

УДК 541.64:543.422

ИССЛЕДОВАНИЕ С ПОМОЩЬЮ ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ УГЛЕРОДА-13 РАЗЛИЧНЫХ МЕТОДОВ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬМАЛЕИНАТФУМАРАТА КАНИФОЛЬЮ *Булат А.Х., Слоним И.Я., Урман Я.Г., Цветкова О.С., Михайлова З.В.*

Методом ЯМР-спектроскопии углерода-13 исследованы реакционные смеси, образующиеся при различных методах модификации полиэтиленгликольмалеинатфумарата канифолью. Проведен сравнительный анализ эффективности этих методов синтеза. Показано, что при добавлении канифоли к заранее синтезированному олигоэфиру время, необходимое для полного введения в полизэфирную цепь модифицирующего компонента, меньше, чем при одновременной загрузке всех компонентов, а вероятность образования спиральных структур больше.

Для получения ненасыщенных полизэфиров (НПЭ) с повышенной водостойкостью и кислотостойкостью было предложено модифицировать цепь этих полизэфиров канифолью [1]. Этот путь получения химически стойких НПЭ очень перспективен, так как канифоль дешева и относительно доступна.

В настоящее время для синтеза НПЭ, модифицированных канифолью, используют метод, когда на определенной стадии процесса поликонденсации к олигоэфиру добавляют модифицирующую компоненту (канифоль), либо метод, когда к смеси мономеров добавляют аддукт канифоли с малиновым ангидрилом (МА) или фумаровой кислотой (ФК).

В процессе синтеза НПЭ, модифицированных канифолью, образуются продукты, характеристики которых (вязкость, совместимость с мономером, теплостойкость) нестабильны; в ряде случаев наблюдается желатинизация смол. Это может быть обусловлено как нестабильностью состава канифоли, являющейся природным сырьем, так и сложностью самого процесса синтеза, в ходе которого протекают реакции поликонденсации, этерификации кислотных групп канифоли, *цис-транс*-изомеризации, реакции Дильса — Альдера.

Цель настоящей работы — изучение и разработка способов контроля реакций, протекающих при получении НПЭ, модифицированных канифолью, и выбор наиболее эффективного метода синтеза. Для решения этих задач использована ЯМР-спектроскопия углерода-13.

Исследовали реакционные смеси, полученные при синтезе ненасыщенного полизэфира марки ПН-10 (на основе этиленгликоля (ЭГ), МА и канифоли) по методам А, Б и В.

Метод А заключался в том, что сначала проводили при 175–185° реакцию поликонденсации ЭГ с МА (мольное отношение 1,1 : 1,0), а к тому времени, когда кислотное число достигало 65–70, к образовавшемуся олигоэфиру (со степенью изомеризации $i=65$ и 100%) добавляли 0,3 моля канифоли и прогревали смесь в присутствии катализатора до тех пор, пока кислотное число не достигало 80–90 мг КОН/г.

Метод Б заключался в том, что смесь ЭГ (1,1 моля), МА (0,7 моля) и аддукта канифоли с ФК (0,3 моля) прогревали при 180–190° в течение 6–8 ч, пока кислотное число не становилось равным 80–90 мг КОН/г.

Метод В отличался от метода Б только тем, что использовали аддукт канифоли и МА.

Аддукты получали путем прогревания эквимольных смесей канифоль — ФК и канифоль — МА при 170–180° в присутствии катализатора в течение 1 ч.

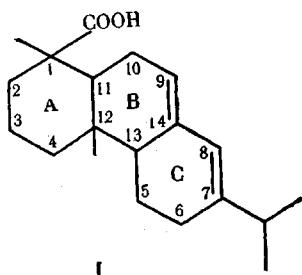
Спектры ЯМР ^{13}C (22,63 МГц) регистрировали на спектрометре WH-90 фирмы

«Брукер» методом фурье-преобразования с применением широкополосной развязки спин-спинового взаимодействия с протонами. Растворителем служил ацетон; внутренним эталоном — гексаметилдисилоксан (хим. сдвиг которого принят нами равным 2.4 м.д.).

При всех расчетах сравнивали площади сигналов только однотипных карбонильных атомов углерода, что практически исключает ошибки, обусловленные различием времен релаксации и ядерным эффектом Оверхаузера [2].

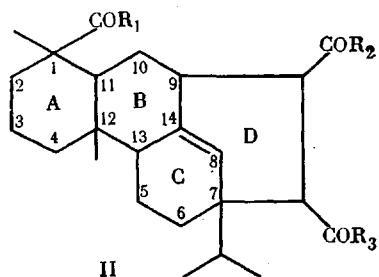
Вязкость растворов ненасыщенных полиэфиров в стироле определяли с помощью вискозиметра Хепплера; стабильность смол при хранении оценивали по времени начала гелеобразования; совместимость со стиролом определяли по максимальному количеству стирола, которое можно добавить, не вызывая расслоения системы НПЭ — стирол; количество экстрагируемых из отверженных полиэфирных смол определяли в аппарате Сокслета горячим ацетоном в течение 12 ч; теплостойкость по Вика рассчитывали по ГОСТу 15065-69.

Известно [3], что большую часть канифоли (80—85%) составляют смоляные кислоты (СМК), главным образом, абиетиновая (I) и изомерная ей пальюстровая кислота с двойными связями $C_7=C_8$, $C_{13}=C_{14}$.



Таким образом, имеются два реакционных центра — карбоксильная группа C_1-COOH , а также сопряженные двойные связи $C_7=C_8$ и $C_{13}=C_{14}$ (или $C_{15}=C_{14}$).

Эти двойные связи по реакции Дильса — Альдера [4] могут образовывать аддукты с такими диенофилами, как МА, малеиновая кислота (МК), ФК и остатки МК и ФК в цепи олигоэфира, т. е. с соединениями, кратная связь которых активирована соседними электрофильными карбонильными группами



где R_1 , R_2 , $R_3=OH$, $\sim OCH_2CH_2O\sim$.

В аддукте II сохраняется *цис*- или *транс*-конфигурация заместителей COR_2 и COR_3 (*цис*- или *транс*-аддукт) у образовавшегося шестичленного цикла D [5].

Таким образом, можно заключить, что при синтезе полиэфира по методу А содержащиеся в канифоли СМК могут вступать как в реакцию этирификации с ЭГ и концевыми этиленгликольными звеньями образовавшегося олигоэтиленфумаратмалеината (по C_1-COOH группе), так и в реакцию Дильса — Альдера с остатками МК и ФК в цепи олигоэфира.

При синтезе полиэфира по методу Б и В *транс*- или *цис*-аддукты II ($R_1=R_2=R_3=OH$) могут вступать в реакцию этирификации с ЭГ и концевыми этиленгликольными звеньями образующегося олигоэтиленфумаратмалеината (ОЭФМ) как по $COOH$ -группе кольца A (C_1-COOH), так и по $COOH$ -группам кольца D ($C_{15}-COOH$ и $C_{16}-COOH$) [3].

Для выяснения вопроса о том, какие из перечисленных выше реакций и в какой степени обеспечивают введение в олигоэфирную цепь модифицирующей компоненты, была использована ЯМР-спектроскопия углерода-13.

Сняты спектры ЯМР ^{13}C ряда исходных соединений, модельных реакционных смесей и реакционных смесей, полученных при синтезе ненасыщенного полизэфира марки ПН-10 по методам А, Б и В.

Результаты отнесения сигналов в спектрах даны в табл. 1.

В спектре канифоли (рис. 1, а) наблюдаются два пика *b* и *c*, отвечающие кислотным карбонилам группы $\text{C}_1\text{-COOH}$ соответственно пальюстровой и абиетиновой кислот.

В спектре модельной реакционной смеси ЭГ — канифоль (мольное соотношение 1:1), прогретой при 190° в течение 70 ч (рис. 1, б), появляется сигнал сложноэфирных карбонилов $\text{C}_1\text{-COOCH}_2\text{CH}_2\text{O} \sim$ (*d*), а сигналы кислотных карбонилов СМК (*b* и *c*) практически не видны («тонут» в шумах). Это свидетельствует о том, что этерификация $\text{C}_1\text{-COOH}$ группы кольца А в СМК в этих условиях протекает в значительной степени.

Спектр ЯМР ^{13}C *транс*-аддукта приведен на рис. 2, а, а *цик*-аддукта — на рис. 2, б. В обоих спектрах исчезают сигналы кислотных карбонилов СМК (*b* и *c*) и появляется сигнал кислотных карбонилов группы $\text{C}_1\text{-COOH}$ в *цик*- и *транс*-аддуктах типа II (*a*). Это показывает, что в ходе реакции Дильса — Альдера обе СМК практически полностью прореагировали с диенофилами — ФК и МА. Кроме того, в спектрах на рис. 2 наблюдается сигнал магнитно-неэквивалентных кислотных карбонилов кольца ($\text{C}_{15}\text{-COOH}$ и $\text{C}_{16}\text{-COOH}$); в спектре *транс*-аддуктов (рис. 2, а) этот сигнал (*e*) расщеплен на четыре пика, а в спектре *цик*-аддуктов (рис. 2, б) этот сигнал (*k*) расщеплен на два пика.

В спектре ЯМР ^{13}C модельной реакционной смеси ЭГ — *транс*-аддукт, прогретой 1,5 ч при 150° (рис. 3), наблюдаются три сигнала — *a*, *e* и *f*. Отнесение (табл. 1) выполнено с помощью спектра *транс*-аддукта (рис. 2, а) и путем сравнительного анализа спектров смесей ЭГ — *транс*-аддукт,

Таблица 1

Отнесение сигналов карбонильных углеродных атомов в спектрах ЯМР ^{13}C исходных соединений (рис. 1, а и 2), модельных реакционных систем (рис. 1, б и 3) и реакционных смесей, полученных по методам А (рис. 4) и Б (рис. 5)

Хим. сдвиг ^{13}C , δ, м.д.	Буквенные обозначения сигналов в спектрах на рис. 1—5	Фрагмент структуры (выделен атом C_1 , дающий сигнал)
181,1 *	<i>a</i>	$\text{C}_1\text{-COOH}$ в <i>транс</i> - и <i>цик</i> -аддуктах канифоли
180,8	<i>b</i>	$\text{C}_1\text{-COOH}$ в пальюстровой кислоте
180,6	<i>c</i>	$\text{C}_1\text{-COOH}$ в абиетиновой кислоте
178,8	<i>d</i>	$\text{C}_1\text{-COOCH}_2\text{CH}_2\text{O} \sim$ в СМК и в <i>транс</i> - и <i>цик</i> -аддуктах канифоли
176,5 *	<i>e</i>	$\text{C}_{15}\text{-COOH}$ и $\text{C}_{16}\text{-COOH}$ в <i>транс</i> -аддуктах канифоли
173,4; 171,7	<i>k</i>	$\text{C}_{15}\text{-COOH}$ и $\text{C}_{16}\text{-COOH}$ в <i>цик</i> -аддуктах канифоли
174,4	<i>f</i>	$\text{C}_{15}\text{-COOCH}_2\text{CH}_2\text{O} \sim$ и $\text{C}_{16}\text{-COOCH}_2\text{CH}_2\text{O} \sim$ в <i>транс</i> -аддуктах канифоли
166,7	<i>g</i>	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{C}=\text{C} \\ \quad \\ \text{~OCH}_2\text{CH}_2\text{OOC} \quad \text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{O} \sim \\ \text{в олигоэфире} \end{array}$
165,6	<i>h</i>	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ \quad \\ \text{~OCH}_2\text{CH}_2\text{OOC} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{O} \sim \\ \text{в олигоэфире} \end{array}$

* Хим. сдвиг центра мультиплетного сигнала.

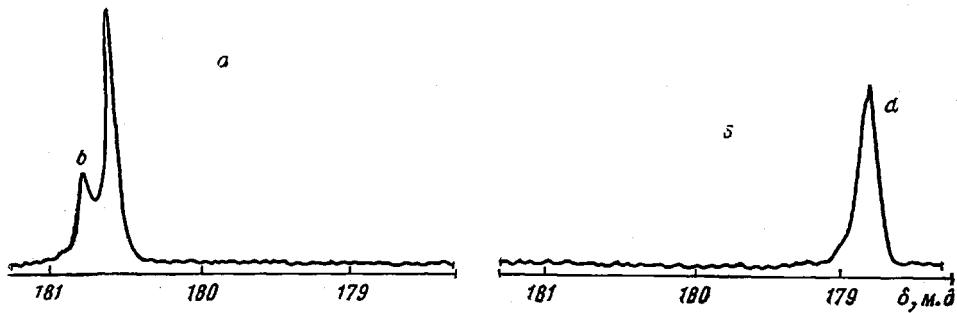


Рис. 1. Спектры ЯМР ^{13}C (область сигналов 171–178.5 м.д.) канифоли (а) и реакционной смеси этиленгликоль – канифоль, прогретой в течение 70 ч при 190° (б)

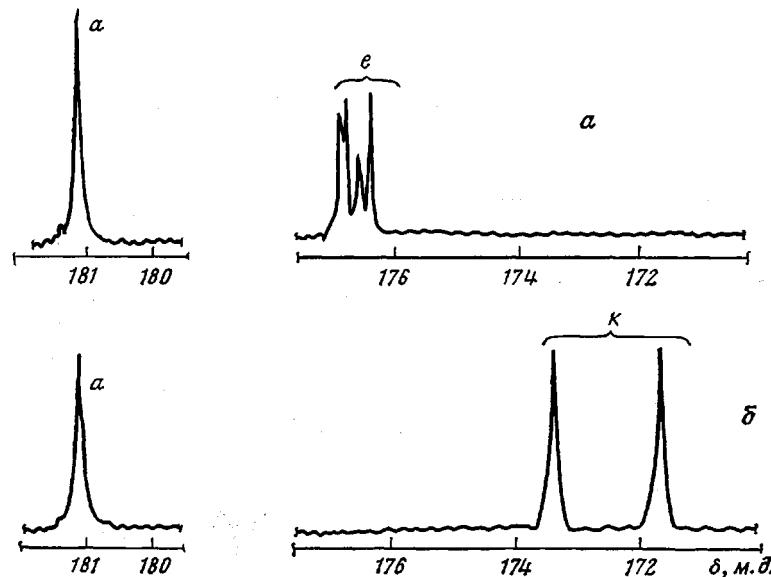


Рис. 2. Спектры ЯМР ^{13}C (область сигналов 182–171 м.д.) аддуктов канифоли с ФК (а) и МА (б)

полученных на разных стадиях процесса. Отсутствие в спектре сигнала *d* (в области 179 м.д.) и наличие в нем сигнала *f* показывает (табл. 1), что в таких мягких условиях в реакцию этерификации с ЭГ вступают только COOH-группы кольца *D*.

Реакционная смесь, полученная при синтезе ненасыщенного полизфира марки ПН-10 по методу А. На рис. 4 приведен спектр ЯМР ^{13}C реакционной смеси, полученной по методу А, когда канифоль добавляли к олигоэфиру с $i=100\%$. Этот спектр (табл. 1) оказался достаточно информативным и позволил определить следующие величины (в расчете на 100 молей ЭГ): долю свободных СМК *x*, долю СМК, вступивших в реакцию Дильса – Альдера *y* и долю СМК, вступивших в реакцию этерификации по группе C_1-COOH *z*.

$$x = M_1 S_c / \left(\sum S_{a,c,d} \right) \cdot 100 \quad (1)$$

$$y = M_1 S_a / \left(\sum S_{a,c,d} \right) \cdot 100 \quad (2)$$

$$z = M_1 S_d / \left(\sum S_{a,c,d} \right) \cdot 100, \quad (3)$$

где M_1 – мольное отношение канифоль : ЭГ.

Долю (на 100 молей ЭГ) прореагировавших по реакции Дильса – Альдера кратных связей в олигоэфире и можно определить по изменению

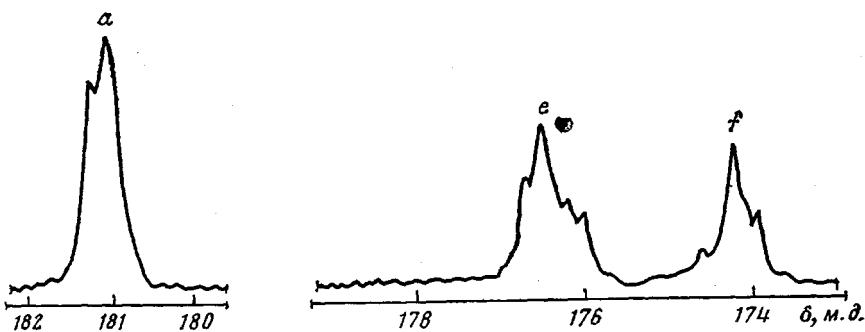


Рис. 3. Спектр ЯМР ^{13}C (область 182–173 м.д.) реакционной смеси ЭГ – аддукт канифоли и ФК (1 : 1), прогретой 1,5 ч при 150°

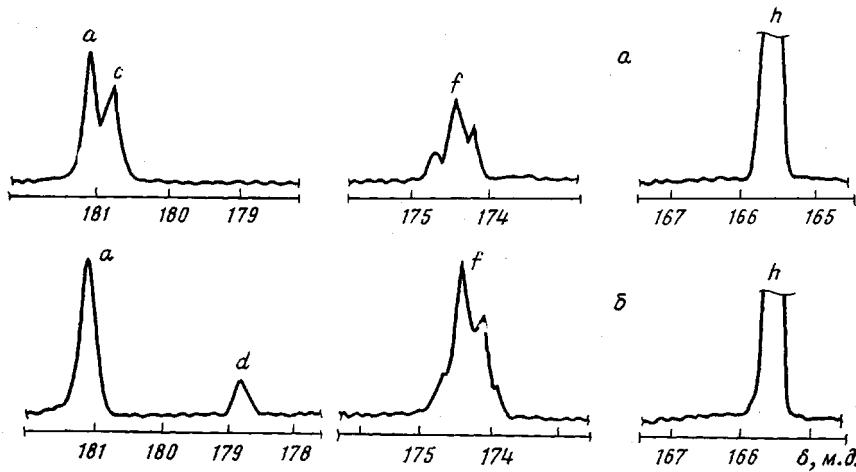


Рис. 4. Спектр ЯМР ^{13}C (область 182–165 м.д.) реакционных смесей, полученных при синтезе по методу А: смесь ОЭФМ – канифоль (1 : 0,3) прогрета при 205° в присутствии катализатора в течение 60 (а) и 150 мин (б)

относительных площадей сигналов остатка ФК и МК в спектрах ЯМР ^1H реакционных смесей до и после введения канифоли.

Анализ результатов расчета (табл. 2) показывает, что во-первых, на конечной стадии процесса вся исходная (все 30 молей) модифицирующая компонента (СМК) введена в полиэфирную цепь в результате реакции Дильса – Альдера ($y=u=30$), и, во-вторых, часть СМК ($z=5$) этерифицирована концевыми этиленгликольными звеньями олигоэфира. Следовательно, прошла этерификация СМК, вошедших в цепь, т. е. карбоксильные группы C_1-COOH служат центрами разветвления.

Данные табл. 2 также показывают, что степень изомеризации олигоэфира, образующегося к моменту добавления канифоли, практически не влияет на величину y и z , т. е. на степень протекания реакции Дильса – Альдера и этерификации группы C_1-COOH СМК.

Таблица 2

Состав (на 100 молей ЭГ) реакционной смеси, полученной по методу А

i *, %	Время реакции, мин.	x	y	z	$\frac{u}{\text{по спектру ЯМР } ^1\text{H}}$
		по спектру ЯМР ^{13}C	по спектру ЯМР ^{13}C	по спектру ЯМР ^{13}C	
65	60	8	22	0	22
100	60	7	23	0	22
65	150	0	30	5	29

* Определена по спектру ЯМР ^1H [6].

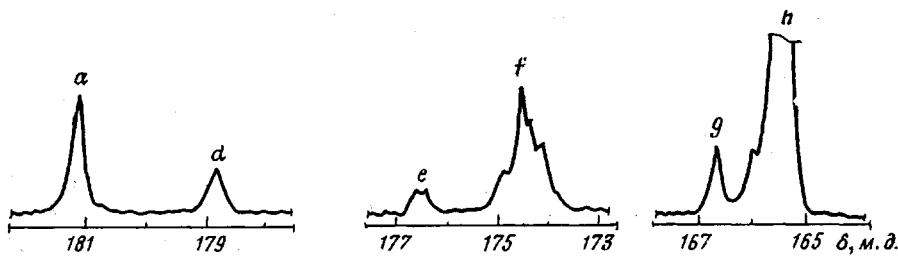


Рис. 5. Спектр ЯМР ^{13}C (область 182–165 м.д.) реакционной смеси, полученной по методу Б: смесь ЭГ (1,1 моля), МА (0,7 моля) и аддукта канифоли и ФК (0,3 моля) прогрета 360 мин при 180°

Таким образом, для получения полиэфира, модифицированного канифолью, метод синтеза А довольно эффективен (полное введение модифицирующей компоненты в полиэфирную цепь обеспечивается реакцией Дильса – Альдера за 150 мин). Однако процесс следует вести только до тех пор, пока в системе еще не начинается или протекает в малой степени (контролем служит величина z) реакция этерификации групп $\text{C}_1\text{--COOH}$ СМК, которая может приводить к образованию трехмерной сетки и желатинизации продукта.

Реакционная смесь, полученная при синтезе ненасыщенного полиэфира марки ПН-10 по методу Б. Спектр ЯМР ^{13}C реакционной смеси, полученной по методу Б, приведен на рис. 5. Этот спектр (табл. 1) позволяет определить следующие величины (в расчете на 100 молей ЭГ): долю транс-аддукта (при $\text{R}_2=\text{R}_3=\text{OH}$ и $\text{R}_2=\text{R}_3=\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O} \sim$), вступившего в реакцию этерификации по группе $\text{C}_1\text{--COOH}$ кольца A (z), и величину, которая характеризует долю транс-аддукта, вступившего в реакцию этерификации по COOH-группам ($\text{C}_{15}\text{--COOH}$ и $\text{C}_{16}\text{--COOH}$) кольца D (w)

$$z = M_2 S_d / \left(\sum S_{a,d} \right) \cdot 100 \quad (4)$$

$$w = M_2 S_f / \left(\sum S_{f,e} \right) \cdot 100, \quad (5)$$

где M_2 — мольное отношение транс-аддукт : ЭГ.

Данные расчета (табл. 3) показывают, что к тому моменту (140 мин), когда в реакционной смеси не осталось свободного МА и ЭГ¹, этерификация COOH-групп кольца в транс-аддукте прошла только наполовину (табл. 3, $w=14$), а этерификация COOH-группы кольца A вообще не прошла (табл. 3, $z=0$). Это свидетельствует о том, что в реакции этерификации с ЭГ активность падает в ряду МА>COOH-группы кольца D>COOH-группа кольца A.

Полученные результаты дают основание предполагать следующий механизм образования модифицированного полиэфира при синтезе по методу Б: сначала идет образование ОЭФМ с концевыми ЭГ-звеньями (рис. 5, пики g и h), которые вступают в реакции, обеспечивающие введение модифицирующей компоненты (СМК) в полиэфирную цепь, а именно

Таблица 3

Состав (на 100 молей ЭГ) реакционной смеси, полученной по методу Б

Время реакции, мин	Доля транс-аддукта, этерифицированного по COOH-группе	
	кольца A (z) при $\text{R}_2=\text{OH}$, и при $\text{R}_2=\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O} \sim$	кольца D (w) при $\text{R}_1=\text{OH}$ и $\text{R}_1=\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O} \sim$
140	0	14
360	8	22

¹ Определено по спектру ЯМР¹H [6].

в реакции этерификации *транс*-аддукта главным образом по COOH-группам кольца D (рис. 5, пик *f*) и в меньшей степени по COOH-группе кольца A (рис. 5, пик *d*).

К сожалению, представляется затруднительным определить, служат ли группы C₁—COOH центрами спивания (как в случае синтеза по методу А) или нет. Это затруднение обусловлено невозможностью определить по спектру содержание свободного *транс*-аддукта ($R_1=R_2=R_3=OH$), *транс*-аддукта, этерифицированного только по COOH-группам кольца D ($R_1=OH$, $R_2=R_3=OCH_2CH_2O\sim$), и *транс*-аддукта, этерифицированного только по COOH-группе кольца A ($R_1=OCH_2CH_2O\sim$, $R_2=R_3=OH$).

Однако рост в ходе реакций величин *z* и *w* (табл. 3) предполагает, что на конечной стадии процесса вероятность образования смешанных структур возрастает.

Реакционная смесь, полученная при синтезе ненасыщенного полизэфира марки НН-10 по методу В. Обнаружено, что при прогревании (180°) эквимольной смеси ЭГ — аддукт канифоли и МА в течение 9,5 ч кислотное число уменьшается вдвое, а при прогревании эквимольной смеси ЭГ — аддукт канифоли и ФК в течение 4,5 ч кислотное число уменьшается вчетверо. Эти результаты дают основание предполагать, что в реакциях этерификации с ЭГ *транс*-аддукт канифоли активнее *цис*-аддукта. Действительно, в спектре ЯМР ¹³C (рисунок не приведен) реакционной смеси, полученной по методу В (в тех же условиях, при которых проводили синтез по методу Б), кроме сигналов исходного *цис*-аддукта (рис. 2, б), наблюдали еще и сигналы остатков МК (при 166,7 м.д.) и ФК (при 165,6 м.д.) в олигогидрокарбонатной цепи.

Это свидетельствует о том, что при синтезе по методу В идет образование ОЭФМ, но кислотные группы *цис*-аддукта (C₁—COOH, C₁₅—COOH, C₁₆—COOH) не вступают в реакции, которые обеспечивают введение модифицирующей компоненты в полизэфирную цепь.

Таким образом, проведенный с помощью ЯМР-спектроскопии углерода-13 сравнительный анализ методов синтеза А, Б и В показывает, что для получения ненасыщенного полизэфира, модифицированного канифолью, метод В оказался малопригодным, а методы А и Б довольно эффективны. При методе А для полного введения модифицирующей компоненты в полизэфирную цепь требуется меньшее время, чем при методе Б, однако вероятность образования смешанных структур (т. е. желатинизации продукта) при методе А больше, чем при методе Б.

О том, насколько эффективно прошла модификация НПЭ, можно судить по таким характеристикам полизэфирных смол (система НПЭ — стирол), как количество экстрагируемых из отверженной смолы (в том числе и количество непрореагировавшей канифоли или ее аддукта с диенофилами); теплостойкость (непрореагировавшая канифоль или ее аддукт с диенофилом пластифицируют смолу и снижают ее теплостойкость); совместимость со стиролом (для немодифицированного НПЭ эта величина составляет ~20%).

В табл. 4 приведены характеристики ненасыщенных полизэфирных смол на основе стирола и НПЭ, модифицированных канифолью, полученных

Таблица 4

Характеристики полизэфирных смол на основе стирола и ненасыщенных полизэфиров, модифицированных канифолью различными методами

Метод синтеза	Вязкость раствора полизэфира в стироле при 20°, сП	Совместимость со стиролом, %	Количество экстрагируемых из отверженных полизэфирных смол, %	Теплостойкость смолы, * °C	Стабильность смолы при 70°, ч
А	1200	43	12,5	130	2
Б	1900	51	15,0	200	2,5
В	500	расслаивается	20,8	—	0

* Вследствие расслоения раствора полизэфира в стироле определение теплостойкости затруднено.

ных различными методами. Анализ данных табл. 4 показывает, что при синтезе по методу В образуется низковязкий продукт, который расслаивается, обладает низкой совместимостью со стиролом и повышенным содержанием экстрагируемых; при синтезе по методу А и Б образуются сравнительно высоковязкие продукты, которые не расслаиваются, обладают высокой совместимостью, теплостойкостью и пониженным содержанием экстрагируемых.

Таким образом, сделанные с помощью ЯМР-спектроскопии углерода-13 выводы о сравнительной эффективности методов синтеза А, Б и В НПЭ, модифицированных канифолью, подтверждаются свойствами этих продуктов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кнопова С. И., Кайзер М. Ф., Горбунова В. В., Мухаева Р. К., Михайлова З. В., Орлова Г. А. Пласт. массы, 1976, № 7, с. 65.
2. Mareci T. H., Scot K. N. *Analyt. Chem.*, 1977, v. 49, № 14, p. 2130.
3. Бардышев И. И. Краткая химическая энциклопедия. М.: Сов. энциклопедия, 1963, т. 2, с. 395.
4. Бергельсон Л. Д. Краткая химическая энциклопедия. М.: Сов. энциклопедия, 1963, т. 1, с. 118.
5. Поганов В. М. Стереохимия. М.: Химия, 1976, с. 477.
6. Либина С. Л., Никитская Н. М., Хренова Н. В., Урман Я. Г., Булат А. Х., Седов Л. Н., Слоним И. Я. Пласт. массы, 1974, № 3, с. 23.

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
9.II.1984

¹³C NMR STUDY OF VARIOUS METHODS OF MODIFICATION OF POLYETHYLENE GLYCOLMALEATE-FUMARATE WITH ROSIN

*Bulat A. Kh., Slonim I. Ya., Urman Ya. G., Tsvetkova O. S.,
Mikhailova Z. V.*

Summary

The reaction mixtures formed at various methods of modification of polyethylene-glycomaleate-fumarate with rosin have been studied by ¹³C NMR method. The efficiency of these methods of synthesis is comparatively analysed. The addition of rosin to preliminary synthesized oligoester is shown to permit to introduce all the modifier into the polyester chain more rapidly, than in the case of simultaneous loading of all components. The probability of formation of crosslinked structures is more for the first case.