

УДК 678.674:678.01:53

**ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИЭФИРНЫХ ПЛАСТИФИКАТОРОВ МЕТОДОМ
ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА.
ИДЕНТИФИКАЦИЯ СТРОЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ
МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА**

**Я. Г. Урман, Т. С. Храмова, В. Г. Горбунова,
Р. С. Барштейн, И. Я. Слоним**

В последние годы синтезу и исследованию полиэфирных пластификаторов посвящено большое количество работ [1—4]. Отличаясь большим молекулярным весом в сравнении с широко применяемыми пластификаторами диоктилфталатом, дибутилфталатом, диоктилсебацинатом и др., полиэфирные пластификаторы обеспечивают возможность получения на их основе материалов, удовлетворительно работающих в агрессивной среде [3], в контакте с другими полимерами [5], при истирании [6] и повышенных температурах [7].

Однако несмотря на большую важность полиэфирных пластификаторов, состав и строение их изучены недостаточно. В настоящей работе полиэфирные пластификаторы исследовали методом ЯМР. В имеющихся работах по ЯМР в сложных полиэфирах решались следующие проблемы: идентификация компонентов ненасыщенных и насыщенных полиэфирных смол [8—10], определение состава и строения цепи сополиэфиров [8—14], цистранс-изомеризация в ходе переэтерификации [15, 16], определение молекулярного веса полиэфиров [9, 17].

Данная работа посвящена изучению методом ЯМР высокого разрешения полиэфирных пластификаторов на основе адипиновой кислоты и различных диолов. Применимый для определения молекулярного веса этих полиэфиров метод эбуллиоскопии весьма чувствителен к присутствию следов воды и часто дает неправильные результаты. Методы анализа состава и строения пластификаторов также не дают достаточной информации. Задачей данного исследования являлась поэтому разработка методики определения с помощью ЯМР молекулярного веса, а также подтверждение строения синтезированных полиэфиров.

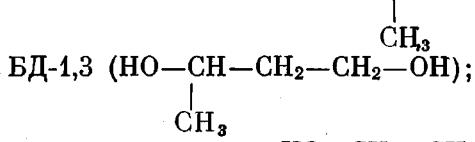
Экспериментальная часть

Изучали полиэфирные пластификаторы общей формулы $BC - [AK - GL]_n - AK - BC$ на основе адипиновой кислоты (АК) и различных гликолов (ГЛ): этиленгликоля (ЭГ), бутандиола-1,4 (БД-1,4), пентандиола-1,5 (ПД-1,5), гександиола-1,6 (ГД-1,6), пропиленгликоля-1,2 (ПГ-1,2), бутандиола-1,3 (БД-1,3), ди-, три-, тетра- и полиэтиленгликоля (ДЭГ, ТРЭГ, ТЭГ и ПЭГ соответственно). Все полиэфиры содержали *n*-бутиксильные концевые группы (БС). Полиэфиры получали методом переэтерификации дибутиладипината гликолями [18]. Исследуемые полиэфирные пластификаторы имели кислотное число не более 2 мг КОН, плотность $d \leq 1,160 \text{ г/см}^3$ и вязкость $\eta \leq 50 \text{ пас}$.

Для съемки спектров ЯМР готовили 30—50%-ные растворы полиэфиров в CCl_4 с внутренним стандартом — гексаметилдисилоксаном (ГМДС). Спектры ЯМР снимали на спектрометре ЦЛА [19] на частоте 60 MHz при 65—70°. Химические сдвиги выражали в миллионных долях относительно тетраметилсилана (в δ-шкале).

Результаты и обсуждение

Идентификация строения полиэфиров. Все изученные полиэфиры можно разделить на три группы в зависимости от использовавшегося в поликонденсации с АК диола: а) полиэфиры на основе алкиленгликолей $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$, где $n = 2$ (ЭГ), 4 (БД-1,4), 5 (ПД-1,5), 6 (ГД-1,6); б) на основе изоалкиленгликолей ПГ-1,2 ($\text{OH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{OH}$) и



в) на основе оксиалкиленгликолей — $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-[\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}]_n-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$, где $n = 0$ (ДЭГ), 1 (ТРЭГ), 2 (ТЭГ) и $n > 2$ (ПЭГ).

Характерные спектры ЯМР полиэфиров этих трех групп приведены ниже. Отнесение сигналов в спектрах проводили по данным каталогов [20, 21] и работ [8, 9].

Полиэфиры на основе алкиленгликолей. Спектр ЯМР полиэтиленадипата с концевыми бутоксильными группами (рисунок а) содержит следующие сигналы: сигнал эталона — ГМДС при $0,06\delta$, тройственный сигнал концевых метильных групп БС при $0,95\delta$, сигнал метиленовых протонов в фрагментах $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ при $1,67\delta$ (протоны АК и БС), сигнал метиленовых протонов, соседних с карбонилом $-\text{CH}_2-\overset{\parallel}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-$, при $2,37\delta$ (протоны АК), тройственный сигнал метилено-

вых протонов БС в фрагментах $-\text{CH}_2-\overset{\parallel}{\underset{\text{O}}{\text{O}}}-\text{C}-$ при $4,2\delta$ и интенсивный

синглет протонов ЭГ при $4,4\delta$. Очень похожий спектр дает полиэфир на основе АК и ГД-1,6 (рисунок, б). Несколько другой вид имеет лишь сигнал при $\sim 1,6\delta$, так как помимо протонов АК и БС в него вносят вклад также протоны неконцевых метиленовых групп ГД-1,6, и сигнал протонов $-\text{CH}_2-\overset{\parallel}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-$ при $\sim 4,1\delta$, от остатков БС и ГД-1,6, представляющий со-

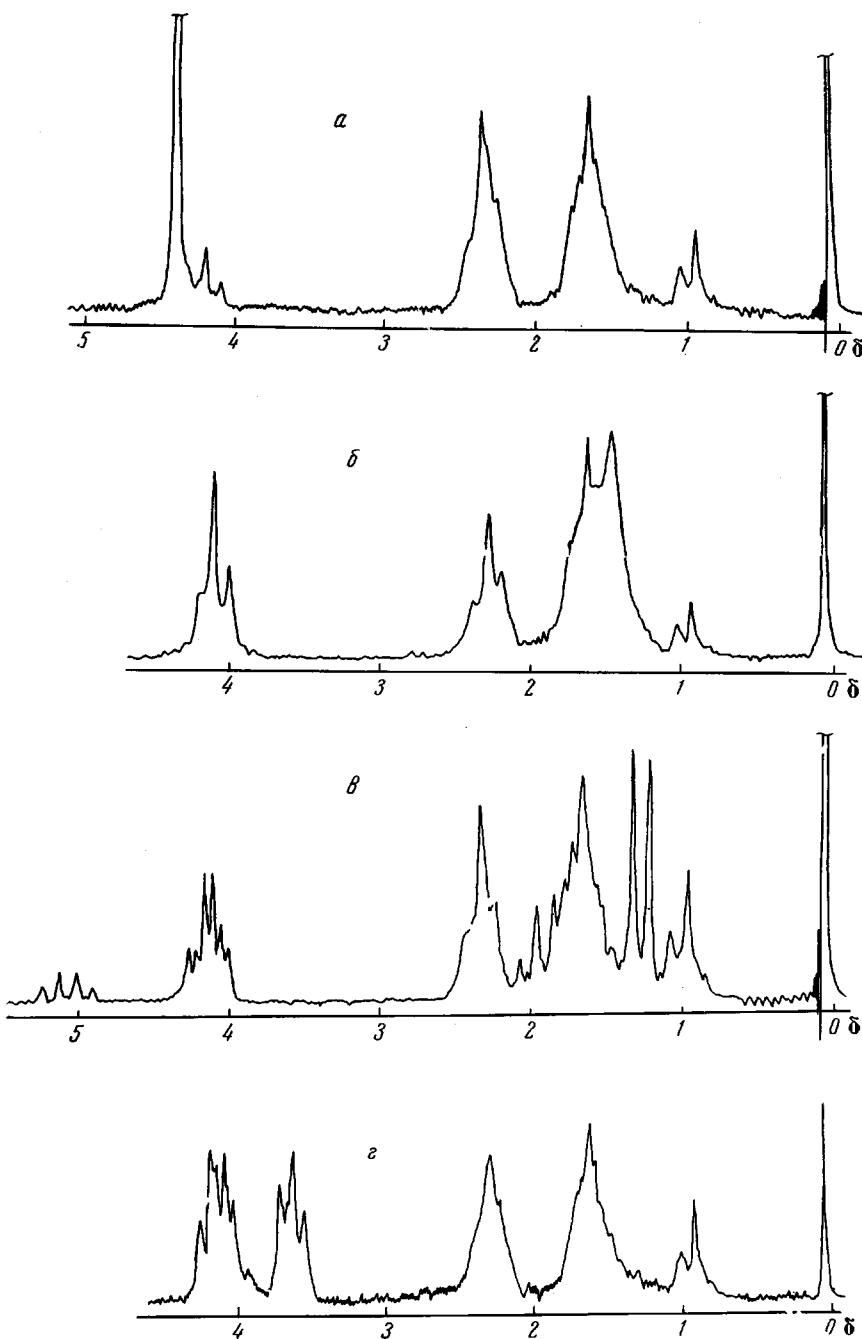
бой наложение двух триплетов.

Полиэфиры на основе изоалкиленгликолей. Характерной особенностью спектра ЯМР полиэфира на основе АК и БД-1,3 (рисунок, в), а также на основе АК и ПГ-1,2 является наличие интенсивного дублета при $1,27\delta$, принадлежащего боковым CH_2 -группам, и мультиплета метинового протона БД-1,3 при $\sim 5,1\delta$. Нужно отметить также, что вблизи 2δ видна часть сигнала (квадруплета) метиленовых протонов $-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ БД-1,3.

Полиэфиры на основе оксиалкиленгликолей. В спектре полиэфира на основе АК и ДЭГ (рисунок, г) метиленовые протоны ДЭГ типа $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\parallel}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-$ дают сигнал при $\sim 3,6\delta$, а метиленовые протоны ДЭГ типа $-\text{C}-\overset{\parallel}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ (вместе с аналогичными

протонами БС) — сигнал вблизи $4,1\delta$. У полиэфиров с ТРЭГ, ТЭГ и особенно с ПЭГ интенсивность сигнала $3,6\delta$, как и следовало ожидать, сильно возрастает.

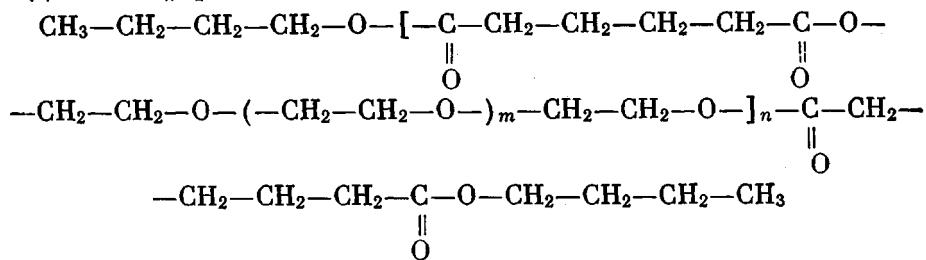
Таким образом, спектры ЯМР подтверждают предполагаемое строение изученных полиэфиров.



Спектры ЯМР: *α* — полиэтиленадипат; *β* — полиэфир на основе АК и ГД-1,6; *γ* — полиэфир на основе АК и БД-1,3; *δ* — полидизтиленгликольадипат

Определение молекулярного веса. В спектрах всех полиэфиров достаточно отчетливо наблюдается неперекрывающийся с другими сигналами триплет концевых метильных протонов БС при $0,95\delta$, что дает возможность определить среднечисловые (по концевым группам) молекулярные веса \bar{M}_n . Например, для полидизтиленгликольадипата, спектр которого приведен на рисунке, *γ*, $\bar{n} = 1,5 (S_2 / S_1) - 3 = 1,5 (S_3 / S_1) - 1 = 1,5 (S_4 / S_1) = 1,5 (S_5 / S_1) - 1$, где $S_1 - S_5$ — площади сигналов при $0,95$; $1,7$; $2,3$; $3,6$; $4,1 \delta$ на рисунке, *γ* и $M_n = 258 + 216 \bar{n}$.

Для полиэфира на основе АК и ПЭГ



по спектру ЯМР можно определить \bar{m} и \bar{n} , т. е. молекулярный вес ПЭГ и молекулярный вес полиэфира. Определение \bar{n} производится точно так же, как в предыдущем примере. Площадь сигнала S_4 в отличие от предыдущего случая равна $4n(m+1)$, и \bar{m} можно определить, например, из выражения:

$$\bar{m} = \left[\left(\frac{\bar{n} + 1}{\bar{n}} \right) \frac{S_4}{S_5} \right] - 1$$

В таблице собраны определенные по спектрам ЯМР значения \bar{M}_n для всех изученных полиэфиров. Здесь же для сравнения приведены значения \bar{M}_n , определенные методом эбуллиоскопии. За исключением полиэфиров на основе ТРЭГ, ТЭГ и ПЭГ совпадение можно считать удовлетворительным. Большие расхождения, наблюдающиеся для полиэфиров на основе ТРЭГ, ТЭГ и ПЭГ, объясняются влиянием примеси воды на эбуллиоскопи-

Среднечисловые молекулярные веса полиэфиров

Тип полиэфира	Мол. вес по данным ЯМР	Мол. вес по данным эбуллиоскопии	Тип полиэфира	Мол. вес по данным ЯМР	Мол. вес по данным эбуллиоскопии
АК+ЭГ	1500 ± 200	1300	АК+ДЭГ	900 ± 170	800
АК+БД-1,4	800 ± 60	900	АК+ТРЭГ	1850 ± 250	1300
АК+ПД-1,5	1800 ± 200	1400	АК+ТЭГ	4900 ± 400	1900
АК+ГД-1,6	1100 ± 100	960	АК+ПЭГ	$\approx 10\ 000$	2300
АК+ПГ-1,2	750 ± 100	770		\bar{M}_n ПЭГ = 410	
АК+БД-1,3	580 ± 60	730			

ческое определение. В спектрах ЯМР этих полиэфиров виден сигнал протонов воды в области 5δ , сравнимый по площади с сигналом концевых групп и сдвигающийся при подкислении раствора.

Таким образом, с помощью метода ЯМР среднечисловой молекулярный вес полиэфиров определяется с точностью 10–15 %. Преимуществом метода является независимость точности определения от присутствия в образце следов воды. Метод ЯМР, как и все методы определения \bar{M}_n с помощью анализа концевых групп [22], является прямым и не требует калибровки с помощью какого-либо другого метода. Однако он обладает и присущим всем подобным методам недостатком: чувствительность его падает по мере увеличения \bar{M}_n вследствие уменьшения концентрации концевых групп. Предложенный метод дает надежные результаты до значений $\bar{M}_n \sim 5000$, а при больших значениях \bar{M}_n площадь сигнала концевых метильных групп мала, и точность определения сильно падает.

Выходы

1. Сняты спектры ЯМР и подтверждено строение полиэфирных пластификаторов на основе adipиновой кислоты и десяти различных диолов.

2. Разработана методика и проведены определения среднечислового молекулярного веса \bar{M}_n полиэфиров. Предложенная методика применима до $\bar{M}_n \sim 5000$ при точности 10—15 %.

Научно-исследовательский институт
пластиических масс

Поступила в редакцию
8 I 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. J. E. Kogoly, E. M. Beavers, Industr. and Engng Chem., 45, 1060, 1953.
2. A. Hill, Brit. Plast., 32, 74, 1959.
3. R. M. Brice, J. M. Eakman, D. M. Kaufer, SPE Journal, 19, 9, 1963.
4. Р. С. Барштейн, П. З. Ли, Пласт. массы, 1967, № 12, 40.
5. Р. С. Барштейн, В. Г. Горбунова, Пласт. массы, 1968, № 6, 13.
6. Е. Г. Лурье, С. Б. Ратнер, Р. С. Барштейн, Докл. АН СССР, 169, 4370, 1963.
7. К. Тиниус, Пластификаторы, изд-во «Химия», 1964.
8. D. F. Percival, M. P. Stevens, Analyt. Chem., 36, 1574, 1964.
9. E. G. Brame, R. C. Ferguson, G. J. Thomas, Analyt. Chem., 39, 517, 1967.
10. M. A. Zalmanski, Ind. chim., 55, 255, 1968.
11. Т. С. Храмова, Я. Г. Урман, О. А. Мочалова, Ф. М. Медведева, И. Я. Слоним, Высокомолек. соед., А10, 894, 1968.
12. R. Yamadera, M. Mignano, J. Polymer Sci., 5, A1, 2259, 1967.
13. T. Nagada, N. Ueda, Chem. High Polymers, Japan, 22, 685, 1965.
14. M. Murano, Y. Kaneishi, R. Yamadera, J. Polymer Sci., A3, 2698, 1965.
15. L. G. Curtis, D. L. Edwards, R. M. Simons, P. J. Trent, P. T. Bramer, Industr. and Engng Chem., Prod. Res. Develop., 3, 218, 1964.
16. J. C. W. Chien, J. F. Walker, J. Polymer Sci., 45, 239, 1960.
17. T. F. Page, W. E. Bresler, Analyt. Chem., 36, 1981, 1964.
18. Р. С. Барштейн, П. З. Ли, Пласт. массы, 1967, № 9, 30.
19. А. Н. Любимов, И. З. Белицкий, И. Я. Слоним, А. Ф. Вареник, В. И. Федоров, Заводск. лаб., 32, 1163, 1966.
20. N. S. Bhacca, L. F. Johnson, J. N. Shoolery, Varian NMR Spectra Catalog, Palo Alto, California, vol. I, 1962.
21. N. S. Bhacca, D. P. Hollis, L. F. Johnson, E. A. Pier, Varian NMR Spectra Catalog. Palo Alto, California, vol. II, 1963.
22. Г. Прейс, Сб. Методы исследования полимеров, Изд-во иностр. лит., 1961, стр. 272.

STUDIES OF POLYESTER PLASTICIZERS BY MEANS OF NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE. IDENTIFICATION OF STRUCTURE AND DETERMINATION OF MOLECULAR WEIGHT

Ya. G. Urman, T. S. Khramova, V. G. Gorbunova,
R. S. Barshtein, I. Ya. Slonim

Summary

Structures of polyester plasticizers based on adipic acid and ten different diols have been confirmed by NMR spectroscopy. Technique for determination of \bar{M}_n values for the polymers has been developed and tested. The technique is applicable to $\bar{M}_n \sim 5000$ with accuracy 10—15 %.