

УДК 541.64:543.422.25

ПРИМЕНЕНИЕ ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ В ИССЛЕДОВАНИИ НЕНАСЫЩЕННЫХ СЛОЖНЫХ ПОЛИЭФИРОВ С БИЦИКЛО[2,2,1]ГЕПТ-2-ЕНОВЫМИ ФРАГМЕНТАМИ

© 1995 г. Я. Д. Самуилов, В. А. Будкин, О. Э. Згадзай, В. В. Лексин, Н. Б. Соловьева

Казанский государственный технологический университет

420015 Казань, ул. К. Маркса, 68

Поступила в редакцию 11.04.94 г.

Методом ЯМР ^1H и ^{13}C проведено количественное определение составов ненасыщенных полиэфиров, полученных путем поликонденсации малеинового ангидрида и ангидрида бицикло[2,2,1]гепт-2-ен-5,6-дикарбоновой кислоты с этиленгликолем и диэтленгликолем. Обнаружено существование обратимой термической изомеризации эндоформы фрагмента бицикло[2,2,1]гепт-2-ен-5,6-дикарбоновой кислоты в экзоформу. Рассчитана степень фумаратно-малеинатной изомеризации и эндо-экзоизомеризации и показано, что последняя практически не зависит от состава полиэфира и исходного соотношения эндо- и экзоформ ангидридов.

Ненасыщенные сложные полиэфиры (НПЭ) являются основой многих конструкционных материалов (стеклопластиков, полимербетонов). Как правило, эти полиэфиры получают на основе малеинового ангидрида, модификаторов и различных диолов. Известно, что использование в качестве модификатора ангидрида эндо-бицикло[2,2,1]гепт-2-ен-5,6-дикарбоновой кислоты (АБЦГДК) в синтезе НПЭ позволяет улучшить их свойства [1 - 4].

Сведения о строении НПЭ с фрагментами АБЦГДК чрезвычайно ограничены. Использованный для этой цели метод ИК-спектроскопии [5], естественно, не мог дать исчерпывающих сведений относительно состава и строения данных соединений.

Поскольку физико-механические показатели изделий из НПЭ в существенной степени зависят от строения полимерной цепи, мы попытались более подробно исследовать состав НПЭ с фрагментами АБЦГДК. Для указанной цели был использован метод ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C . В качестве объектов исследования были выбраны НПЭ, полученные на основе малеинового ангидрида (МА), АБЦГДК, этиленгликоля (ЭГ), диэтленгликоля (ДЭГ). Условия получения этих полиэфиров приведены в работе [6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры снимали на ЯМР-спектрометре "Gemini-200" фирмы "Varian", с частотой для ядер ^1H 200 МГц и ^{13}C – 50 МГц. Спектры ЯМР ^{13}C получали методом фурье-преобразования спада свободной индукции в режиме широкополосной

развязки спин-спинового взаимодействия с протонами, а в ряде случаев в режиме DEPT (неискаженного усиления при переносе поляризации) и в режиме стробируемой развязки [7, 8]. При расчетах интегральных интенсивностей по спектрам ЯМР ^{13}C использовали площади сигналов только однотипных групп (например, область $\text{C}=\text{C}$ или $\text{C}(\text{O})$ углеродов, а также групп CH_2 гликолов), что исключало ошибки, обусловленные различиями во временах релаксации и ядерным эффектом Оверхаузера [9, 10]. Образцы НПЭ исследовали в растворах в CDCl_3 и $(\text{CD}_3)_2\text{C}(\text{O})$. Температура измерений составляла 25°C.

Отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C и ЯМР ^1H осуществляли путем сравнения со спектрами исходных компонентов, спектрами полимеров разного состава, расчетом по аддитивным схемам, а также на основе сравнения с литературными данными.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для определения состава НПЭ с фрагментами АБЦГДК был проведен анализ спектров ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C . В табл. 1 приведено отнесение линий в спектре ЯМР ^{13}C к определенным фрагментам полиэфиров.

На рис. 1 и 2 представлены типичные спектры исследуемых полимеров, на основе которых можно рассчитать состав полиэфира, а именно: содержание ЭГ, ДЭГ, МА, АБЦГДК, а также степень фумаратно-малеинатной изомеризации. Типичный спектр ЯМР ^{13}C полиэфира (на рис. 2 приведены области сигналов олефиновых углеродов – остатков заполимеризованных МА и АБЦГДК и

Таблица 1. Отнесение линий в спектрах ЯМР ^{13}C растворов НПЭ в CDCl_3 в области резонанса ядер остатков гликолей

Площадь	$\text{ЭГ}_{\text{конц}}$	$\text{ЭГ}_{\text{связ}}$	$\text{ДЭГ}_{\text{своб}}$	$\text{ДЭГ}_{\text{конц}}$	$\text{ДЭГ}_{\text{связ}}$
S_g				$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	
S_g^*			CH_2O	$(\text{O})\text{COCH}_2\text{CH}_2$	$(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$
S_h					
S_i	$(\text{O})\text{COCH}_2$			$(\text{O})\text{COCH}_2\text{CH}_2$	$(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$
S_j^*				$(\text{O})\text{COCH}_2\text{CH}_2$	$(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$
S_k^{**}				$(\text{O})\text{COCH}_2\text{CH}_2$	$(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$
S_l		$(\text{O})\text{COCH}_2$			
S_m			CH_2OH	$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	
S_n	CH_2OH				

* Фрагмент ДЭГ связан с МА.

** Фрагмент ДЭГ связан с АБЦГДК.

Таблица 2. Составы полиэфиров, рассчитанные по ЯМР-спектрам

Состав реакционной смеси по загрузке, моли				Состав НПЭ по ЯМР спектрам, моли			
ЭГ	ДЭГ	МА	АБЦГДК	ЭГ	ДЭГ	МА	АБЦГДК
-	0.50	0.30	0.20	-	0.55	0.30	0.15
0.17 ¹	0.34	0.29	0.20	0.18	0.37	0.28	0.17
0.12	0.39	0.20	0.29	0.18	0.40	0.18	0.24
0.12	0.39	0.20	0.29	0.16	0.40	0.20	0.24
0.14	0.38	0.19	0.29	0.11	0.43	0.19	0.27
-	0.50	0.30	0.2	-	0.52	0.21	0.27
0.12	0.39	0.20	0.29	0.20	0.37	0.18	0.25
-	0.50	0.25	0.25	-	0.55	0.24	0.21

* В реакционной смеси вместо этиленгликоля использован пропиленгликоль.

углеродов групп CH_2 остатков ДЭГ и ЭГ) можно условно разделить на четыре области: область сигналов групп CH_2 , CH_2 остатка АБЦГДК (25 - 55 м. д.); групп CH_2OH , CH_2O , $\text{CH}_2\text{OC(O)}$ остатков ДЭГ и ЭГ (60 - 75 м. д.); область сигналов групп $\text{CH}=\text{CH}$ остатков МА и АБЦГДК (125 - 140 м. д.); область сложноэфирных карбонилов остатков МА и АБЦГДК (160 - 175 м. д.). Следует отметить, что в спектрах отсутствуют сигналы групп CO(O) свободного МА (164.2 м. д.), что позволяет сделать вывод о 100%-ной конверсии МА. Наиболее информативными являются области спектра ЯМР ^{13}C олефиновых углеродов МА и АБЦГДК и групп CH_2 гликолей, для которых диапазон хим. сдвигов сигналов различных структур наибольший. Отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C для остатков гликолей приведено в табл. 1. Пользуясь этим отнесением, можно рассчитать количество свободного (непрореагировавшего) ДЭГ (x),

концевого ДЭГ (y), связанного ДЭГ (z), концевого ЭГ (u) и связанного ЭГ (t) в полимерном образце по следующим формулам:

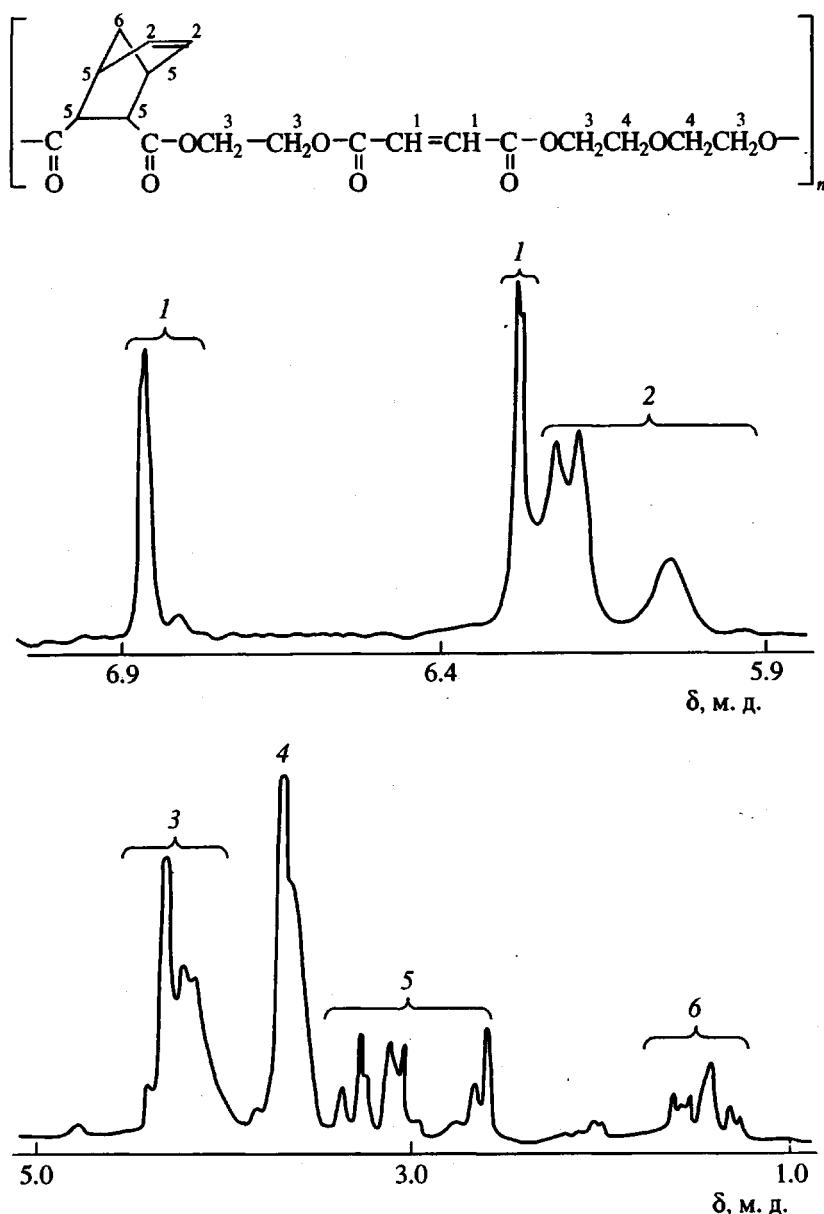
$$x = \frac{2S_g}{S_g + S_{g'} + S_h + S_j + S_k + S_m}, \quad (1)$$

$$y = \frac{4S_g}{S_g + S_{g'} + S_h + S_j + S_k + S_m}, \quad (2)$$

$$z = \frac{S_h + S_j + S_k - 2S_g}{S_g + S_{g'} + S_h + S_j + S_k + S_m}, \quad (3)$$

$$u = \frac{S_i + S_n}{S_i + S_l + S_n}, \quad (4)$$

$$t = \frac{S_l}{S_i + S_l + S_n}, \quad (5)$$

Рис. 1. Спектры ЯМР ^1H растворов НПЭ в CDCl_3 .

где S_i ($i = g \dots n$) – площади под соответствующими пиками на рис. 2.

Используя рассчитанное по формулам (1) – (5) содержание остатков гликолей в реакционной смеси и учитывая численные значения интегральных интенсивностей линий в спектрах ЯМР ^1H , можно рассчитать состав НПЭ. Результаты такого расчета приведены в табл. 2. Полученные данные о составе НПЭ соответствуют составу исходных реакционных смесей. Следует, однако, обратить внимание на тот факт, что в большинстве полиэфиров содержание остатка ДЭГ больше на 1 – 5%, а содержание остатка АБЦГДК меньше на

2 – 5%, чем в исходной смеси. Можно предположить, что часть АБЦГДК уходит в процессе синтеза из зоны реакции. В составе конечных продуктов НПЭ содержится также непрореагировавший ДЭГ в количестве 2 – 6% от общего количества ДЭГ в реакционной смеси.

Фумаратно-малеинатная изомеризация

В ходе получения полиэфиров происходит обратимая малеинатно-фумаратная изомеризация. Степень изомеризации i малеинатных групп в фумаратные является важной характеристикой

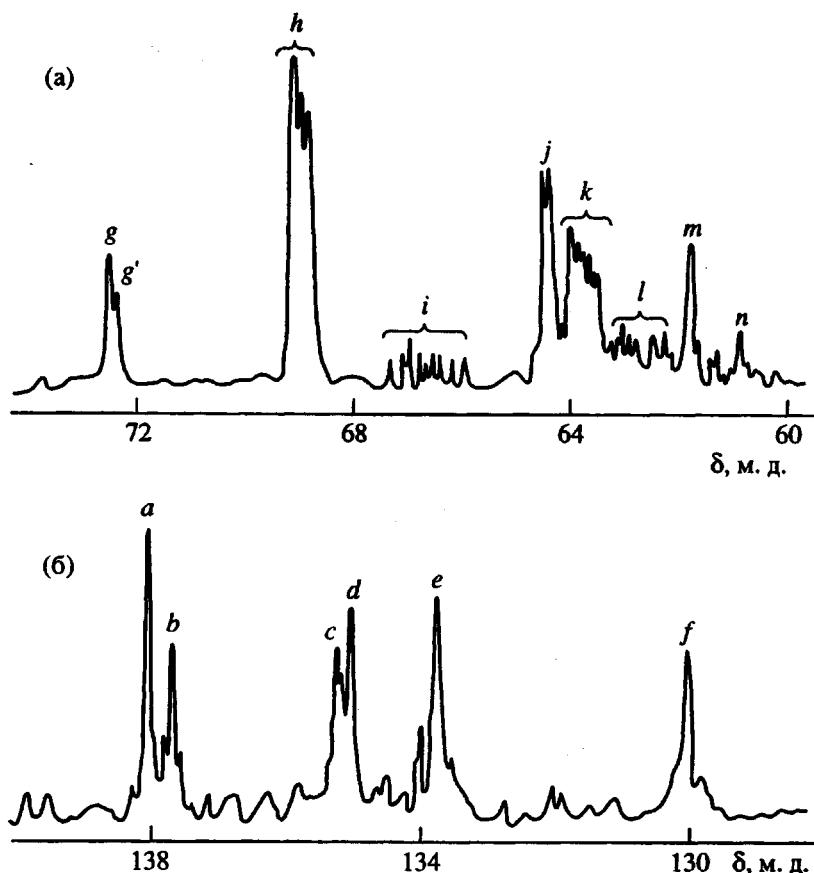


Рис. 2. Области сигналов остатков гликолов (а) и двойных связей остатков МА и АБЦГДК (б) в спектрах ЯМР ^{13}C растворов НПЭ.

структуры НПЭ и определяется по спектрам ЯМР ^{13}C согласно формуле

$$i(\%) = \frac{S_e}{S_e + S_f} \times 100\%. \quad (6)$$

Результаты расчета представлены в табл. 3.

Таблица 3. Значения кислотного числа, степени изомеризации и молекулярной массы НПЭ

Кислотное число, мг КОН/г	Степень изомеризации, %		M_n
	экзо/эндо	фумаратные/малеинатные группы	
26	54	57	1200
27	55	84	2820
27	49	56	930
27	54	64	1720
27	60	70	1500
30	59	64	850
30	54	59	810
33	48	58	1200

Эндо-экзоизомерия во фрагменте АБЦГДК

Используемый для получения НПЭ эндо-АБЦГДК образует не только полиэфиры с фрагментами АБЦГДК эндостроения, но и экзостроения, что обусловлено обратимой термической изомеризацией эндоформы АБЦГДК в экзоформу [11, 12]. Эндоформа АБЦГДК является кинетически выгодной формой, а экзоформа термодинамически выгодной [11]. Исходный АБЦГДК для образцов, приведенных в табл. 3, находился в эндоформе, а образцы табл. 4 были синтезированы из АБЦГДК, содержащего 90% экзоформы. Степень экзо-эндоизомеризации j определяется из спектров ЯМР C^{13} по формуле

$$j(\%) = \frac{S_a + S_b}{S_a + S_b + S_c + S_d} \times 100\%. \quad (7)$$

Сложная структура линий в области олефиновых углеродов норборненового фрагмента вызвана тем, что он является как концевым, так и связанным, тогда как остаток МА преимущественно является связанным, и доля концевого МА существенно меньше доли концевого АБЦГДК.

Таблица 4. Характеристики двухкомпонентной реакционной системы экзо-АБЦГДК-ЭГ в условиях синтеза НПЭФ при 200°C

Время реакции, ч	Содержание остатков ЭГ, моль/моль			Содержание остатков АБЦГДК, моль/моль			Степень экзо/эндоизоме- ризации, %
	ЭГ _{своб}	ЭГ _{конц}	ЭГ _{связ}	АБЦГДК _{экзо} ^{конц}	АБЦГДК _{экзо} ^{связ}	АБЦГДК _{эндо}	
0.5	0.11	0.50	0.39	0.48	0.20	0.32	68
2.5	0.05	0.36	0.59	0.32	0.27	0.41	59
4.5	0.04	0.31	0.65	0.26	0.24	0.50	50
7.0	0.02	0.28	0.70	0.21	0.31	0.48	52

Рассчитанные по формулам (6) и (7) степени изомеризации приведены в табл. 3, из которой видно, что i находится в пределах 55 - 85%, а j - в интервале 48 - 60%. Фумаратно-малеинатная изомеризация зависит от состава НПЭ и возрастает, например, при замене ЭГ на ПГ (табл. 2, второй образец). Напротив, j не зависит от состава НПЭ и способа синтеза полиэфира. Последний вывод следует из рассмотрения табл. 4, в которой приведены данные о полиэфире, синтезированном на экзоформе АБЦГДК, степень экзо-эндоизомеризации в конечном продукте достигает ~50%.

Определение молекулярной массы полиэфиров

Зная состав полиэфира, и определив по спектрам ЯМР ^{13}C и ЯМР ^1H молярные доли концевых групп ЭГ, ДЭГ, АБЦГДК и МА, можно рассчитать M_n полиэфира. Для линейной молекулы полиэфира выполняется соотношение

$$n_{\text{ЭГ}} \times \omega_{\text{ЭГ}}^{\text{конц}} + n_{\text{ДЭГ}} \times \omega_{\text{ДЭГ}}^{\text{конц}} + n_{\text{АБЦГДК}} \times \omega_{\text{АБЦГДК}}^{\text{конц}} + n_{\text{МА}} \times \omega_{\text{МА}}^{\text{конц}} = 2, \quad (8)$$

где $n_{\text{ЭГ}}$, $n_{\text{ДЭГ}}$, $n_{\text{АБЦГДК}}$, $n_{\text{МА}}$ - число остатков ЭГ, ДЭГ, АБЦГДК, МА в молекуле полиэфира, а $\omega_{\text{ЭГ}}^{\text{конц}}$, $\omega_{\text{ДЭГ}}^{\text{конц}}$, $\omega_{\text{АБЦГДК}}^{\text{конц}}$, $\omega_{\text{МА}}^{\text{конц}}$ - молярные доли концов соответствующих остатков. M_n рассчитывается по формуле

$$M_n = n_{\text{ЭГ}}^{\text{связ}} \times 60 + n_{\text{ЭГ}}^{\text{конц}} \times 61 + n_{\text{ДЭГ}}^{\text{связ}} \times 104 + n_{\text{ДЭГ}}^{\text{конц}} \times 105 + n_{\text{АБЦГДК}}^{\text{связ}} \times 148 + n_{\text{АБЦГДК}}^{\text{конц}} \times 165 + n_{\text{МА}}^{\text{связ}} \times 82 + n_{\text{МА}}^{\text{конц}} \times 99. \quad (9)$$

Молекулярные массы приведены в табл. 3. Из ее рассмотрения можно сделать вывод, что между кислотным числом полиэфира и его M_n нет прямой связи, т.е. методика расчета M_n по кислотному числу для НПЭФ непригодна.

Особый интерес представляет изменение M_n и количества свободного гликоля в ходе синтеза на разных его стадиях. Данные, полученные для образцов, синтезированных на экзоформе АБЦГДК приведены на рис. 3. Видно, что рост ММ происходит как за счет расходования в процессе реакции свободного ЭГ, так и за счет уменьшения количества концевого ЭГ в результате объединения уже образовавшихся макромолекул полиэфира в процессе реакции. При этом свободный ЭГ расходуется почти полностью, что вызвано, по-видимому, большей подвижностью свободного ЭГ наряду с высокой реакционной способностью. Количество концевого ЭГ убывает до определенного предела, значение которого зависит от количества концевого ангидрида в системе.

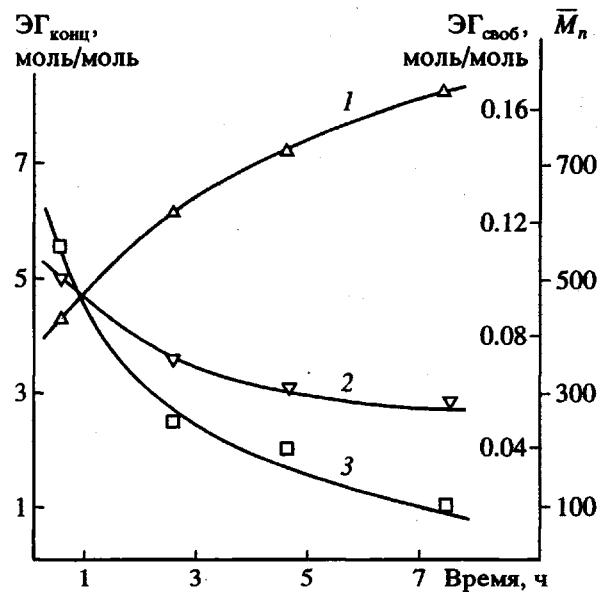


Рис. 3. Зависимости ММ (1) и содержания остатков концевого (2) и свободного (3) ЭГ от продолжительности синтеза НПЭ в смеси экзо-АБЦГДК с ЭГ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Batzer H., Peblin H. // Makromol. Chem. 1961. V. 44/46. S. 179.
2. Омельченко С.И. // Хим. промисловість. 1962. № 3. С. 5.
3. Омельченко С.И. // Пласт. массы. 1963. № 12. С. 14.
4. Омельченко С.И., Виденина Н.Г., Бондаренко Р.А., Рубальчик В.Р. // Polimery-tworz. wiclocz. 1984. Р. 165.
5. Виденина Н.Г., Бондаренко П.А. // Пласт. массы. 1985. № 5. С. 7.
6. Лиакумович А.Г., Самуилов Я.Д., Будкин В.А., Старовойтов В.И., Гольберг Ю.М. // Заявка № 5043757/04 с приоритетом от 03.04.92.
7. Дероум Э. Современные методы ЯМР для химических исследований. М.: Мир, 1992. С. 401.
8. Слоним И.Я., Урман Я.Г. ЯМР-спектроскопия гетероцепных полимеров. М.: Химия, 1982. С. 240.
9. Бурай А.Х., Калинина В.С., Аршава Б.М., Урман Я.Г., Барштейн Р.С., Слоним И.Я. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 11. С. 2472.
10. Бурай А.Х., Слоним И.Я. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 31. № 12. С. 952.
11. Wong A.C., Ritchey W.M. // Macromolecules. 1981. V. 14. № 3. P. 825.
12. Wong A.C., Garroway A.N., Ritchey W.M. // Macromolecules. 1981. V. 14. № 3. P. 832.

NMR Spectroscopy for the Studies of Unsaturated Polyesters Incorporating Bicyclo-[2,2,1]-hept-2-ene Fragments

Ya. D. Samuilov, V. A. Budkin, O. E. Zgadzai, V. V. Leksin, and N. B. Solov'eva

Kazan State Technological University
ul. K. Markska 68, Kazan, 420015 Russia

Abstract – Quantitative analysis of the composition of unsaturated polyesters produced by condensation of maleic anhydride and anhydride of bicyclo-[2,2,1]-hept-2-ene-5,6-bicarboxylic acid with ethylene glycol and diethylene glycol was performed by means of ^1H and ^{13}C NMR. It was found that reversible thermal isomerization of the endo-form of the fragment of bicyclo-[2,2,1]-hept-2-ene-5,6-bicarboxylic acid to exo-form occurs. The degree of fumaric–maleic isomerization and endo–exo isomerization were calculated. This degree of endo–exo isomerization was found to be virtually independent of the composition of polyester and of the initial ratio of endo- and exo-forms of the anhydrides.