

УДК 678.541.15

¹С.Ж. Кенбеилова*, ¹Г.И. Бойко, ¹Е.М. Шайхутдинов, ²Н.П. Любченко, ²Т.П. Маймаков¹Казахский национальный технический университет имени К.И. Сатпаева, Казахстан, г. Алматы²Высшее учебное заведение «УНАТ», Казахстан, г. Алматы

*E-mail: allnt@ntu.kz

Изучение структуры радиационно-привитых простых виниловых эфиров на матрицу окисленного атактического полипропилена методом ¹H ЯМР-спектроскопии

Методом ¹H ЯМР-спектроскопии установлена структура привитых сополимеров синтезированных радиационной прививкой на полимерную матрицу окисленного атактического полипропилена простых виниловых эфиров. Установлена наиболее вероятная структура привитых полимеров и показано, что прививка осуществляется по третичному атому углерода макромолекулы. С увеличением дозы облучения от 200 кГр до 1200 кГр степень прививки виниловых эфиров увеличивается.

Ключевые слова: радиационная прививка, окисленный атактический полипропилен, моновиниловый эфир этиленгликоля, винилбутиловый эфир.

S.Zh. Kenbeilova, G.I. Boiko, Ye.M. Shaihutdinov, N.P. Lyubchenko, T.P. Maimakov
Study of the structure of radiation-grafted vinyl ethers onto the matrix of oxidized atactic polypropylene, by ¹H-NMR spectroscopy

The structure of graft copolymers synthesized by radiation grafting of vinyl ethers to the polymeric matrix of oxidized atactic polypropylene was determined by ¹H-NMR spectroscopy. The most probable structure of the graft polymers was determined, and it is shown that grafting is carried out on the tertiary carbon atom of the macromolecule. The grafting degree of vinyl esters increases with increasing of exposure dose from 200 kGy to 1200 kGy.

Keywords: radiation grafting, oxidized atactic polypropylene, monovinyl ether of ethylene glycol, vinyl butyl ether.

С.Ж. Кенбеилова, Г.И. Бойко, Е.М. Шайхутдинов, Н.П. Любченко, Т.П. Маймаков

¹H ЯМР-спектроскопия әдісімен тотыққан атактикалық полипропилен матрицасына егілген винилэфирлерінің радиациялы құрылымын зерттеу

¹H ЯМР-спектроскопия әдісімен жай винилэфирлерін тотыққан атактикалық полипропилен матрицасына радиациялы егу арқылы синтезделген жалғанған сополимерлердің құрылымы зерттелді. Үшіншілік көміртегі атомының макромолекуласы бойынша егу жүргізілетіні көрсетіліп, егілген полимерлердің мүмкін болатын құрылымы анықталды. 200 кГр-ден 1200 кГр-ге дейін сәулелендіру мөлшерін арттырған сайын винил эфирлерінің егілу дәрежесі артады.

Түйін сөздер: радиациялы егу, тотыққан атактикалық полипропилен, этиленгликольдің моновинил эфиірі, винилбутил эфиірі.

Введение

Радиационно-прививочная полимеризация является наиболее эффективным методом модификации полипропилена с целью регулирования хемосорбционной активности, гидрофильно-гидрофобных и адгезионных свойств поверхности полимерных материалов и целого ряда других физико-химических показателей [1-3].

Ранее [4], радиационно-химической привив-

кой на макромолекулу функционализованного атактического полипропилена винилбутилового эфира и моновинилового эфира этиленгликоля синтезированы новые сополимеры для модификации окисленного битума марки БНД60/90, с целью получения дорожных и кровельных покрытий с улучшенными эксплуатационными показателями.

Целью настоящей работы является исследование методом ¹H ЯМР-спектроскопии структу-

ры привитых сополимеров синтезированных радиационной прививкой на полимерную матрицу низкоокисленного атактического полипропилена (ОАПП-Н) простых виниловых эфиров.

Эксперимент

В качестве полимерной матрицы для прививки простых виниловых эфиров использовали низкоокисленный атактический полипропилен (ОАПП-Н) производства ООО «Атактика», г. Томск, который соответствует требованию ТУ 2211-002-02069318-04.

ОАПП-Н хорошо растворяется в бензоле, гексане, нефтяных топливах и маслах.

АПП является побочным продуктом при производстве изотактического полипропилена (ООО «Томскнефтехим», г. Томск).

Прививаемые мономеры, винилбутиловый эфир и моновиниловый эфир этиленгликоля, очищали перегонкой и использовали свежеперегнанными.

Выбор мономеров обуславливался важностью указанных мономеров для практического использования и их сравнительной доступностью.

В качестве высокоэнергетического ионизирующего излучения применяли ускоритель электронов ЭЛВ-4. Доза облучения в 50 кГр в течение промежутка времени, достаточного для формирования свободно-радикальных промежуточных частиц, но недостаточных для протекания в полимере гелеобразования. Последовательным пропуском через радиационный бокс были достигнуты дозы облучения – 200, 400, 600 и 1200 кГр. На выходе в бокс доза радиации регулировалась дозиметром типа БДМГ-41.

Привитые полимеры были выделены экстрагированием в аппарате Сокслета органическими растворителями: о-ксилолом, хлороформом, смесью хлороформа и этанола, а также о-ксилолом, с последующим экстрагированием полимерного остатка хлороформом. Время экстрагирования для каждого растворителя составляло 10 часов. Растворители отгоняли под вакуумом на роторном испарителе RA10 digital производства ИКА (Германия).

^1H ЯМР-спектры исходных веществ и привитых полимеров были сняты на мультядерном Фурье-ЯМР-спектрометре высокого разрешения UltraShield-400 производства Bruker.

^1H ЯМР-спектры снимали при 60 °С для 6,5%-ных растворов полимеров в дейтеротолуоле (Tol-d_8).

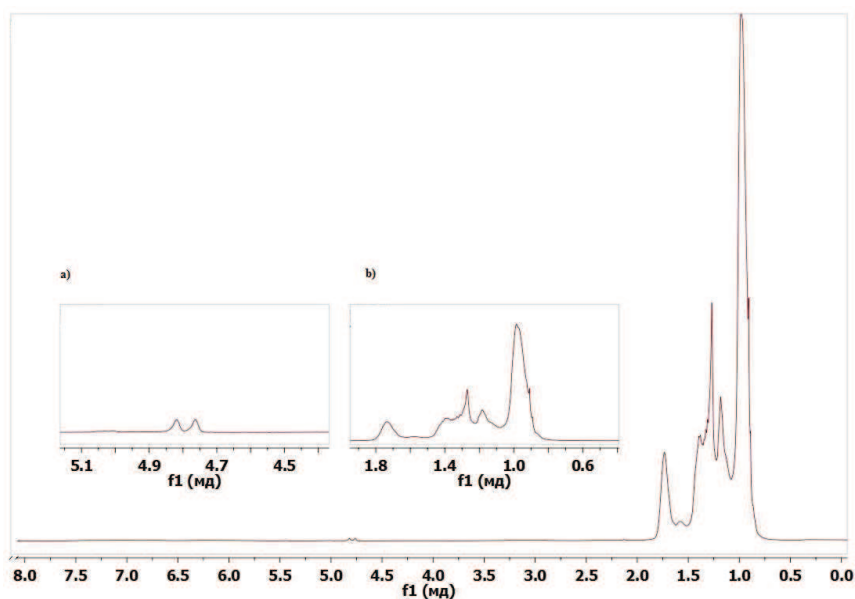
Результаты и обсуждение

Для интерпретации ЯМР-спектров использовали диаграмму характеристических областей поглощения протонов (δ -шкала) в органических соединениях [5, 6].

На рисунке 1 приведен ^1H ЯМР-спектр низкоокисленного атактического полипропилена. В спектре наблюдаются широкие сигналы характерные для полимерных веществ [7]. Из-за близости химических сдвигов симметрия мультиплетов нарушена.

^1H ЯМР-спектр ОАПП-Н сложен, так как метильные протоны взаимодействуют с α -протонами и разница в химических сдвигах между α -, β - и метильными протонами относительно невелика.

На рисунке 1 ^1H ЯМР-спектра сигнал с химическим сдвигом δ 4.7675-4.8227 м.д. отнесен к протону группы HC , двойная связь. Сигнал с химическим сдвигом δ 1,7349-1.7648 м.д. отнесен к протону группы $-\text{CH}<$. Сигналы метиленовых протонов расположены в слабом поле (деэкранированном) – при δ 11894 м.д. и расщеплены на два пика. Аналогичные ^1H ЯМР-спектры для длинноцепных полимеров в ароматических растворителях описаны в работе Лиу [7]. Автор наблюдал расщепление метиленового сигнала на два пика. Лиу [7-9] предлагал следующее объяснение полученным результатам: более длинные цепи принимают в растворе складчатую конформацию, а не конформацию статистического клубка, поэтому менее экранированный сигнал соответствует метиленовым протонам в складчатой части цепи. Сигнал с химическим сдвигом $\delta = 0.9972$ м.д. отнесен к метильной группе.

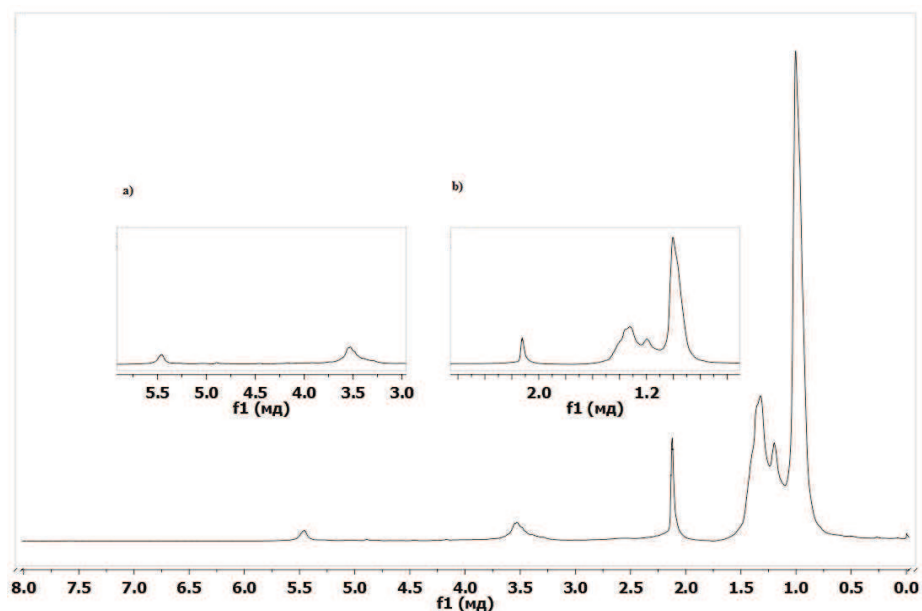


а) фрагмент части ^1H ЯМР-спектра для группы $-\text{H}-\text{C}=\text{C}<$; б) фрагмент части ^1H ЯМР-спектра для групп: CH ; CH_2 и CH_3

Рисунок 1 – ^1H ЯМР-спектр низкоокисленного атактического полипропилена

На рисунке 2 приведен ^1H ЯМР-спектр ОАПП-Н после прививки на его макромолекулу винилбутилового эфира (ВБЭ), доза облучения 1200 кГр. В ^1H ЯМР-спектре привитого сополимера сохраняется ряд сигналов с химическим

сдвигом δ 1.00 м.д. (CH_3), 1,365; 1,356; 1,334 и 1,1999 м.д. (CH_2), которые расположены в более слабом поле, а также δ 1,746 м.д. (CH). Сигналы протона группы $-\text{HC}$, двойная связь расположены в области при δ 5,470-5,448 м.д.



а) фрагмент части ^1H ЯМР-спектра для группы $-\text{H}-\text{C}=\text{C}-$ и $-\text{OCH}_2$ простой эфирной группы;
б) фрагмент части ^1H ЯМР-спектра для групп: $-\text{CH}$; CH_2 и CH_3

Рисунок 2 – ^1H ЯМР-спектра сополимера ОАПП-Н+ВБЭ/1200, доза облучения 1200 кГр, ($\text{Tol}-d_8$)

Следует также отметить, что на спектре наблюдается появление нового сигнала с химическим сдвигом $\delta = 3,547$ м.д., который соответствует протону группы $-\text{OCH}_2-$. Сигнал соответствующий группе простых эфиров есть в спектре исходного мономера винилбутилового эфира (рисунок 3). Поэтому считаем, что сигнал протона группы $-\text{OCH}_2-$ в спектре свидетельствует о прививке на макромолекулу ОАПП-Н винилбутилового эфира.

На рисунке 3 приведен ^1H ЯМР-спектр винилбутилового эфира. Опираясь на литературные данные [10] сигнал с химическим сдвигом $\delta 6.459$ отнесен к протону группы $-\text{CH}_2=$, сигнал в области 4.169 и 3.964 м.д. отнесены к протонам группы CH_2 , двойная связь, сигнал в области 3.675 отнесен к протону эфирной группы $-\text{OCH}_2$, сигналы в области 1.61 и 1.39 отнесены к протонам группы $-\text{CH}_2$ и сигнал в области $\delta 0.94$ отнесен к протону группы $-\text{CH}_3$.

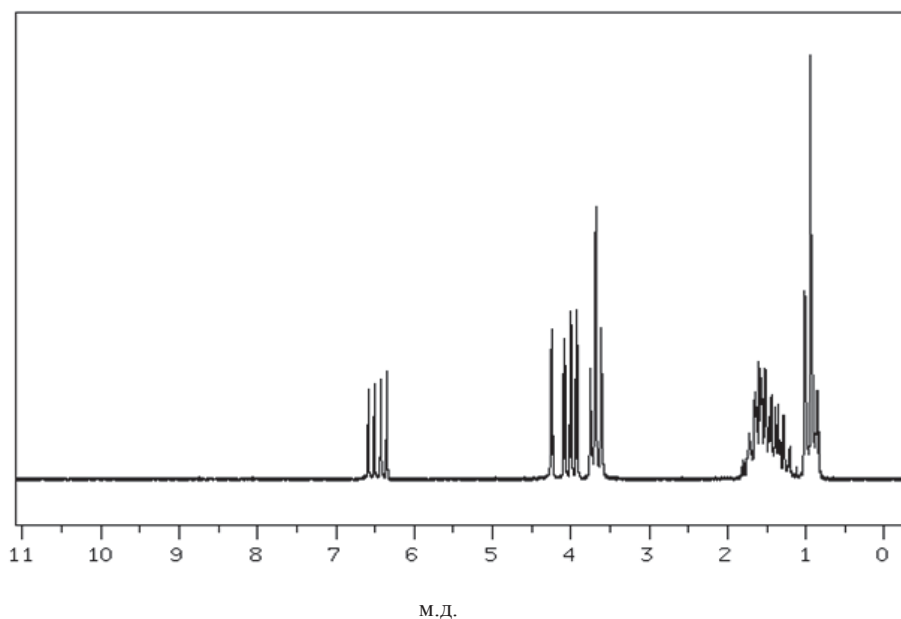


Рисунок 3 – ^1H ЯМР-спектр винилбутилового эфира

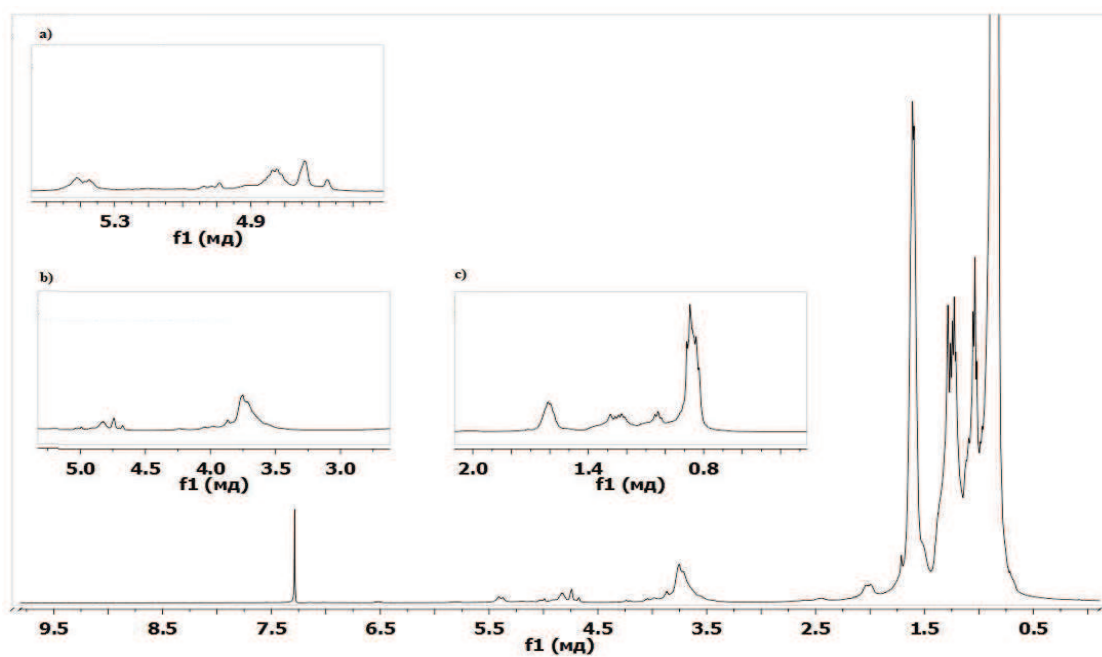
^1H ЯМР-спектр ОАПП-Н после прививки на его макромолекулу моновинилового эфира этиленгликоля (ВЭЭГ), доза облучения 1200 кГр приведен на рисунке 4. Спектр содержит сигналы с химическим сдвигом $\delta = 0.87$ м.д. протонов метильной группы, метиленовых протонов расположенных в более слабом поле (дезэкранированном) – при $\delta 1.212$; 1.227 ; 1.243 и 1.284 м.д., протон группы $-\text{CH}_2-$ расположен при $\delta 1.6102$, протон группы $-\text{CH}=\text{}$ расположены в области при $\delta 4.99$ - 4.6751 м.д. Сигнал при $\delta 3.8689$ и 3.7522 м.д. соответствует эфирной группе $-\text{OCH}_2-$. Наличие данной группы в спектре свидетельствует о прививке на макромолекулу ОАПП-Н моновинилового эфира этиленгликоля. Наличие сигнала с химическим сдвигом при $\delta 2.107$ м.д., который отнесен к протону спиртовой группе $-\text{OH}$ (рисунок 5), также подтверждает прививку ВЭЭГ на атактический полипропилен.

^1H ЯМР-спектра моновинилового эфира этиленгликоля содержит сигнал с химическим сдвигом $\delta 6.497$ м.д. отнесенный к протону группы $-\text{OCH}=\text{}$. Сигналы с химическими сдвигами $\delta 4.230$ – 4.044 м.д. отнесены к протонам группы $=\text{CH}_2$, $\delta 3.814$ м.д. отнесен к протону группы $-\text{CH}_2$, $\delta 2.386$ м.д. отнесен к протону группы $-\text{OH}$.

Аналогично интерпретированы ^1H ЯМР-спектры для доз облучения 200, 400 и 600 кГр.

Заключение

Таким образом, методом ^1H ЯМР-спектроскопии установлена структура привитых сополимеров синтезированных радиационной прививкой на полимерную матрицу окисленного атактического полипропилена простых виниловых эфиров.



а) фрагмент части ^1H ЯМР-спектра для группы $-\text{H}-\text{C}=\text{C}-$; б) фрагмент части ^1H ЯМР-спектра для группы $-\text{OCH}_2$ простой эфирной группы; в) фрагмент части ^1H ЯМР-спектра для групп: $-\text{OH}$; $-\text{CH}$; CH_2 и CH_3

Рисунок 4 – ^1H ЯМР-спектр сополимера ОАПП-Н+ВЭЭГ/1200, доза облучения 1200 кГр, (ToI-d_8)

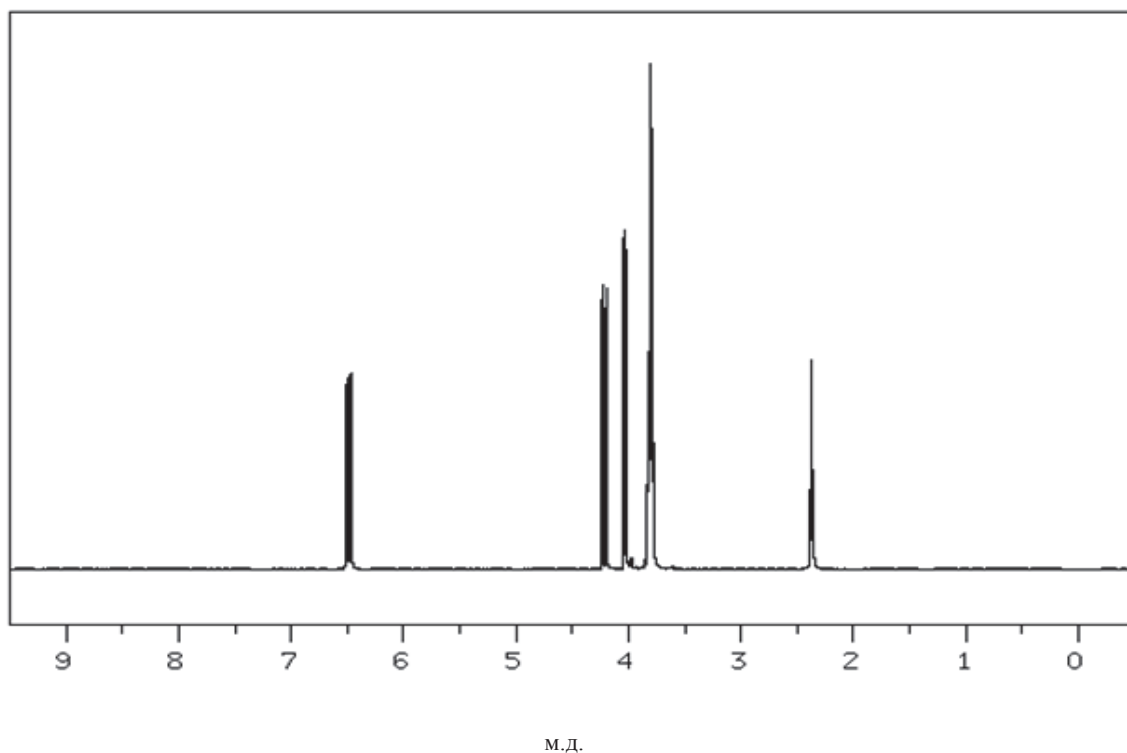


Рисунок 5 – ^1H ЯМР-спектр моновинилового эфира этиленгликоля (ВЭЭГ)

Литература

- 1 Кабанов В.Я., Фельдман В.И., Ершов Б.Г., Поликарпов А.И., Кирюхин, Д.П., Анель П.Ю. Радиационная химия полимеров // Химия высоких энергий. – 2009. – Т. 43, №1. – С.5-21.
- 2 Патент РФ 2274646 «Радиационный способ получения олефиновых привитых сополимеров с низкомолекулярными боковыми цепями».
- 3 Патент США 5212246 “Olefin polymer films”.
- 4 Кенбеилова С. Ж., Бойко Г.И., Любченко Н. П., Шайхутдинов Е.М., Каганович Е.В., Исмаилова Г.Г. Новые композиционные органические вяжущие для дорожных покрытий // Доклады девярых международных научных Надировских чтений «Научно-техническое развитие нефтегазового комплекса». – Алматы. – 2011. – С. 328-334.
- 5 Нифантьев И.Э., Ивченко П.В. Практический курс спектроскопии ядерного магнитного резонанса. – М.: МГУ имени М.В. Ломоносова, 2006. – 200 с.
- 6 Гюнтер Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР. – М.: Мир, 1984. – 478 с.
- 7 К.-J. Liu. NMR studies of polymer solutions. II. Polyethylene // Journal of Polymer Science. Part A-2: Polymer Physics. – 1967. – Vol. 5, № 6. – P. 1209–1219.
- 8 К.-J. Liu. NMR studies of polymer solutions. III. Conformational transition study of oligomeric polyethylene in mixed solvents // Journal of Polymer Science. Part A-2: Polymer Physics. – 1968. – Vol. 6, № 5. – P. 947–952.
- 9 К.-J. Liu, R. Ullman. On the possibility of chain folding in solutions of normal paraffins and polyethylene // Journal of Polymer Science. Part A-2: Polymer Physics. – 1968. – Vol. 6, № 3. – P. 451–456.
- 10 Spectral Database for Organic Compounds [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://sdb.srdb.aist.go.jp>.

References

- 1 Kabanov. V.Y., Feldman V.I., Ershov B.G., Polikarpov A.I., Kiryuhin D.P., Anel P.Y Radiation chemistry of polymers [Radiatsionnaya khimiya polimerov]. Khimiya vysokikh energy – High Energy Chemistry, 2009, 43(1). P.5-21.
- 2 RF Patent 2274646 “Radiation method for producing olefin graft polymers with low molecular side chains” [Radiatsionnyy sposob polucheniya olefinovykh privitykh sopolimerov s nizkomolekulyarnymi bokovymi tsepyami].
- 3 U.S. Patent No.5212246 “Olefin polymer films”.
- 4 Kenbeilova S. J., Boiko G.I., Lubchenco N.P., Shaikhutdinov E.M., Kaganovich E., Ismailov G. New composite organic binders for road surfaces [Novye kompositsionnye organicheskie vyazhushchie dlya dorozhnykh pokrytiy]. Proceedings of the Ninth International scientific Nadirov readings “Scientific and technical development of the oil and gas industry” [Doklady devyatykh mezdunarodnykh nauchnykh Nadirovskikh chteniy “Nauchno-technicheskoye razvitiye neftegazovogo kompleksa] Almaty, 2011. P. 328-334.
- 5 Nifantiev I.E., P.V. Ivchenko Practical course of nuclear magnetic resonance spectroscopy [Prakticheskiy kurs spektroskopii yadernogo magnitnogo rezonansa]. Moscow: Moscow State University, 2006. 200 p.
- 6 Gunther H. Introduction to the course of NMR spectroscopy [Vvedenie v kurs spektroskopii YAMR]. Moscow: Mir, 1984. 478 p.
- 7 К.-J. Liu, J. NMR studies of polymer solutions. II. Polyethylene. Journal of Polymer Science. Part A-2: Polymer Physics, 1967, 5(6). P. 1209–1219.
- 8 К.-J. Liu, J. NMR studies of polymer solutions. III. Conformational transition study of oligomeric polyethylene in mixed solvents. Journal of Polymer Science. Part A-2: Polymer Physics, 1968, 6 (5). P. 947–952.
- 9 К.-J. Liu, R. Ullman. On the possibility of chain folding in solutions of normal paraffins and polyethylene. Journal of Polymer Science. Part A-2: Polymer Physics, 1968, 6(3). P. 451–456.
- 10 Spectral Database for Organic Compounds. – Available at: <http://sdb.srdb.aist.go.jp>.