

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ  
1972

Том (A) XIV

№ 12

УДК 541.64:543.422.23

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИЭФИРОВ МЕТОДОМ  
ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Я. Г. Урман, Т. С. Храмова, Г. М. Авдеева, Л. Н. Седов,  
И. Я. Слоним

В настоящее время значительное внимание уделяется исследованиям структуры и свойств ненасыщенных полиэфиров, широко применяемых в качестве связующих для армированных пластиков при изготовлении лаков, клеев и других материалов [1, 2]. В то же время метод ЯМР, являющийся сейчас одним из основных методов исследования строения полимеров, используется в этих работах совершенно недостаточно. Нам известно лишь несколько работ [3—7], в которых методом ЯМР высокого разрешения идентифицировались компоненты ненасыщенных полиэфиров, определялся состав ряда сополиэфиров и изучалась *цис-транс*-изомеризация ненасыщенных дикарбоновых кислот (малеиновой, цитраконовой и др.) и их полиэфиров.

Цель данной работы — выяснение возможности применения метода ЯМР высокого разрешения для исследования особенностей синтеза, состава и строения цепи ненасыщенных полиэфиров.

Экспериментальная часть

Объектами исследования были полизфир фумаровой кислоты (ФК) и этиленгликоль (ЭГ), сополизфир ФК и себациновой кислоты (СК) в соотношении 1:1 и 1:4 и ЭГ и сополизфир ФК и адипиновой кислоты (АК) в соотношении 1:1 и ЭГ. Сополизфир получали двухстадийным синтезом, при котором на первой стадии в реакцию вводятся модифицирующая насыщенная кислота и ЭГ (в расчете на обе стадии реакции), а на второй стадии — ненасыщенная кислота. Реакцию вели при 200° в расплаве реагентов в атмосфере инертного газа. По ходу реакции отбирали пробы, для которых определяли кислотное и гидроксильное числа. Молекулярный вес синтезированных полиэфиров в конечных пробах составлял от 1000 до 3000.

Спектры ЯМР высокого разрешения 15—20%-ных растворов полиэфиров снимали на спектрометре ЦЛА [8] на частоте 60  $M\gamma$  при температурах 50—60° или комнатной. В качестве растворителей использовали диоксан, ацетон, диметилсульфоксид и нитробензол; внутренним стандартом служил гексаметилдисилоксан (ГМДС). Положение линий в спектрах выражали в  $\delta$ -шкале.

Результаты и их обсуждение

Спектр ЯМР сополизфира АК-ФК-ЭГ показан на рис. 1. Сигнал при 0,06  $\delta$  принадлежит протонам стандарта ГМДС; сигналы при 1,7 и 2,3  $\delta$  — протонам «внутренних» метиленовых групп АК и метиленовых групп АК, соседних с карбонильной группой соответственно; метиленовые протоны

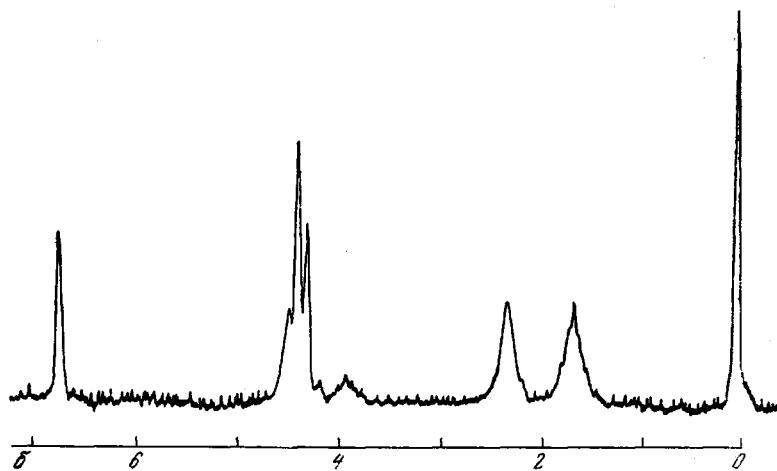


Рис. 1. Спектр ЯМР раствора сополиэфира фумаровой и адипиновой кислот с ЭГ в нитробензоле при 50°

ЭГ дают три сигнала в области 4,4 δ и олефиновые протоны ФК — сигнал при 6,8 δ (сигнал протонов растворителя — нитробензола, расположенный в слабом поле в области 7,2—8,3 δ, на рисунке не показан).

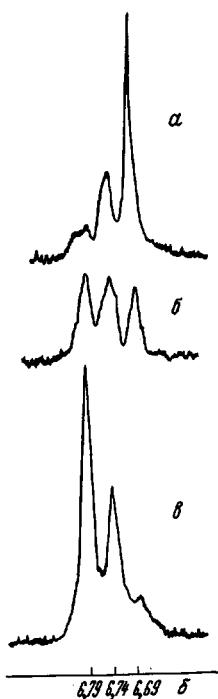
Анализ спектров ЯМР сополиэфиров позволяет получить разнообразную и важную информацию об исследуемой системе. Во-первых, по отношению площадей сигналов протонов АК и ФК легко определяется их соотношение в реакционной смеси. Во-вторых, три сигнала протонов ЭГ можно, основываясь на результатах работ [9, 10], приписать трем возможным типам последовательностей в цепи сополиэфира: АК — ЭГ — АК —, АК — ЭГ — ФК — и ФК — ЭГ — ФК —. В работах [9, 10] были выведены формулы, позволяющие по площадям трех пиков ЭГ рассчитать средние длины блоков в цепи сополиэфиров (для случая длинных цепей). Видоизменив эти формулы для случая коротких цепей, когда уже нельзя пренебречь вкладом концевых групп, можно, по-видимому, рассчитать состав сополиэфира АК(СК) — ФК — ЭГ и средние длины блоков АК(СК) и ФК. Этот вопрос будет рассмотрен в специальном сообщении.

В-третьих, при съемке спектров ЯМР сополиэфиров СК — ФК — ЭГ и АК — ФК — ЭГ в ряде растворителей на медленной развертке мы обнаружили, что сигнал олефиновых протонов ФК состоит не из одной линии, как это наблюдали ранее [5], а из трех, и соотношение интенсивностей этих линий изменяется по ходу процесса синтеза (рис. 2). В первых пробах наблюдается интенсивный пик при 6,69 δ и небольшой пик в более слабом поле при 6,74 δ. В дальнейшем в ходе процесса пик при 6,69 δ уменьшается, пик при 6,74 δ возрастает, и, наконец, появляется и растет третий пик при 6,79 δ. Если мы обозначим пики при 6,69; 6,74 и 6,79 δ соответственно I, II и III, а их площади —  $S_1$ ,  $S_2$  и  $S_3$ , то изменение относительных площадей всех трех пиков в ходе процесса выражается соответствующими кривыми на рис. 3.

Представлялось весьма интересным выяснить причину расщепления сигналов протонов ФК и его связь с особенностями кинетики и механизма синтеза ненасыщенных полиэфиров.

При обсуждении причины появления сложного сигнала протонов ФК в спектрах полиэфиров следует сразу исключить возможность объяснения этого явления изомеризацией фумаровой кислоты в малеиновую, так как, во-первых, такой процесс не происходит в обычных условиях полимеризации и, во-вторых, сигнал протонов малеиновой кислоты находится в значительно более сильном поле в области 6,2—6,3 δ. Как видно из рис. 1,

Рис. 2. Сигнал олефиновых протонов фумаровой кислоты в спектрах ЯМР растворов сополиэфиров фумаровой и адипиновой кислот (1 : 1) с этиленгликолем в диоксане, полученных двухстадийным синтезом. Время отбора проб: через 1 час после загрузки ФК (а); 2 (б) и 4 часа (в)



сигналы в этой области спектра отсутствуют. Основываясь на кинетике изменения относительной интенсивности трех пиков ФК, логично предположить, что эти пики принадлежат соответственно: пик при 6,69 δ — олефиновым протонам свободной ФК HOOC—CH=CH—COOH (I); пик при 6,74 δ — олефиновым протонам ФК на концах цепи полимера (в форме кислых эфиров) ~RQOC—CH=CH—COOH (II) и пик при 6,79 δ — протонам ФК в цепи полимера (в форме полных эфиров) ~ROOC—CH=CH—COOR ~ (III).

Для доказательства правильности предложенной интерпретации сигнала олефиновых протонов ФК мы провели следующие эксперименты и расчеты.

Во-первых, необходимо было убедиться, что расщепление сигнала ФК на три пика вызвано различием химических сдвигов протонов свободной, «концевой» и «срединной» ФК (т. е. I, II и III), а не спин-спиновыми взаимодействиями. С этой целью мы сняли спектры ЯМР сополиэфира СК — ФК — ЭГ и гомополиэфира ФК — ЭГ на частоте 100 МГц (на спектрометре JNM-4H-100\*). Расстояние между пиками I и II и III, составлявшее 3 гц в спектрах, снятых на частоте 60 МГц, возросло до 5 гц при съемке спектров на частоте 100 МГц. Это доказывает, что именно разница химических сдвигов I, II и III является причиной расщепления сигнала ФК.

Во-вторых, мы показали, что добавление к раствору гомополиэфира ФК — ЭГ в диметилсульфоксиде свободной ФК приводит к росту пика I при 6,69 δ, который мы и относили протонам свободной ФК.

В-третьих, если наша интерпретация правильна, то сумма площадей сигналов ( $S_1 + \frac{1}{2}S_{11}$ ) должна быть пропорциональна количеству COOH-групп в реакционной смеси и, следовательно, кислотному числу (КЧ в мг KOH/g). Действительно, как показывает эксперимент (рис. 4), наблюдается линейная зависимость между  $(S_1 + \frac{1}{2}S_{11}) / S$  и КЧ. Можно показать, что тангенс угла наклона этих прямых определяется выражением

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{M_{av}}{2 \cdot 56 \cdot 100}, \quad (1)$$

где  $M_{av}$  — молекулярный вес звена полимера, 56 100 — количество мг KOH, идущего на титрование 1 г-экв COOH-групп.

Если для гомополиэфира понятие  $M_{av}$  не требует пояснений, то для сополиэфиров, полученных двухстадийным синтезом, необходимо заметить следующее. На первой стадии синтеза в данном случае образуется, так называемая, «заготовка», представляющая собой олигоэфир насыщенной дикарбоновой кислоты (СК или АК) и ЭГ с концевыми гидроксильными группами, т. е. «диол» с удлиненной цепью. Например, для сополиэфира СК — ФК — ЭГ (СК : ФК = 1 : 1) это будет ЭГ — СК — ЭГ. Этот «диол»

\* Пользуемся случаем выразить признательность Ю. Н. Шейнкеру за предоставленную возможность провести съемку спектров на частоте 100 МГц.

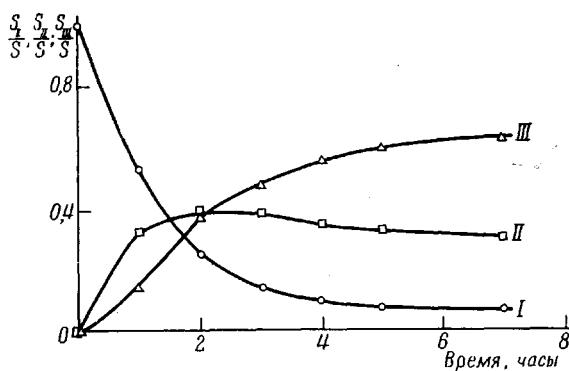


Рис. 3. Изменение относительной площади трех пиков ФК в ходе синтеза

тально измеренные значения  $\operatorname{tg} \alpha$  при различных  $M_{\text{зв}}$  приведены в таблице.

Согласие рассчитанных и экспериментальных значений  $\operatorname{tg} \alpha$  вполне удовлетворительное.

Таким образом, совокупность приведенных экспериментальных и расчетных данных позволяет нам утверждать, что предложенное отнесение сигналов ФК соответствует действительности.

Нужно отметить, что олефиновые протоны ФК в структурах I и III эквивалентны и образуют систему  $A_2$ , спектр которой представляет собой одиночную линию. В структуре II протоны ФК неэквивалентны и образуют систему AB, спектр которой в общем случае состоит из четырех пиков.

Если принять для исследуемой системы разность химических сдвигов ядер A и B  $\nu_{AB} \leq 6 \text{ Гц}$  (по спектру на рис. 2) и константу спин-спинового взаимодействия  $J_{AB} \approx 17 \text{ Гц}$  (по литературным данным), то расчет показывает, что расстояние между двумя центральными пиками квартета будет составлять около 1 Гц, расстояние между внешними пиками  $\sim 35 \text{ Гц}$  и отношение интенсивностей внутренних и внешних пиков квартета  $I_{\text{внутр}} / I_{\text{внешн}} \geq 35 : 1$ . Таким образом, в данной системе AB с очень сильной связью внешние линии квартета должны потонуть в шумах, а внутренние — слиться в один довольно узкий пик, что и наблюдалось в записанных спектрах (рис. 2). Площадь этого пика можно с точностью 2—3% считать пропорциональной содержанию структур типа II в реакционной смеси.

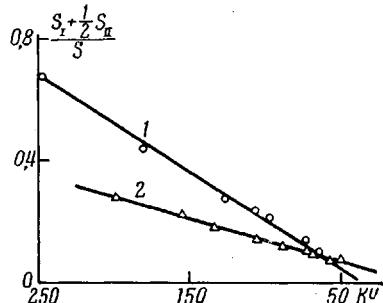


Рис. 4. Зависимость суммы площадей пиков  $(S_1 + \frac{1}{2}S_{II}) / S$  от кислотного числа для сополиэфира фумаровой и адипиновой кислот (1:1) и этиленгликоля (1) и полистиленгликольфумата (2)

Наблюдавшееся нами изменение в ходе синтеза относительных площадей трех пиков ФК (рис. 3) соответствует, следовательно, изменению относительной концентрации в реакционной системе свободной ФК, концевой ФК (т. е. кислых эфиров ФК) и срединной ФК (т. е. полных эфиров ФК). Таким образом открывается возможность изучения с помощью спектроскопии ЯМР кинетики накопления и расходования исходных, промежуточных (без их выделения) и конечных продуктов реакции синтеза ненасыщенных полиэфиров.

на второй стадии синтеза реагирует с ФК с образованием сополиэфира, в качестве звена которого следует рассматривать фрагмент — ЭГ — СК — ЭГ — ФК —. Поэтому у сополиэфира СК — ФК — ЭГ, согласно (1),  $\operatorname{tg} \alpha$  должен быть в  $\sim 2,5$  раза больше, чем у гомополиэфира ФК — ЭГ, что подтверждается экспериментальными данными (рис. 4).

Рассчитанные по уравнению (1) и экспериментальные измеренные значения  $\operatorname{tg} \alpha$  при различных  $M_{\text{зв}}$  приведены в таблице.

Значения  $\operatorname{tg} \alpha$  при различных  $M_{\text{зв}}$

Исследуемая система	$M_{\text{зв}}$	$\operatorname{tg} \alpha \cdot 10^3$	
		расчетный	экспериментальный
Гомополиэфир ФК — ЭГ	142	1,3	1,4 1,4
Сополиэфир СК — ФК — ЭГ (СК : ФК = 1 : 1)	370	3,3	3,6 3,6
Сополиэфир АК — ФК — ЭГ (АК : ФК = 1 : 1)	314	2,8	3,1
Сополиэфир СК — ФК — ЭГ (СК : ФК = 4 : 1)	1054	9,4	9,0 9,5

Кинетическая кривая промежуточного продукта реакции — кислых эфиров ФК — имеет вид кривой с максимумом (рис. 3), характерным для системы, в которой протекают последовательные реакции



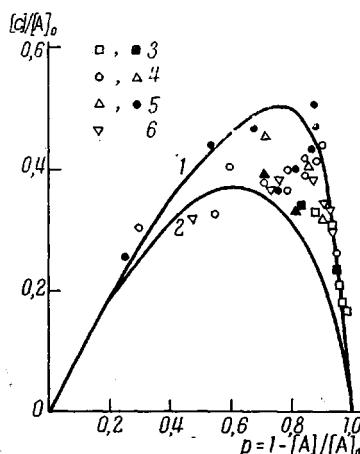
где  $A = I$ ,  $C = II$ ,  $D = III$ ,  $B = \sim R - OH$ ,  $k_1$  и  $k_2$  — константы скорости реакций.

Известно [11], что мономеры алифатического ряда имеют практически одинаковую реакционную способность реакционных центров, т. е.  $k_1 = k_2$ . В то же время у мономеров ароматического ряда реакция первого центра обычно приводит к понижению реакционной способности второго центра и  $k_1 > k_2$ .

Интересно на основе имеющихся данных оценить относительную активность двух реакционных центров и установить соотношение между  $k_1$  и  $k_2$  для ненасыщенной дикарбоновой кислоты — ФК.

Система из двух последовательных реакций второго порядка, записанных выше, рассмотрена в [12]. Решение дифференциальных уравнений

Рис. 5: Зависимость относительной концентрации промежуточного продукта — кислых эфиров фумаровой кислоты — от степени завершенности реакции. Кривые — теоретически рассчитанные зависимости для  $k = 0,5$  (1) и  $1$  (2). Экспериментальные точки — полистиленгликольфумарат (3); сополиэфир СК — ФК — ЭГ (СК : ФК = 1 : 4) (4); сополиэфир СК — ФК — ЭГ (СК : ФК = 4 : 1) (5) и сополиэфир АК — ФК — ЭГ (АК : ФК = 1 : 1) (6)



приводит к выражению для относительной концентрации промежуточного продукта в реакционной системе, которое можно записать в виде

$$\frac{[C]}{[A]_0} = \frac{[A]}{[A]_0(k-1)} \left[ 1 - \left( \frac{[A]}{[A]_0} \right)^{k-1} \right] \quad \text{при } k \neq 1 \quad (2)$$

$$\frac{[C]}{[A]_0} = \frac{[A]}{[A]_0} \ln \left( \frac{[A]}{[A]_0} \right)^{-1} \quad \text{при } k = 1, \quad (3)$$

где  $[A]_0$  — концентрация исходного продукта (свободной ФК) в начальный момент реакции;  $k = k_2 / k_1$ .

Рассчитанные по выражениям (2) для  $k = 0,5$  и (3) кривые зависимости  $[C] / [A]_0$  от степени завершенности реакции  $\rho = 1 - ([A] / [A]_0)$  представлены на рис. 5. Там же нанесены экспериментальные точки для гомополиэфира ФК — ЭГ и сополиэфиров АК — ФК — ЭГ и СК — ФК — ЭГ

$$\left( \frac{[C]}{[A]_0} = \frac{S_{II}}{S} \text{ и } \frac{[A]}{[A]_0} = \frac{S_I}{S} \right).$$

Видно, что большинство экспериментальных точек ложится ближе к кривой с  $k = 0,5$ , т. е. константа скорости реакции первой COOH-группы ФК превышает константу скорости реакции второй группы. Таким образом, по соотношению констант  $k_1$  и  $k_2$  ненасыщенная дикарбоновая кислота (ФК) занимает промежуточное положение между бифункциональными ароматическими и насыщенными алифатическими мономерами.

#### Выходы

1. Обнаружено, что сигнал олефиновых протонов фумаровой кислоты в спектрах ЯМР полиэтиленгликольфумарата и сополиэфиров фумаровой и себациновой (или адипиновой) кислот с этиленгликolem состоит из трех пиков, отношение интенсивностей которых изменяется в ходе синтеза полиэфиров.

2. Доказано, что эти три пика принадлежат протонам свободной фумаровой кислоты, протонам фумаровой кислоты на концах цепей полиэфира (в форме кислых эфиров) и протонам фумаровой кислоты в цепи полиэфира (в форме полных эфиров).

3. Установлено, что константа скорости реакции первой COOH-группы фумаровой кислоты больше, чем константа скорости реакции второй группы.

Научно-исследовательский институт  
пластических масс

Поступила в редакцию  
23 III 1971

#### ЛИТЕРАТУРА

1. П. З. Ли, З. В. Михайлова, Л. Н. Седов, Пласт. массы, 1967, № 11, 40.
2. Г. В. Бениг, Ненасыщенные полиэфиры, изд-во «Химия», 1968.
3. D. F. Percival, M. P. Stevens, Analyt. Chem., 36, 1574, 1964.
4. M. A. Zalmanski, Ind. chim. Belge, 55, 255, 1968.
5. L. G. Curtiss, D. L. Edwards, R. M. Simons, R. J. Trent, P. T. Brammer, Industr. and Engng Chem., Product. Res. Development, 3, 218, 1964.
6. L. C. Afremow, J. Paint Technol., 40, 503, 1968.
7. W. Brügel, K. Demmler, J. Polymer Sci., C22, 1117, 1969.
8. А. Н. Любимов, И. З. Белицкий, И. Я. Слоним, А. Ф. Вареник, В. И. Федоров, Заводск. лаб., 32, 1163, 1966.
9. Т. С. Храмова, Я. Г. Урман, О. А. Мочалова, Ф. М. Медведева, И. Я. Слоним, Высокомолек. соед., A10, 894, 1968.
10. R. Yamadera, M. Mignano, J. Polymer Sci., 5, A-1, 2259, 1967.
11. Л. Б. Соколов, Поликонденсационный метод синтеза полимеров, изд-во «Химия», 1966.
12. С. Бенсон, Основы химической кинетики, изд-во «Мир», 1964.

#### STUDY OF UNSATURATED POLYESTERS BY MEANS OF NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE

Ya. G. Urman, T. S. Khramova, G. M. Avdeeva, L. N. Sedov,  
I. Ya. Slonim

#### Summary

The structure and peculiarities of the synthesis of unsaturated polyesters based on fumaric (FA) and sebacic (or adipic) acids and ethylene glycol have been studied by means of high-resolution NMR. By analysis of the signal of olefinic protons of FA the relative content of free FA in the system is measured as well as that of FA in the form of ester acids on the ends of a polyester chain and of FA in the form of esters along the chain. This permits to estimate the relative activities of both reaction centers of FA.