цепях макромолекул оказываются как бы “разорванными” атомами кислорода, совокупность перечисленных обстоятельств приводит к значительной усложненности спектров ЯМР ^1H сополиэфиров ОП–ОЭ.

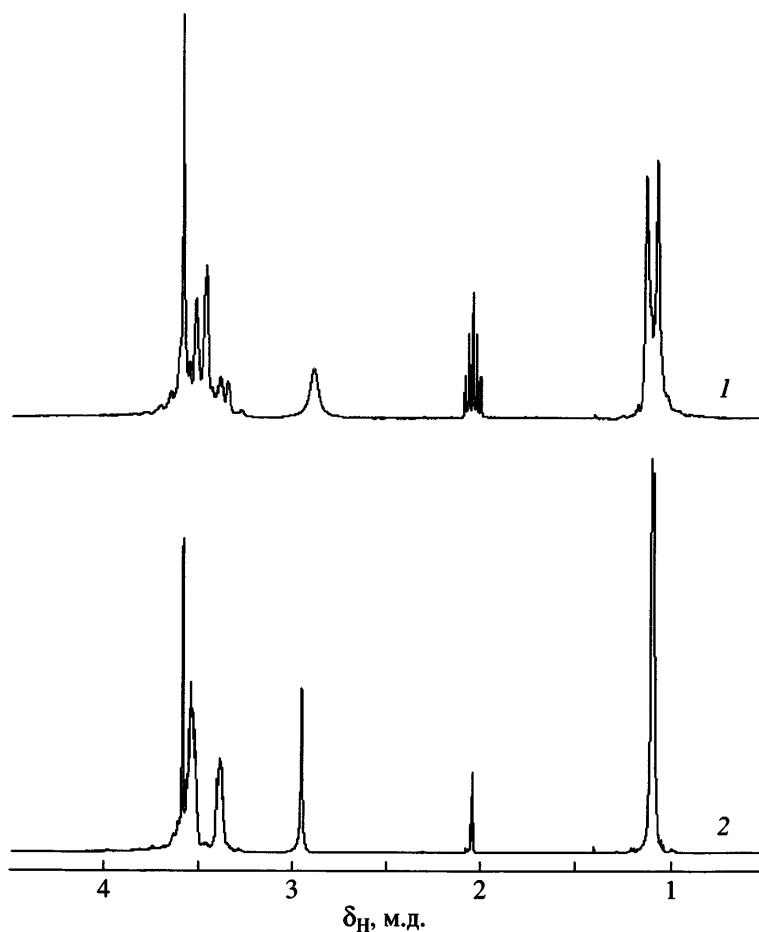


Рис. 1. Спектры ЯМР ^1H Лапрола П-5043 (растворитель ацетон- d) при рабочей частоте 100 (1) и 600 МГц (2).

С точки зрения требований [28, 29] к измерению интегральной интенсивности линий в спектрах ЯМР группа сигналов в области 4.0–3.0 м.д. воспринимается в качестве единого целого при любой рабочей частоте (рис. 1). В указанной области спектра проявляются сигналы протонов метиленовых групп звеньев ОЭ и протонов мети-

леновых и метиновых групп звеньев ОП. Под этими линиями скрыты сигналы протонов концевых гидроксильных групп. Таким образом, очевидна невозможность измерения значений интегральной интенсивности линий протонов различных, за исключением метильной (звеньев ОП), групп. С такими трудностями сталкивались все попытки

Таблица 2. Соотнесение участков спектра ЯМР ^1H блок-сополиэфиров ОП–ОЭ (растворитель ацетон- d)

| Хим. сдвиг, м.д. | Соотнесение линий | Интегральная интенсивность |
|-----------------------------------|---|-------------------------------|
| 5.89, 5.26, 5.11, 3.89 3.8–3.2 | Протоны H_X , H_M , H_A и H_D аллильных концевых групп Метиновые и метиленовые протоны звеньев ОП и метиленовые протоны звеньев ОЭ | I_1, I_2, I_3, I_4 I_5 |
| 3.1–2.8 | Протоны концевых гидроксильных групп | I_6 |
| 2.05 | Протоны воды, содержащейся в образце и дейтерорасторовителе | – |
| 1.4–0.8 | Мультиплет остаточных протонов ацетона- d Метильные протоны звеньев ОП | – I_7 |

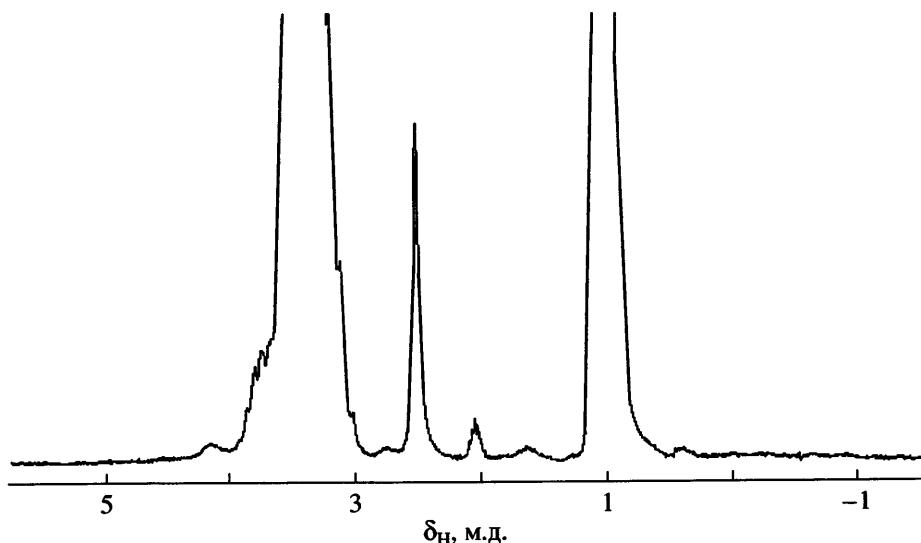


Рис. 2. Участок спектра ЯМР ^1H (100 МГц, толуол-d, 95°C) низкомолекулярного модельного соединения Л-1.

изучения строения полиоксиалкиленов с помощью спектроскопии ЯМР ^1H , начиная с самых ранних [5–7]. Расчеты по спектральным данным приходилось дополнять поправкой на содержание многоатомных спиртов, применяемых в качестве инициатора полимеризации. В любом случае для получения окончательных сведений о составе и строении полимера необходимо было знать среднюю ММ образца. Для решения этой задачи использовали различные приемы. Так, например, применяли “притравливание” полиэфира с помощью триметилсилирования, обработку изоцианатами и т.п. с последующим определением удельного содержания гидроксильных групп по сигналам присоединившихся к концевым группам OH молекул реагента [9–11, 13]. Также для повышения информативности спектров ЯМР ^1H полиоксиалкиленов использовали сдвигающие реагенты [6, 8], но такой подход не получил широкого применения.

В настоящей работе удалось получить спектры ЯМР ^1H сополиэфиров ОП–ОЭ, в которых четко проявляется линия протонов концевых гидроксильных групп (рис. 2). При съемке в обычных условиях этот сигнал скрыт интенсивной группой линий метиленовых и метиновых протонов в области 4.0–2.8 м.д. Хорошо известно, что хим. сдвиг гидроксильных протонов зависит от температуры. Повысив ее до 100–110°C, можно “вывести” интересующую нас линию на участок спектра между сигналами правого сателлита ^{13}C

для группы линий в области 4.0–2.8 м.д. и остаточных протонов толуола-d при 2.09 м.д. Кроме того, выдержка образца при такой температуре позволяет уменьшить количество влаги, содержащейся в сополиэфире и дейтерорасторвите. Измерение интегральной интенсивности сигнала гидроксильных протонов и сравнение ее величины с площадью под сигналами всех других групп протонов дает возможность рассчитать (Приложение, формула (8)) среднечисленную эквивалентную массу M_e сополиэфира (среднечисленную ММ в пересчете на одну гидроксильную группу).

В спектрах ЯМР ^1H (рис. 3) изученных образцов хорошо видны сигналы протонов аллильных концевых групп. Для растворов в ацетоне-d при рабочей частоте 600 МГц были получены следующие значения спектральных параметров: $\delta_A = 5.11$ м.д., $\delta_M = 5.26$ м.д., $\delta_X = 5.89$ м.д., $\delta_D = 3.98$ м.д., $J(DX) = 5.1$ Гц, $J(AX) = 10.5$ Гц и $J(MX) = 17.4$ Гц.

Приведенные данные хорошо согласуются с результатами измерений [19] при рабочей частоте 300 МГц. По значениям интегральной интенсивности указанных линий можно оценить удельное содержание монофункциональных макромолекул m , но при этом необходимо знать среднечисленную молекулярную массу M_n . Как будет показано ниже, данная задача направляем решается с помощью спектроскопии ЯМР ^{13}C .

Сигналы протонов пропенильных концевых групп не обнаружены. Отсутствие таких концевых групп, очевидно, является следствием применения способа очистки простых полиэфиров от катализатора. Обычно при этом добавляют воду для гидролиза алкоголятов с последующими нейтрализацией щелочи минеральными кислотами, упариванием воды при повышенной (до 120°C) температуре и выделением осадка получающихся солей фильтрацией под давлением. В итоге концевые пропенильные группы гидролизуются с образованием гидроксильных групп.

Таким образом, по данным спектроскопии ЯМР ^1H можно рассчитать удельное массовое содержание оксиэтильной и оксипропильной частей сополиэфиров ОП–ОЭ (Приложение, формула (1)), M_9 (формула (8)) и оценить содержание монофункциональных макромолекул.

Как известно, из-за низкого содержания изотопа ^{13}C , в спектрах углеродного ЯМР не проявляется спин-спиновое взаимодействие соседних по цепи макромолекулы углеродов ^{13}C . Тем не менее спектры ЯМР ^{13}C изученных образцов, как и в случае протонного ЯМР, состоят из групп близко расположенных перекрывающихся линий (рис. 4, соотнесение основных групп линий приведено в табл. 3). Это является следствием высокой чувствительности хим. сдвигов сигналов ЯМР ^{13}C к разнообразию углеродного скелета макромолекулы. В то же время больший диапазон хим. сдвигов углеродной спектроскопии ЯМР позволяет четко выделить из массива в области 80–60 м.д. сигналы концевых звеньев ОЭ и ОП. Чрезвычай-

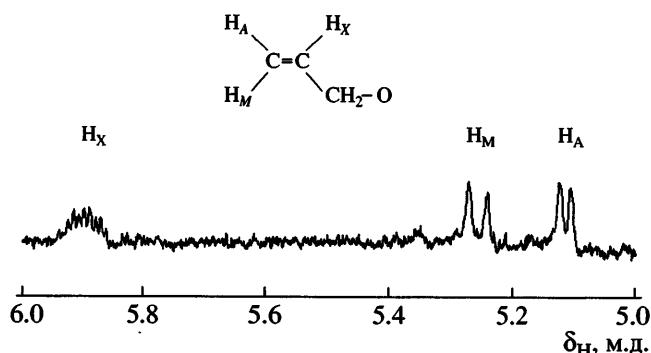


Рис. 3. Спектр ЯМР ^1H (600 МГц, ацетон-d) протонов аллильных концевых групп макромолекул Лапрола П-5043.

но интересны в нашем случае сигналы углеродов глицериновой "основы". Согласно литературным данным [20], соотнесен был лишь один из них – так называемый "глицерольный" углерод в области 78–80 м.д.; о сигналах двух других (метиленовых) углеродов вообще не упоминается. По результатам сравнения спектров различных образцов мы предполагаем соотнести линии в области 72 м.д. к метиленовым углеродам глицериновой основы. Это соотнесение имеет предварительный характер и нуждается в дополнительном исследовании, выходящем за рамки настоящей работы.

В некоторых литературных данных [17] указывают на значительную разницу хим. сдвигов (0.4–0.5 м.д., а для метиновых углеродов концевых звеньев ОП – до 1.7 м.д.) сигналов углеродов в диадных, триадных сочетаниях звеньев ОП в мезо- и рацепоследовательностях. В наших спектрах (рис. 4а) соответствующие расщепления проявля-

Таблица 3. Соотнесение участков спектра ЯМР ^{13}C сополиэфиров ОП–ОЭ (растворитель ацетон-d)

| Хим. сдвиг, м.д. | Соотнесение линий | Интегральная интенсивность |
|------------------|--|----------------------------|
| 16.5–18.0 | Метильные группы внутрицепных звеньев ОП | I_8 |
| 18.0–19.0 | Метильные группы звеньев ОП в диадных сочетаниях "голова–голова" | I_9 |
| 19.0–20.5 | Метильные группы концевых звеньев ОП | I_{10} |
| 61.0–62.5 | Концевые звенья ОЭ | I_{11} |
| 65.5–67.5 | Метиновые группы концевых звеньев ОП | I_{12} |
| 68.0–78.0 | Внутрицепные звенья ОП и ОЭ | I_{13} |
| 78.5–80.0 | Глицерольные углероды трифункциональных макромолекул | I_{14} |
| 115.5–117.0 | (CH ₂ =) атомы углерода концевых аллильных звеньев | I_{15} |
| 135.5–137.0 | (–CH=) атомы углерода концевых аллильных звеньев | I_{16} |

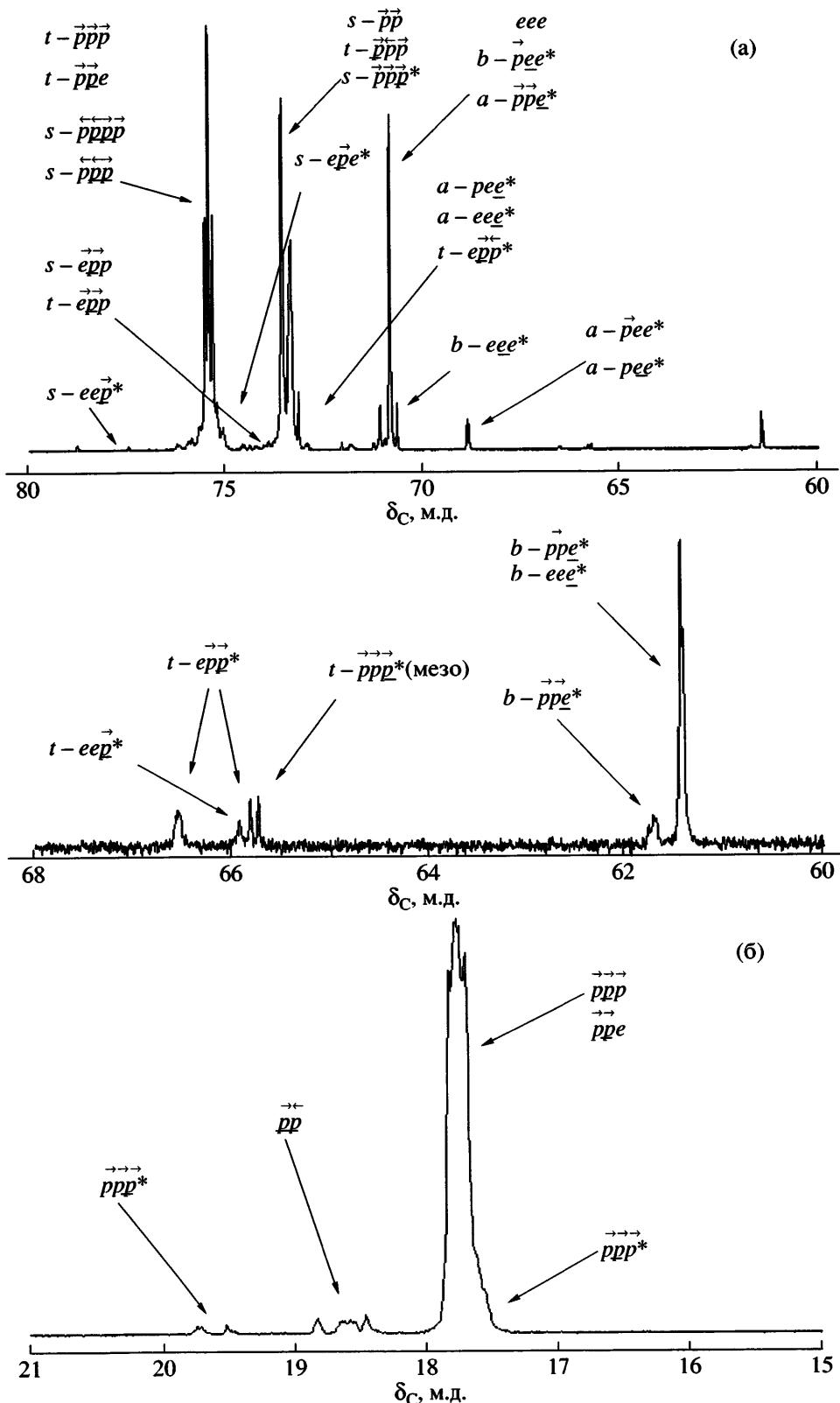


Рис. 4. Спектры ЯМР ^{13}C (125 МГц, бензол-d) Лапрола 5003-2Б-10 (а) и спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, бензол-d) метильных групп макромолекул Лапрола 5003-2Б-10 (б). Обозначения в спектрах приняты согласно введенным в работе [17]: p и e – мономерные звенья ОП и ОЭ соответственно; подчеркнуты резонирующие углероды; стрелками указаны сочетания звеньев ОП “голова–голова”, “хвост–хвост” и “голова–хвост”; s и t – метиленовые и метиновые углероды звеньев ОП соответственно; a и b – левый и правый углероды звена ОЭ, если оно находится в несимметричной последовательности звеньев; звездочкой помечены углероды концевых звеньев.

Таблица 4. Состав и молекулярные параметры некоторых промышленных блок-сополиэфиров ОП–ОЭ по данным спектроскопии ЯМР

| Образец | ОЭЧ | $\text{ОН}_{\text{пер}}/\text{ОН}_{\text{вт}}$ | РТФ ($m/d/t$) | F | $M_3 \times 10^{-3}$ | |
|-------------------|-------|--|-----------------|------|----------------------|------------------|
| | | | | | ЯМР ^{13}C | ЯМР ^1H |
| Лапрол П-5043 | 0.140 | 0.73/0.27 | 0.18/0.34/0.48 | 2.30 | 1.7 | 1.8 |
| Лапрол 5003-2-15 | 0.140 | 0.70/0.30 | 0.15/0.35/0.50 | 2.35 | 1.7 | 1.3 |
| Лапрол 6003-2Б-18 | 0.175 | 0.80/0.20 | 0.22/0.26/0.52 | 2.30 | 2.2 | 2.0 |
| Лупранол 2045 | 0.135 | 0.75/0.25 | 0.20/0.15/0.65 | 2.45 | 1.8 | 1.5 |
| Лапрол 5003-2Б-10 | 0.115 | 0.65/0.35 | 0.17/0.27/0.56 | 2.39 | 1.9 | 1.4 |

ются, за исключением сигналов концевых углеродов звеньев ОП. Получается так, что внутри цепи в диадных и триадных сочетаниях звеньев ОП присутствуют последовательности различной тактичности, а в концевых диадах – нет. Вопрос о стерео- и региоупорядоченности в цепях сополимеров ОП–ОЭ требует отдельного рассмотрения, тем более, что в литературе об этом имеются либо противоречивые, либо неполные сведения. Так, например, по данным [30] для полиоксипропиленов разница хим. сдвигов указанных сигналов не превышает значения 0.2–0.3 м.д. В других работах влияние тактичности в диадных и триадных сочетаниях мономерных звеньев на спектры ЯМР ^{13}C авторами не рассматривалось [16, 18–20, 22–27].

Участок спектра, ответственный за резонанс метильных атомов углерода, дает четкую картину разделения сигналов по внутрицепным и концевым звеньям, а также звеньям в диадных сочетаниях “голова–голова” и “голова–хвост” (рис. 4б). Сигналы метиновых и метиленовых углеродов звеньев ОП также чувствительны к диадным сочетаниям “голова–голова” и “хвост–хвост”, но их линии в спектре перекрыты мощными сигналами диадных сочетаний “голова–хвост” (область 77.0–70.0 м.д. на рис. 4а).

В спектрах ЯМР ^{13}C отчетливо проявляются линии углеродов концевых аллильных звеньев монофункциональных макромолекул (табл. 3). Сигналы углеродов концевых пропенильных звеньев для изученных нами образцов не обнаружены, что полностью согласуется с данными протонного ЯМР.

Очевидно, что в цепях сополимеров ОП–ОЭ возможны следующие варианты триадных сочетаний оксиэтильных и оксипропиленовых моно-

мерных звеньев: ОП–ОП–ОП, ОП–ОП–ОЭ, ОП–ОЭ–ОЭ, ОП–ОЭ–ОП, ОЭ–ОЭ–ОЭ, ОЭ–ОЭ–ОП, ОЭ–ОП–ОП и ОЭ–ОП–ОЭ. Разумеется, в идеальном случае, когда реакции оксипропилирования и оксиэтилирования протекают без нарушений, макромолекулы блок-сополимеров должны были бы содержать только четыре варианта триадных сочетаний, а именно ОП–ОП–ОП, ОП–ОП–ОЭ, ОП–ОЭ–ОЭ и ОЭ–ОЭ–ОЭ. Реальные условия (особенно для промышленных образцов) таковы, что мономеры ОП, не израсходованные на этапе оксипропилирования и не удаленные из системы, будут продолжать встраиваться в цепь (блоками или поодиночке) во время оксиэтилирования. Это подтверждается на примере практических всех изученных нами образцов. На их спектрах хорошо видны сигналы углеродов в сочетаниях ОЭ–ОЭ–ОП и ОЭ–ОП–ОП (рис. 4а). Судя по литературным данным [17, 18] для хим. сдвигов углеродов в сочетаниях ОЭ–ОП–ОЭ и ОП–ОЭ–ОП, их сигналы, по-видимому, перекрыты интенсивными и широкими группами линий углеродов блочных последовательностей звеньев ОП и ОЭ.

Возможности спектроскопии ЯМР ^{13}C в изучении блок-сополимеров ОП–ОЭ не исчерпываются обнаружением нарушений регулярности в макромолекулах. По данным углеродных спектров можно рассчитать состав сополиэфира (Приложение, формула (2)), удельное содержание первичных и вторичных концевых гидроксильных групп (формула (3)), РТФ (мольные доли m , d и t моно-, ди- и трифункциональных макромолекул, соответственно (формулы (5)–(7))) и M_3 (формула (9)).

Ранее [23] для продуктов анионной сополимеризации ОП и ОЭ сообщалось, что величины M_n , полученные с помощью спектроскопии ЯМР ^{13}C , расчетных данных по полимеризации и результа-

Таблица 5. Характеристика некоторых промышленных блок-сополиэфиров ОП–ОЭ по данным химических методов

| Образец | ГЧ, мг КОН/г | M_3 (при $F = 3.0$) | ЙЧ, г $I_2/100$ г | m (при $F = 3.0$) |
|-------------------|--------------|------------------------|-------------------|----------------------|
| Лапрол П-5043 | 35.8 | 1567 | 1.64 | 0.24 |
| Лапрол 5003-2-15 | 35.6 | 1575 | 1.48 | 0.23 |
| Лапрол 6003-2Б-18 | 26.3 | 2133 | 2.03 | 0.36 |
| Лупранол 2045 | 34.9 | 1607 | 1.45 | 0.22 |
| Лапрол 5003-2Б-10 | 34.3 | 1635 | 1.58 | 0.24 |

Таблица 6. Состав и молекулярные параметры некоторых модельных блок-сополиэфиров ОП–ОЭ по данным спектроскопии ЯМР

| Образец | ОЭЧ | $\text{OH}_{\text{пер}}/\text{OH}_{\text{вт}}$ | РТФ ($m/d/t$) | F | $M_3 \times 10^{-2}$ | |
|---------|------|--|-----------------|------|----------------------|------------------|
| | | | | | ЯМР ^{13}C | ЯМР ^1H |
| Л-1 | 0.40 | 0.34/0.66 | 0.00/0.45/0.55 | 2.55 | 3.0 | 2.5 |
| Л-2 | 0.30 | 0.42/0.58 | 0.05/0.10/0.85 | 2.80 | 7.0 | 6.0 |
| Л-3 | 0.28 | 0.32/0.68 | 0.03/0.25/0.72 | 2.69 | 8.0 | 6.5 |
| Л-4 | 0.22 | 0.43/0.57 | 0.05/0.40/0.55 | 2.50 | 8.0 | 7.0 |

Таблица 7. Характеристика некоторых модельных блок-сополиэфиров ОП–ОЭ по данным химических методов

| Образец | ГЧ, мг КОН/г | M_3 (при $F = 3.0$) | ЙЧ, г $I_2/100$ г | m (при $F = 3.0$) |
|---------|--------------|------------------------|-------------------|----------------------|
| Л-1 | 164.0 | 342 | 0.04 | 0.002 |
| Л-2 | 75.0 | 748 | 0.24 | 0.021 |
| Л-3 | 74.2 | 756 | 0.29 | 0.025 |
| Л-4 | 61.7 | 909 | 0.67 | 0.067 |

тов ГПХ, существенно различаются. Очевидно, что это обусловлено игнорированием особенностей молекулярной структуры исследуемых сополимеров. В нашей работе этот фактор учтен. Так, величину M_3 по параметрам спектров ЯМР ^{13}C определяли с поправкой на удельное содержание первичных и вторичных гидроксильных групп (Приложении, формула (9)). Также, при расчете M_n продукта мы принимали во внимание данные по РТФ. Такой подход позволяет значительно повысить достоверность определения величин M_3 и M_n .

По результатам, приведенным в табл. 4 и 6, можно сравнить значения M_3 , полученные с помощью протонного и углеродного ЯМР. Они в ряде случаев различаются. Очевидно, что данные как протонного, так и углеродного ЯМР по M_3 должны быть несколько завышены из-за наличия в изученных продуктах макромолекул с концевыми негидроксильными группами (например, ал-

ильными). В то же время возможное присутствие в образцах молекул воды может ощутимо занимать значение M_3 , определяемое с помощью ЯМР ^1H . Как видно из представленных результатов, определяющим, по-видимому, является второй из указанных эффектов.

Сравнение значений M_3 , полученных по данным углеродной спектроскопии ЯМР (табл. 4) и химического анализа (табл. 5), указывает на повсеместное расхождение между ними. Этого и следовало ожидать. Значения M_3 из табл. 5 рассчитаны для максимальной функциональности, в то время как данные ЯМР получены независимо от значений РТФ. Нетрудно убедиться, что простой пересчет значений M_3 с учетом данных по РТФ приведет к хорошей корреляции результатов табл. 4 и 5. Для модельных образцов значения функциональности относительно высоки (табл. 6) и, как следствие, разница значений M_3 , полученных с помощью химического анализа и ЯМР, не

так существенна (табл. 6 и 7), как в случае промышленных образцов.

Погрешность при расчетах M_n может вноситься и возможным некорректным учетом дифункциональных молекул, получившихся из монофункциональных молекул с пропенильной концевой группой после их гидролиза, которые имеют функциональность, равную двум, но их ММ будет в 2 раза ниже ММ “настоящих” дифункциональных молекул. Необходимо также учесть, что монофункциональные молекулы появляются в течение всего времени процесса и имеют широкое ММР в отличие от дифункциональных, которые образуются только в начале процесса. Таким образом, значения ММ для дифункциональных молекул различного происхождения могут отличаться более чем в 2 раза. В итоге после расчетов значение M_n может быть завыщено.

В свою очередь при рассмотрении результатов по содержанию первичных и вторичных гидроксильных групп и РТФ следует обратить внимание на точность измерения интегральных интенсивностей линий I_{10} , I_{11} , I_{12} , I_{14} , I_{15} и I_{16} . Она может оказаться невысокой вследствие некоторых условий эксперимента. Так, например, интенсивность указанных линий очень слабая даже при большом числе накоплений, времена релаксации и значения коэффициента эффекта Оверхаузера, согласно данным [20], для них аномальны по сравнению с другими сигналами в спектре. Это приобретает особую значимость на фоне того, что литературные данные о содержании первичных и вторичных гидроксильных групп по полиэфирам, изученным в настоящей работе, отсутствуют, а по РТФ – противоречивы. Так, в работе [1] приведены результаты исследования методами ТСХ и ГПХ промышленных образцов простых полиэфиров на основе глицерина, где содержание монофункциональных макромолекул не превышает 3.5 мас. % и дифункциональных макромолекул 14 мас. %. В более поздней работе [20] для аналогичных образцов с помощью спектроскопии ЯМР ^{13}C получены совершенно другие результаты: содержание монофункциональных макромолекул доходит до 28 мол. % и дифункциональных – до 15 мол. %.

Что касается результатов РТФ, полученных в настоящей работе, то их разброс по некоторым позициям значителен (табл. 4 и 6). Например, со-

держание дифункциональных макромолекул колеблется от 15 до 35 мол. % для промышленных образцов и еще больше (от 10 до 45 мол. %) – для синтезированных в лабораторных условиях. Для последних получены и аномально низкие значения по содержанию первичных гидроксильных групп. Этот факт можно объяснить тем, что после стадии оксипропилирования были не до конца удалены из системы остатки мономера ОП, которые по завершении стадии оксиэтилирования встроились в конце цепей полиэфира.

Сравнение содержания монофункциональных макромолекул обнаруживает некоторые расхождения данных химических методов и спектроскопии ЯМР (табл. 4 и 5, 6 и 7 соответственно). В большинстве случаев значения m , рассчитанные по данным химического анализа (Приложение, формулы (11) и (12)), несколько выше значений этой величины, по данным ЯМР. Вместе с тем несложно убедиться, что подстановка значений M_n и F , полученных с помощью спектроскопии ЯМР, в формулы (11) и (12) при расчете величины m приводит к хорошей корреляции данных химического анализа и углеродной спектроскопии ЯМР.

Приведенные результаты подтверждают некоторые общие закономерности. Так, сравнение данных табл. 4 и 6 показывает, что дефектность по РТФ усиливается с ростом цепи, что согласуется с основными представлениями [1] об анионной полимеризации алкиленоксидов.

Таким образом, при анализе молекулярной структуры полиэфирных блок-сополимеров ОП–ОЭ необходим учет условий синтеза. В любом случае сведения о содержании первичных и вторичных гидроксильных групп и по РТФ позволяют существенно скорректировать значения ММ, полученные с помощью различных методов.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Удельное массовое содержание мономерных звеньев ОЭ в сополиэфирах ОП–ОЭ (так называемое “оксиэтильное число” – ОЭЧ) по данным протонной спектроскопии ЯМР рассчитывается по формуле

$$\text{ОЭЧ} = (I_5 - I_7)/(I_5 + 0.76I_7), \quad (1)$$

которая дает практически одинаковые результаты с выражением для аналогичных расчетов, предлагаемой в методике ASTM D 4875-88.

По данным углеродной спектроскопии ЯМР, величина ОЭЧ определяется следующим образом:

$$\text{ОЭЧ} = (I_{11} + I_{12} + I_{13} - 2(I_8 + I_9 + I_{10})) / (I_{11} + I_{12} + I_{13} + 0.636(I_8 + I_9 + I_{10})) \quad (2)$$

Приведенное в методике ASTM D 4875-88 выражение для аналогичных расчетов нельзя считать корректным. В этом стандарте группа линий в диапазоне хим. сдвигов 74–73 м.д. отнесена к углеродам только звеньев ОП, в то время как в указанной области проявляются сигналы и звеньев ОЭ (рис. 4а). В качестве окончательного результата при определении величины ОЭЧ приводится среднее значение расчетов по формулам (1) и (2).

Соотношение первичных и вторичных гидроксильных концевых групп определяется как

$$\text{OH}_{\text{пер}}/\text{OH}_{\text{вт}} = I_{11}/I_{12} \quad (3)$$

в полном соответствии с методикой ASTM D 4273-83.

Принимая m , d и t как мольные доли моно-, ди- и трифункциональных молекул соответственно, $F = 3t + 2d + m$ – как среднечисленную функциональность, можно рассчитать величины РТФ и функциональности по данным спектров ЯМР ^{13}C следующим образом:

$$m = 2(I_{15}/(I_{11} + I_{12} - I_{14} + I_{15})) \quad (4)$$

$$d = (I_{11} + I_{12} - 3I_{14} - I_{15})/(I_{11} + I_{12} - I_{14} + I_{15}) \quad (5)$$

$$t = 2(I_{14}/(I_{11} + I_{12} - I_{14} + I_{15})) \quad (6)$$

$$F = 2((I_{11} + I_{12})/(I_{11} + I_{12} - I_{14} + I_{15})) \quad (7)$$

Величину M_3 можно определить двумя способами. Первый – протонная спектроскопия ЯМР:

$$M_3(\text{ЯМР } ^1\text{H}) = 58I_7/(3I_6(1 - \text{ОЭЧ})) \quad (8)$$

При расчете M_3 по данным углеродных спектров ЯМР учитывают сведения о содержании первичных и вторичных гидроксильных концевых групп:

$$M_3(\text{ЯМР } ^{13}\text{C}) = 58(I_8 + I_9 + I_{10})/((I_{10} + I_{11})(1 - \text{ОЭЧ})) \quad (9)$$

При использовании данных спектроскопии ЯМР в количественных расчетах контролировали соблюдение следующих соотношений:

$$I_1 = I_2 = I_3 = 0.5I_4, \quad I_{10} = I_{12} \quad \text{и} \quad I_{15} = I_{16}$$

По данным химического анализа (по величине ГЧ) можно определить среднечисленную ММ:

$$M_n = 56100 \times F/\text{ГЧ} \quad (10)$$

Нетрудно показать, что значения m по данным химического анализа можно найти двумя способами. Первый использует величины показателя “йодного числа” как характеристики удельного содержания ненасыщенных связей:

$$m = (\text{ЙЧ} \cdot M_n)/(\text{ЙЧ} \cdot M_n + 25400) \quad (11)$$

Второй способ расчета m требует знания значений как ЙЧ, так и ГЧ:

$$m = (56 \times F \cdot \text{ЙЧ})/(25.4 \times \text{ГЧ} + 56 \times \text{ЙЧ} \cdot (F - 1)) \quad (12)$$

Итоговое значение показателя m находится усреднением результатов расчетов по формулам (11) и (12).

При получении и интерпретации количественных результатов как химических методов, так и спектроскопии ЯМР использовали соотношение $M_n = FM_3$.

Авторы выражают искреннюю признательность А.С. Хачатурову (Федеральное Государственное унитарное предприятие “Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. С.В. Лебедева”), А.З. Гуревичу (Российское представительство фирмы “Varian”) и А.Ш. Мухтарову (Открытое акционерное общество “Нижнекамскнефтехим”) за помощь в съемке спектров ЯМР и участие в обсуждении результатов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Энтелис С.Г., Евреинов В.В., Кузав А.И. Реакционноспособные олигомеры. М.: Химия, 1985.
2. Williams J.Z., Graham H. // Analyt. Chem. 1964. V. 36. № 7. P. 1345.
3. Энтелис С.Г. // Соросовский образовательный журнал. 1996. № 8. С. 62.
4. Janik R., Plucin'ski J. // Pollena. 1984. V. 28. № 5–6. P. 90.

5. Cooke Sh., Delichman J. // *J. Prakt. Chem. Chem.-Ztg.* 1997. V. 339. № 8. P. 746.
6. Goodlett V.W. // *Analyt. Chem.* 1965. V. 37. № 3. P. 431.
7. Mathias A., Mellor N. // *Analyt. Chem.* 1966. V. 38. № 3. P. 472.
8. Floyd F.-L.H. // *J. Polym. Sci., Polym. Lett.* 1971. V. 9. № 7. P. 491.
9. Одиноков В.Н., Игнатюк В.К., Толстиков Г.А., Монаков Ю.Б., Берг А.А., Шакирова А.М., Рафиков С.А., Берлин А.А. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1976. № 7. С. 1552.
10. Перов П.А., Лаптев В.И., Безъязычная Л.А., Раннева Э.А. // *Нефтепереработка и нефтехимия.* 1984. № 3. С. 33.
11. De Vos R., Goethals E.J. // *Polym. Bull.* 1986. V. 15. № 6. P. 547.
12. Naylar C.G. // *Oil Chem. Soc.* 1986. V. 63. № 9. P. 1201.
13. Locenfier J., Van Bos M., Schacht E. // *Polym. Bull.* 1991. V. 27. № 2. P. 201.
14. Schmitt T.M. *Analysis of Surfactants.* New York: Marcel Dekker, 1992. P. 310.
15. Adal M., Flodin P., Gotberg E., Holmberg K. // *Tenside Surf. Deterg.* 1994. V. 31. № 1. P. 9.
16. Whipple E.B., Green P.J. // *Macromolecules.* 1973. V. 6. № 1. P. 38.
17. Heatley F., Luo Y.-Z., Ding J.-F., Mobbs R.H., Booth C. // *Macromolecules.* 1988. V. 21. № 9. P. 2713.
18. Gronski W., Hellmann G., Wilsch-Irrgang A. // *Makromol. Chem.* 1991. V. 192. № 3. S. 591.
19. Heatley F., Ding J.-F., Yu G.-E., Booth C., Blease T.G. // *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 1993. V. 14. P. 819.
20. Carr R.H., Hernalsteen J., Devos J. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1994. V. 52. № 8. P. 1015.
21. Lebas C.L., Turley P.A. // *J. Cell. Plast.* 1984. V. 20. № 3. P. 194.
22. Llauro M.F., Monnet C., Goux A., Spitz R., Hamaide T. // *Int. J. Polym. Anal. Charact.* 1995. V. 1. № 2. P. 159.
23. Yu G.-E., Heatley F., Booth C., Blease T.G. // *Eur. Polym. J.* 1995. V. 31. № 6. P. 589.
24. Hamaide T., Goux A., Llauro M.F., Spitz R., Guyot A. // *Angew. Makromol. Chem.* 1996. V. 237. № 1. S. 55.
25. Pasch H., Hiller W. // *Macromolecules.* 1996. V. 29. № 20. P. 6556.
26. Zaki N.N., Abdel-Raouf M.E., Abdel-Azim A.A. // *Monatsh. Chem.* 1996. V. 127. № 6/7. P. 621.
27. Flood T., Ghosh A. // *PPG Technol. J.* 1998. V. 4. № 1. P. 41.
28. Дороум Э. Современные методы ЯМР для химических исследований / Пер. с англ. Демина Ю.М., Черткова В.А. под ред. Устынюка Ю.А. М.: Мир, 1992.
29. Nadjari R., Grivet J.-Ph. // *Magn. Reson.* 1991. V. 91. № 2. P. 353.
30. Tonelli A.E. // *Ann. Rep. NMR Spectrosc.* 1997. V. 34. P. 185.

An NMR Study of the Structure and Molecular Characteristics of Polyether Block Copolymers Based on Propylene Oxide and Ethylene Oxide

N. Makhiyanov and D. Kh. Safin

*Nizhnekamskneftekhim Joint Stock Company,
Nizhnekamsk, 423574 Tatarstan, Russia*

Abstract—The structure of propylene oxide–ethylene oxide block copolymers prepared with the use of glycerol as an initiator and potassium monoglycerate as a catalyst was studied by NMR spectroscopy. The relative amounts of oxypropylene and oxyethylene monomer units, functionality-type distribution, number-average molecular mass, and the ratio between primary and secondary terminal hydroxyl groups were determined. The applicability of ^1H and ^{13}C NMR techniques to characterization of these copolymers is discussed. The obtained NMR data are compared with results obtained by other techniques.