

Определение количественного и качественного состава ненасыщенных полиэфирных смол методом ЯМР спектроскопии

Determination of the quantitative and qualitative composition of unsaturated polyester resins by NMR spectroscopy

М.С. БАЛАШОВ, К.А. КИРШАНОВ, Р.В. ТОМС, Н.В. СУВОРОВ, А.Ю. ГЕРВАЛЬД

M.S. BALASHOV, K.A. KIRSHANOV, R.V. TOMS, N.V. SUVOROV, A.YU. GERVALD

МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

MIREA – Russian Technological University, Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow, Russia

prokopov@mitht.ru

Методом спектроскопии ЯМР изучен качественный и количественный состав полиэфирной ненасыщенной смолы, полученной по известной рецептуре. Для получения наиболее полной информации о структуре полиэфира были зарегистрированы спектры ЯМР ^1H , ^{13}C и $\{^1\text{H};^1\text{H}\}$ COSY. Было показано, что спектроскопия ЯМР является точным и достоверным методом определения качественного и количественного состава ненасыщенных полиэфирных смол.

Ключевые слова: полиэфиры, ненасыщенные полиэфирные смолы, НПЭС, спектроскопия ЯМР

Qualitative and quantitative composition of unsaturated polyester resin derived from known monomers mixture was investigated by means of NMR spectroscopy. To obtain the most comprehensive data of polyester microstructure ^1H , ^{13}C and $\{^1\text{H};^1\text{H}\}$ COSY NMR spectra were registered. NMR spectroscopy has been proven to be accurate and highly reliable method for composition analysis of unsaturated polyester resins.

Keywords: polyesters, unsaturated polyester resins, UPR, NMR spectroscopy

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-1-2-28-33

Введение

Ненасыщенные полиэфирные смолы (НПЭС) представляют собой сложные полиэфиры, в которых как минимум один из полифункциональных компонентов (поликарбоновая кислота или многоатомный спирт) является олефиново-ненасыщенным и способен вступать в реакцию сополимеризации с мономерными соединениями, такими как стирол, винилтолуол, эфиры акриловой кислоты и другие [1].

Наиболее широко НПЭС применяют как полимерное связующее для получения лакокрасочных материалов (ЛКМ). Первые патенты о создании ЛКМ на основе НПЭС были заявлены в 30-х годах XX века, однако широкое распространение НПЭС получили лишь с начала 50-х годов XX в. как пленкообразователи в мебельных ЛКМ [1, 2]. Несмотря на то, что в настоящее время НПЭС утратили свое прежнее значение в лакокрасочной промышленности, их используют как связующее при производстве разнообразных шпатлевок и клей-мастик, например, для декоративной склейки и обработки камня.

триметилпропан, пентаэритрит и др.) и поликарбоновые кислоты (фталевая, изофталевая и терефталевая и др.) или их ангидриды. В случае НПЭС используют также непредельные, как правило, кислотные мономеры: малеиновую (фумаровую) кислоту или их ангидрид [1–4]. Типичная для НПЭС структурная формула на примере фталевого и малеинового ангидридов с этиленгликолем приведена на рис. 1.

Также в последнее время весьма перспективным сырьем для получения НПЭС можно считать бис(2-гидроксиэтил)терефталат (БГЭТ), который получают химической переработкой изделий из полиэтилентерефталата (ПЭТФ) [5–9]. Использование БГЭТ имеет преимущества с точки зрения организации безотходных производств и решения проблем утилизации отходов ПЭТФ.

В большинстве случаев в состав реализуемых на рынке строительных композиций, помимо НПЭС и растворителя, также входят: аминный или кобальтовый ускоритель, позволяющий проводить отверждение смолы уже при комнатной температуре, красители и наполнители. Кроме этого, в композицию также вводят ингибитор полимеризации, что увеличивает продолжительность хранения смолы.

При разработке новых составов НПЭС, а также при контроле качества уже выпускаемого ассортимента НПЭС возникает необходимость исследования как качественного, так и количественного их состава.

Существуют различные методы определения количественного состава НПЭС, суть которых состоит в омылении исходной смолы с последующим разделением продуктов омыления и определением их количества гравиметрическим [10, 11] или хроматографическим способом [11]. Однако такие методы обладают существенным недостатком. Они требуют выполнения множества последовательных этапов, ошибка на любом из которых может серьезно исказить получаемый результат.

В работах [12–14] показано, что для изучения НПЭС возможно использовать спектроскопию ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Проведение спектроскопии ЯМР образца НПЭС состоит лишь из двух операций: его растворения в дейтерированном рас-

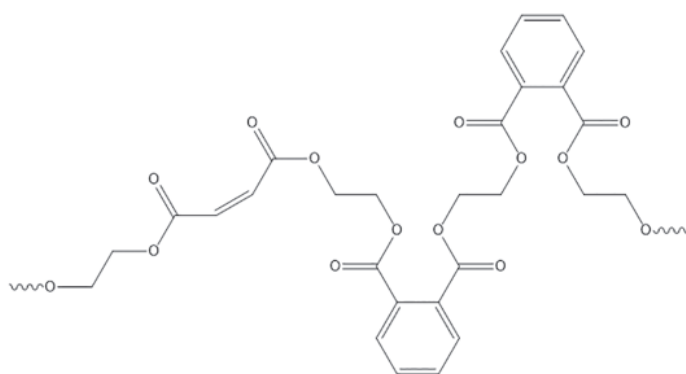


Рис. 1. Фрагмент молекулы НПЭС на основе фталевого и малеинового ангидридов с этиленгликолем.

В качестве сырья для полиэфирных смол используют полиолы (этиленгликоль, диэтиленгликоль, пропиленгликоль, глицерин,

творителе и регистрации спектра ЯМР. При этом относительная погрешность расчетов по спектру ЯМР ^1H составляет от 5 до 10%.

Таким образом, целью работы является разработка точной и достоверной методики определения качественного и количественного состава НПЭС методом спектроскопии ЯМР.

Материалы и методы

Хлороформ- d_6 (Chemical Line, Россия) и тетрагидрофуран (ч.д.а., Sigma Aldrich) использовали без дополнительной очистки.

В качестве мономеров использовали фталевый ангидрид (х.ч., Sigma Aldrich) и малеиновый ангидрид (х.ч., Sigma Aldrich), пропиленгликоль (х.ч., Sigma Aldrich), этиленгликоль (х.ч., Sigma Aldrich) и диэтиленгликоль (х.ч., Sigma Aldrich). В качестве катализатора проводимых процессов – дигидрат ацетата цинка (х.ч., Sigma Aldrich). Также использовали о-ксилол (ч.д.а., Sigma Aldrich) в качестве азеотропной добавки.

В работе исследовали полиэфирную смолу UPER-8 (Unsaturated PolyEster Resin), полученную поликонденсацией фталевого ангидрида, малеинового ангидрида, пропиленгликоля, этиленгликоля и диэтиленгликоля. Поликонденсацию проводили в трехгорлой колбе, подключенной к вакуум-линии. В расплав смеси ангидридов при температуре 140°C вводили смесь гликолей с о-ксилолом. Затем систему выдерживали при постоянной температуре в течение 1,5 часов, после чего температуру увеличивали до 190°C и вели реакцию под вакуумом не выше 40 мбар до окончания выделения низкомолекулярных соединений.

Регистрацию спектров ЯМР проводили на импульсном Фурье-спектрометре Bruker DPX-300 в хлороформе- d (внутренний стандарт – тетраметилсилан). Значения химических сдвигов приведены в миллионных долях (м.д.).

Молекулярно-массовые характеристики исследовали методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) на хроматографе Gilson. Анализ проводили при температуре 25°C в тетрагидрофуране ТГФ со скоростью потока 1,0 мл/мин. Для разделения использовали колонку PLgel 3 μm MIXED E. Для анализа готовили раствор полимера в элюенте с концентрацией полимера не более 1 мг/мл и не менее 0,7 мг/мл. ММ рассчитывали по стандартам полистирола (ПС) фирмы Agilent.

Результаты и обсуждение

Образец UPER-8 был получен по рецептуре, указанной в табл. 1.

Таблица 1. Рецептура синтеза НПЭС UPER-8.

Содержание в реакционной смеси, % мол.	Кислотные мономеры		Спиртовые мономеры			Коэффициент разбаланса
	ФА	МА	ЭГ	ДЭГ	ПГ	
	32,5	14,3	21,2	5,5	26,5	

Молекулярно-массовое распределение смолы UPER-8 приведено на рис. 2.

$$\begin{aligned} M_n &= 1246 \text{ Да} \\ M_w &= 2192 \text{ Да} \\ PDI &= 1.75 \end{aligned}$$

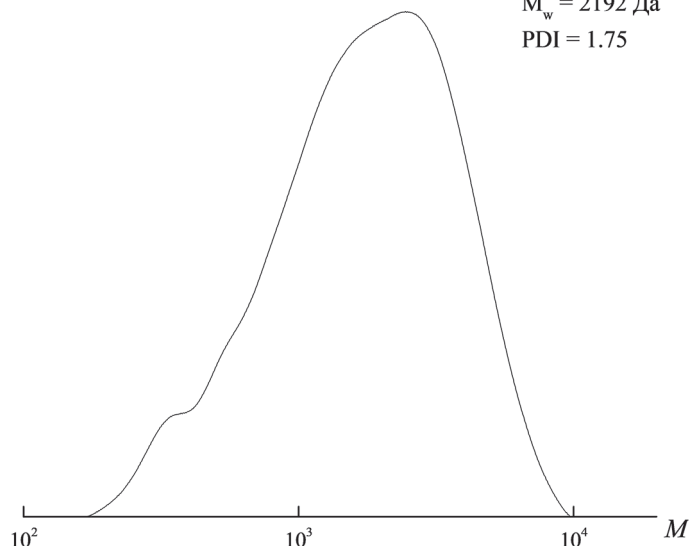


Рис. 2. Дифференциальное молекулярно-массовое распределение образца UPER-8, определенное при помощи ГПХ.

По составу реакционной смеси определили коэффициент разбаланса, его значение составило 0,879. При таком значении коэффициента разбаланса максимальная степень поликонденсации (при конверсии $\alpha = 1$) равна 15,6.

Средняя масса повторяющегося звена с учетом соотношения мономеров в реакционной смеси составляет 91,73 г/моль. Исследования UPER-8 методом ГПХ показали, что среднечисловая молекулярная масса M_n полиэфира составляет 1246 Да, что соответствует степени поликонденсации, равной 13,58. Используя уравнение Карозерса, известное значение степени поликонденсации и коэффициент разбаланса, определили конверсию, значение которой составило 99,0%.

В таблице 2 приведены химические сдвиги, которые могут присутствовать в большинстве спектров ЯМР НПЭС, зарегистрированных в ацетоне- d_6 [12].

Первоначально был зарегистрирован спектр ЯМР ^1H смолы UPER-8, приведенный на рис. 3. На спектре можно наблюдать сигнал с химическим сдвигом 1,3 м.д., что указывает на присутствие в смоле метильных групп $-\text{CH}_3$, сигнал с химическим сдвигом 3,75 м.д. от протонов метиленовой группы ($-\text{CH}_2$), ближайшей к простой эфирной связи в ДЭГ, набор сигналов с химическим сдвигом 4,2 м.д., который можно отнести к протонам метиленовых групп ($-\text{CH}_2$), ближайшим к сложной эфирной связи, в остатках спиртов, а также к протонам метиновой группы концевой звена ПГ. Наличие сигнала с химическим сдвигом 5,4 м.д. свидетельствует о наличии метиновых групп СН, например, в остатке ПГ. Сигналы с химическим сдвигом 6,85 м.д. соответствуют протонам при двойной связи в звене МА, а сигналы с химическим сдвигом 7,55 и 7,75 м.д. – протонам в бензольном кольце звена ФА.

Кроме сигналов, соответствующих мономерным звеньям смолы, на спектре ЯМР ^1H образца UPER-8 были также обнаружены: сигнал с химическим сдвигом 2,26 м.д., который принадлежит о-ксилолу, использованному нами в качестве азеотропной добавки для удаления воды из реакционной зоны; группа сигналов с химическими сдвигами 7,93 и 8,04 м.д., соответствующая фталевому ангидриду, не вступившему в реакцию; а также сигнал с химическим сдвигом 6,28 м.д., обусловленный наличием непрореагировавшего малеинового ангидрида, перешедшего в малеиновую кислоту.

Для дополнительного подтверждения присутствия определенных мономерных звеньев в UPER-8 были также зарегистрированы спектры ЯМР ^{13}C и $\{^1\text{H}; ^1\text{H}\}$ COSY, которые приведены на рис. 4 и 5, соответственно.

На спектре ЯМР ^{13}C исследуемого образца видны сигналы с химическим сдвигом 167,0 (углероды карбонильной группы), 131,3 и 129,0 (углероды бензольного кольца) м.д., которые обусловлены наличием в смоле звеньев ФА.

МА звеньям отвечают сигналы с химическими сдвигами 164,4 (углероды карбонильной группы) и 133,5 (углероды при двойной связи) м.д. Сигналы с химическим сдвигом 136,0, 129,6, 125,5 м.д. соответствуют остаточному о-ксилолу.

Сигнал с химическим сдвигом 63,1 м.д. может быть отнесен к углеродам в ЭГ, а сигнал с химическим сдвигом 68,7 м.д. – к ДЭГ. Сигналы на 66,9 (углероды метиленовой группы), 70,7 (углероды в метиновой группе), а также 18,7 и 16,2 (углероды метильной группы) указывают на наличие ПГ.

На спектре $\{^1\text{H}; ^1\text{H}\}$ COSY присутствуют кросс-пики протонов двух метиленовых групп в ДЭГ: ближней к простой эфирной связи (3,75 м.д.) и ближней к сложной эфирной связи (4,2 м.д.).

Кроме этого, можно отметить наличие кросс-пигов протонов метиленовой группы (4,4 м.д.) и метиновой (5,4 м.д.), а также метиновой и метильной (1,4 м.д.), что характерно для ПГ, в том числе и для концевых ПГ-звеньев: присутствует кросс-пик протонов ближней к $-\text{OH}$ гидроксильной группе метиновой группы (4,1 м.д.) и метильной группы (1,2 м.д.)

Расчет количественного состава смолы производили по спектру ЯМР ^1H (рис. 3).

Химический сдвиг звена ФА (7,55 м.д.) был принят за эталонный, его интегральная интенсивность была нормирована к 2.

$$I_{7,55} = 2; N_{\text{ФА}} = I_{7,55}/p_{7,55} = 2,002 = 1,00.$$

Мольное отношение между звеньями (N_2/N_1) рассчитывали по соотношению интегральных интенсивностей ($I_{\delta 2}/I_{\delta 1}$), с учетом

числа протонов (p_8), соответствующих сигналу в спектре (таблица 3). Мольное отношение остальных звеньев на 1 звено ФА составило:

$$I_{6,85} = 0,76; N_{MA}/N_{ФА} = I_{6,85}/p_{6,85} = 0,76/2 = 0,38;$$

$$I_{3,75} = 0,58; N_{ДЭГ}/N_{ФА} = I_{3,75}/p_{3,75} = 0,58/4 = 0,145;$$

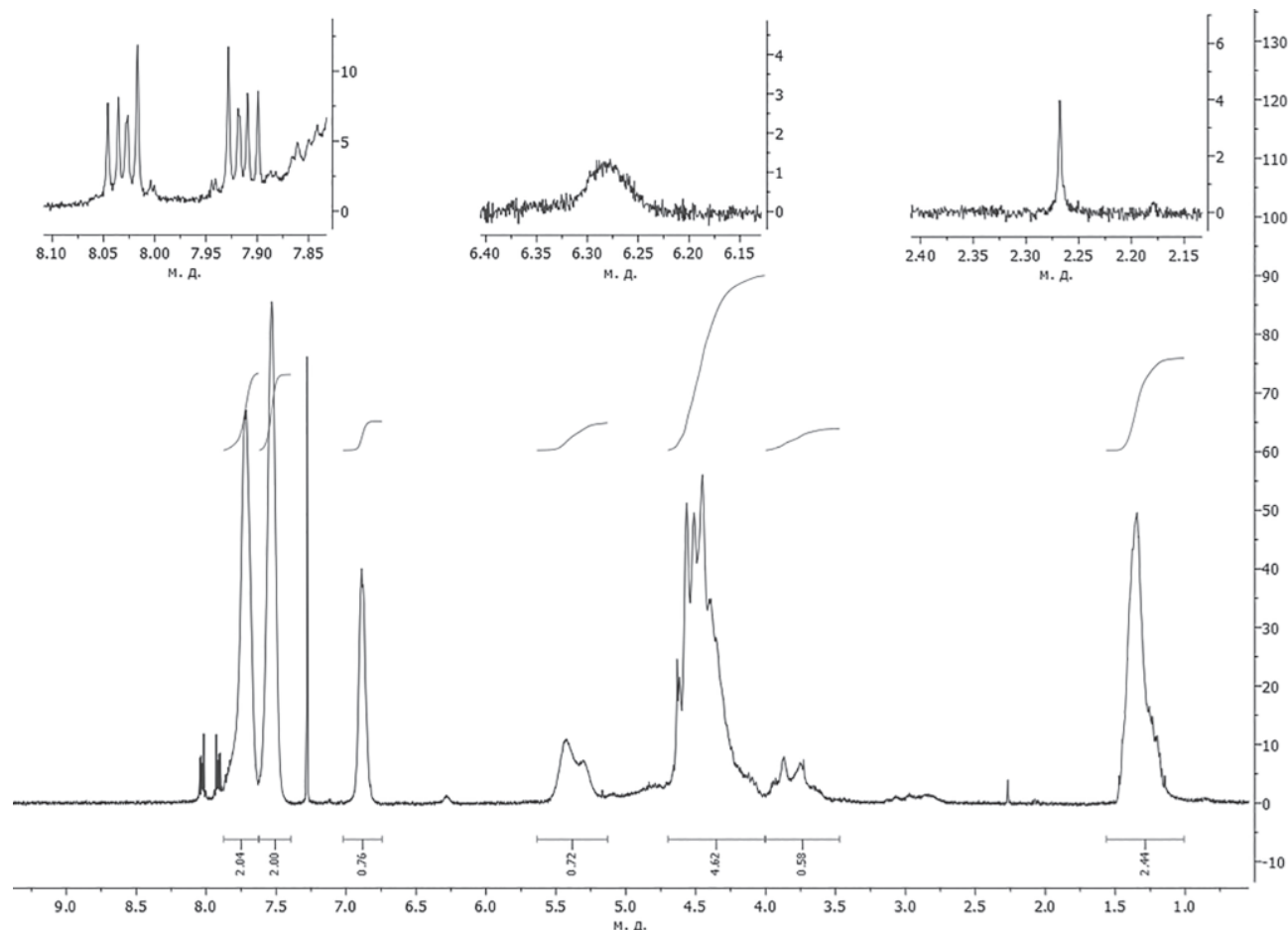
$$I_{1,30} = 2,44; N_{(ПГ(общ))}/N_{ФА} = I_{1,30}/p_{1,30} = 2,44/3 = 0,81;$$

$$I_{5,40} = 0,72; N_{ПГ}/N_{ФА} = I_{5,40}/p_{5,40} = 0,72/1 = 0,72;$$

$$N_{(ПГ(конц.))}/N_{ФА} = (N_{ПГ(общ)} - N_{ПГ})/N_{ФА} = 0,81 - 0,72 = 0,09.$$

Таблица 2. Химические сдвиги, наблюдаемые в спектрах ЯМР полиэфирных смол, зарегистрированных в ацетоне-d₆ [12].

Мономерное звено	Структурная формула	Химический сдвиг, мд,	
		¹³ C-ЯМР	¹ H-ЯМР
Фталат (ФА)		C-1 166,8 C-2 132,2 C-3 131,0 C-4 129,0	H-3 7,55 H-4 7,75
Малеат (МА)		C-1 164,1 C-2 132,2	H-2 6,85
Этиленгликоль (ЭГ)		CH ₂ 62,8	CH ₂ 4,6
Диэтиленгликоль (ДЭГ)		C-1 64,2 C-2 68,6	H-1 4,4 H-2 3,75
Пропиленгликоль (ПГ)		CH 70,1 CH ₂ 66,9 CH ₃ 15,8	CH 5,4 CH ₂ 4,4 CH ₃ 1,4
Пропиленгликоль (концевое)		CH 70,5 CH ₂ 66,8 CH ₃ 19,1	CH 4,1 CH ₂ 4,4 CH ₃ 1,2
Триметилпропан (ТМП)		C-1 66,0 C-1' 64,2 C-2 41,5 или 42,7 C-3 23,5 C-4 7,5	H-1 4,2 H-1' 3,6 H-3 1,6 H-4 1,0
Пентаэритрит (ПЭ)		C-1 63,2 C-1' 61,1 C-2 44,4 или 43,0	H-1 4,2 H-1' 3,7
Триглицерид (ТГ)		C-1 62,2 C-2 69,2	—
Моноглицерид (МГ)		C-1 65,2 C-2 70,5 C-3 63,5	H-2 4,0 H-2 4,2 H-3 3,6

Рис. 3. Спектр ЯМР ^1H образца UPER-8 (хлороформ-d).Таблица 3. Исходные данные для определения количественного состава НПЭС UPER-8, полученные на основании спектра ЯМР ^1H .

Химический сдвиг сигнала, δ , м.д.	Интегральная интенсивность сигнала, I	Число протонов, соответствующих сигналу, p	Звено
7,55	2,00	2	ФА
6,85	0,76	2	МА
5,40	0,72	1	ПГ
4,20	4,62	1	ПГ (концевые)
		2	ПГ
		4	ЭГ, ДЭГ
3,75	0,58	4	ДЭГ
1,30	2,44	3	ПГ, ПГ (концевые)

В интегральную интенсивность набора сигналов с химическими сдвигами от 4,10 до 4,60 м. д. вносят вклад протоны метиленовых групп всех полифункциональных спиртов, указанных в таблице 3, а также протоны метиновой концевых остатков ПГ, поэтому для нахождения отношения ЭГ к ФА необходимо было предварительно принять во внимание пропорциональный вклад всех остальных спиртов:

$$I_{6,85} = 0,76; N_{\text{МА}}/N_{\text{ФА}} = I_{6,85}/p_{6,85} = 0,76/2 = 0,38;$$

$$I_{3,75} = 0,58; N_{\text{ДЭГ}}/N_{\text{ФА}} = I_{3,75}/p_{3,75} = 0,58/4 = 0,145;$$

$$I_{1,30} = 2,44; N_{\text{ПГ(общ)}}/N_{\text{ФА}} = I_{1,30}/p_{1,30} = 2,44/3 = 0,81;$$

$$I_{5,40} = 0,72; N_{\text{ПГ}}/N_{\text{ФА}} = I_{5,40}/p_{5,40} = 0,72/1 = 0,72;$$

$$N_{\text{ПГ(конц.)}}/N_{\text{ФА}} = (N_{\text{ПГ(общ)}} - N_{\text{ПГ}})/N_{\text{ФА}} = 0,81 - 0,72 = 0,09.$$

Таблица 4. Результаты расчета количественного состава НПЭС UPER-8.

	Содержание звеньев в образце, % мол.					Суммарное содержание кислотных звеньев, % мол.	Суммарное содержание спиртовых звеньев, % мол.	Коэффициент разбаланса
	ФА	МА	ПГ	ДЭГ	ЭГ			
Расчет по спектру ЯМР	34,3	13,0	27,8	5,0	19,9	47,3	52,7	1,11
Исходная рецептура	32,5	14,3	26,5	5,5	21,2	46,8	53,2	1,14
Относительная погрешность	5,5	9,1	5,0	9,6	6,0	1,1	0,9	2,6

В интегральную интенсивность набора сигналов с химическими сдвигами от 4,10 до 4,60 м.д. вносят вклад протоны метиленовых групп всех полифункциональных спиртов, указанных в таблице 3, а также протоны метиновой концевых остатков ПГ, поэтому для нахождения отношения ЭГ к ФА необходимо было предварительно принять во внимание пропорциональный вклад всех остальных спиртов:

$$I_{4,2} = 4,62;$$

$$I_{4,2(\text{ДЭГ})} = I_{3,75} \times (p_{4,2(\text{ДЭГ})}/p_{3,75}) = I_{3,75} = 0,58;$$

$$I_{4,2(\text{ПГ})} = I_{1,30} \times (p_{4,2(\text{ПГ})}/p_{1,30}) + N_{\text{ПГ(конц.)}}/N_{\text{ФА}} = 2,44 \times (2/3) + 0,09 = 1,63 + 0,09 = 1,72.$$

Таким образом, отношение числа звеньев ЭГ к звеньям ФА составляет:

$$N_{\text{ЭГ}}/N_{\text{ФА}} = (I_{4,2} - I_{4,2(\text{ДЭГ})} - I_{4,2(\text{ПГ})})/I_{4,2(\text{ЭГ})} = (4,62 - 0,58 - 1,72)/4 = 2,324 = 0,58.$$

Согласно полученным результатам, мольное соотношение ФА : МА : ПГ : ДЭГ : ЭГ составило 1 : 0,38 : 0,81 : 0,145 : 0,58. Рассчитанный исходя из этого соотношения количественный состав смолы UPER-8 приведен в таблице 4.

Выводы

Методом спектроскопии ЯМР установлен качественный и количественный состав полиэфира с относительной погрешностью, не превышающей 10%. Показана высокая точность и достоверность метода ЯМР спектроскопии для изучения полиэфирных смол.

Методику расчета, количественного состава полиэфирных смол, предложенную в работе, можно использовать как при разработке новых составов полиэфирных смол, так и при контроле качества уже выпускаемого ассортимента.

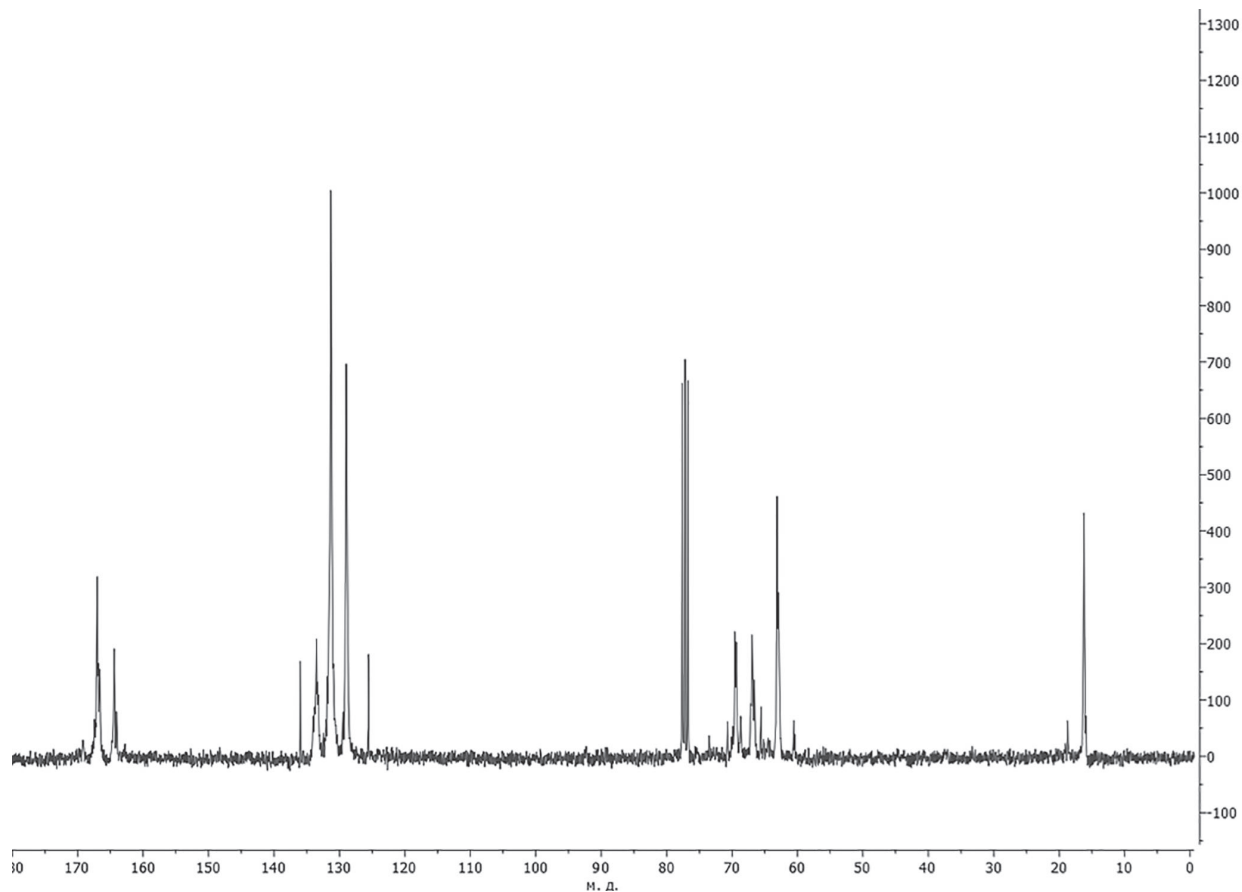


Рис. 4. Спектр ЯМР ^{13}C образца UPER-8 (хлороформ-d).

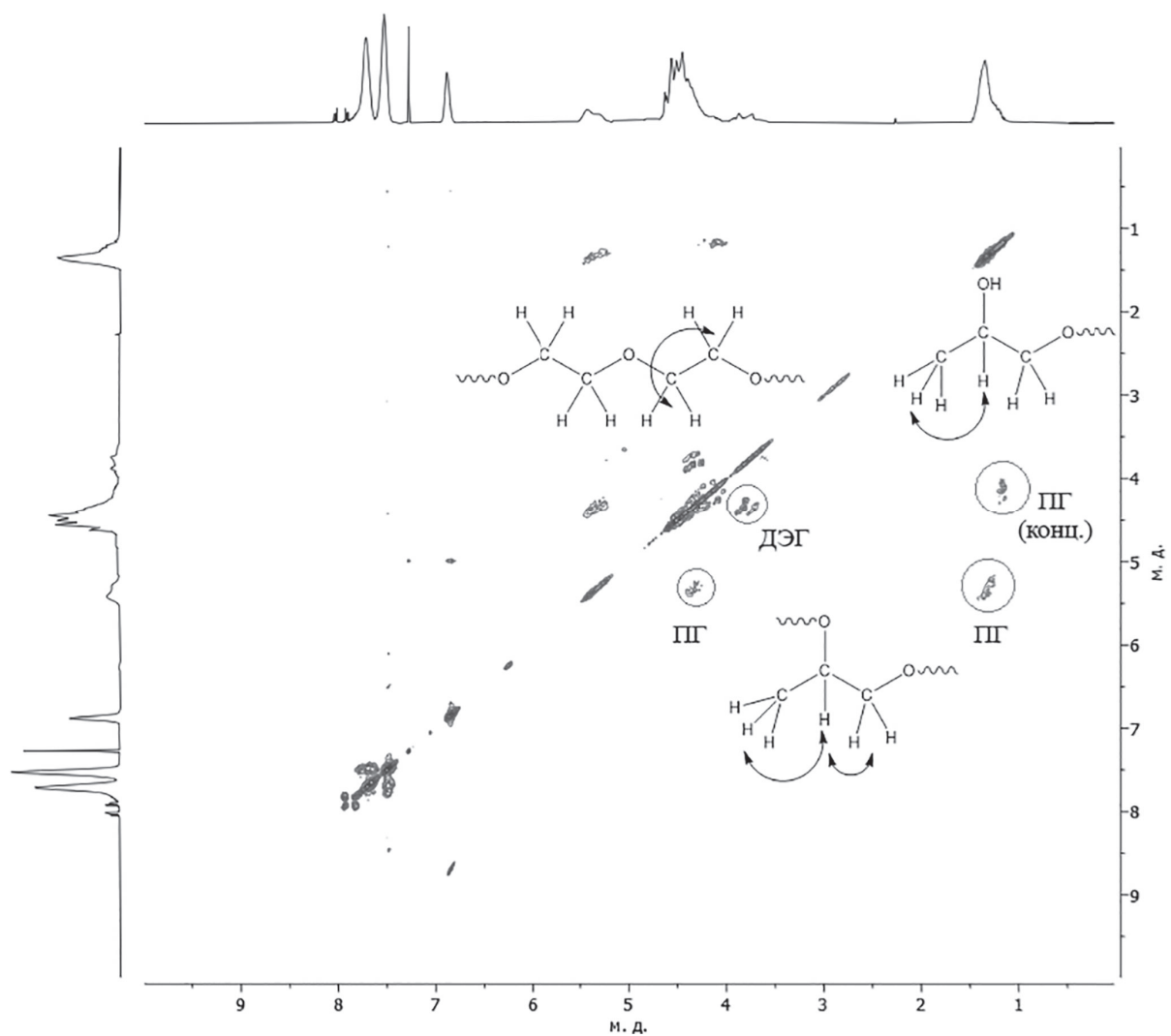


Рис. 5. Спектр ЯМР $\{^1\text{H};^1\text{H}\}$ COSY образца UPER-8 (хлороформ-d); стрелками показаны взаимодействия протонов.

Благодарности

Работа выполнена при использовании оборудования Центра коллективного пользования РТУ МИРЭА (соглашение № 075-15-2021-689 от 01.09.2021 (уникальный идентификационный номер 2296.61321X0010)).

Авторы выражают искреннюю благодарность научному сотруднику ЦКП РТУ МИРЭА Ничуговскому Артемию Игоревичу – за регистрацию ЯМР-спектров, консультации по спектроскопии ЯМР и помощь в подготовке статьи к публикации.

Литература

1. Пот, У. Полиэфиры и алкидные смолы / У. Пот; пер. с нем. Л.В. Казаковой; науч. ред.: С.С. Жечев, Л.А. Сахарова, О.А. Куликова. – М.: Пэйн-Медиа, 2009. – 232 с.
2. Справочник по композиционным материалам: в 2-х кн. Кн. 1 / под ред. Дж. Люблина; пер. с англ. А.Б. Геллера, М.М. Гельмонта; под ред. Б.Э. Геллера. – М.: Машиностроение, 1988. – 448 с.
3. Бениг, Г. Ненасыщенные полиэфиры / Г. Бениг; пер. с англ. под ред. Л.Н. Седова. – М.: Химия, 1968. – 256 с.
4. Седов, Л.Н. Ненасыщенные полиэфиры / Л.Н. Седов, З.В. Михайлова. – М.: Химия, 1977. – 232 с.
5. Киршанов К.А. Получение сложных олигоэфиров направленной гликолитической деструкцией отходов полиэтилентерефталата / К.А. Киршанов, А.Ю. Гервальд, Р.В. Томс // Пластические массы. – 2020. – Т. 1. – № 11–12. – С. 51–53.
6. Киршанов К.А. Исследование гликолиза полиэтилентерефталата смесью бис(2-гидроксиэтил) терефталата и его олигомеров / К.А. Киршанов, Р. В. Томс // Пластические массы. – 2021. – № 3–4. – С. 50–52.
7. Chaieichian, S. Synthesis of Unsaturated Polyester Resins from PET Wastes: Effect of a Novel Co-catalytic System on Glycolysis and Polyesterification Reactions / S. Chaieichian, S. Pourmahdian, F. Taromi [et al.] // Designed Monomers and Polymers. – 2008. – V. 11, №2. – P. 187–199.
8. Synthesis of unsaturated polyester resin from glycolysed postconsumer PET wastes / Duque-Ingunza [et al.] // Journal of Material Cycles and Waste Management. – 2013. – V. 15, №3. – P. 256–263.
9. Pączkowski, P. Green Composites Based on Unsaturated Polyester Resin from Recycled Poly(Ethylene Terephthalate) with Wood Flour as Filler – Synthesis, Characterization and Aging Effect / P. Pączkowski, A. Puszka, B. Gawdzik [et al.] // Polymers. – 2020. – V. 12, №12. – P. 2966.
10. Аналитическая химия полимеров: в 3-х т. Т. 1 / под ред. Г. Клайна; пер. с англ. под ред. А.П. Крешкова. – М.: Изд-во иностр. лит., 1963. – 592 с.
11. Методы анализа лакокрасочных материалов / С.Т. Байбаева [и др.]. – М.: Химия, 1974 – 472 с.
12. Spyros, A. Characterization of Unsaturated Polyester and Alkyd Resins Using One- and Two-Dimensional NMR Spectroscopy / A. Spyros // Journal of Applied Polymer Science. – 2003. – Vol. 88, №7. – P. 1881–1888.
13. Spyros, A. Quantitative Determination of the Distribution of Free Hydroxylic and Carboxylic Groups in Unsaturated Polyester and Alkyd Resins by 31P-NMR Spectroscopy / A. Spyros // Journal of Applied Polymer Science. – 2002. – Vol. 83, №8. – P. 1635–1642.
14. Analysis and aging of unsaturated polyester resins in contemporary art installations by NMR spectroscopy / G. Stamatakis [et al.] // Analytical and Bioanalytical Chemistry. – 2010. – Vol. 398, №7–8. – P. 3202–3214.