

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 9

1978

УДК 541.64:543.422.23

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИЭФИРНЫХ ПЛАСТИФИКАТОРОВ МЕТОДОМ ЯМР^Н И ¹³С

*Булат А. Х., Слоним И. Я., Урман Я. Г.,
Барштейн Р. С., Горбунова В. Г., Сорокина И. А.*

Разработаны методы исследования кинетики гидролиза полизифирных пластификаторов с концевыми алкоксильными и ацильными группами с помощью ЯМР^Н и ¹³С. Показано, что независимо от природы и размера концевой группы связь неопентилгликоль – кислота более устойчива к гидролизу, чем связь этиленгликоль – кислота. Обнаружено также, что гидролитическая стойкость сложноэфирных связей, которые образует в полизифире монофункциональный реагент, падает с уменьшением длины углеводородной цепочки этого реагента. При достаточно длинноцепочечных концевых группах гидролитическая стойкость полизифирных пластификаторов определяется устойчивостью связей дикарбоновая кислота – гликоль.

Для ряда полизифирных пластификаторов, находящих все более широкое применение при разработке полимерных композиций, характерно наличие в цепи двух типов сложноэфирных связей: дикарбоновая кислота – гликоль и дикарбоновая кислота – спирт (для полизифиров с алкоксильными концами), монокарбоновая кислота – гликоль и дикарбоновая кислота – гликоль (для полизифиров с ацильными концами). Устойчивость связей к гидролитической деструкции может быть различной, и определение «слабого» места имеет существенное значение при выборе исходных продуктов для синтеза полизифирных пластификаторов, способных работать во влажной среде. Метод исследования кинетики гидролиза полизифиров по изменению кислотного числа [1, 2] позволяет получить представление только о брутто-процессе. Метод ЯМР, как было показано в работе [3], дает возможность оценить сравнительную гидролитическую стойкость связей различного типа.

Гидролиз полизифиров проводили в нейтральной среде в запаянных ампулах при 100°.

Спектры ЯМР^Н снимали на спектрометре C-60-HL фирмы «Джеол». Рабочая частота спектрометра 60 МГц. Спектры ЯМР¹³С были получены на спектрометре фирмы «Брукер» WH-90 (рабочая частота прибора 22,63 МГц) методом Фурье-преобразования с применением широкополосной развязки от спин-спинового взаимодействия с протонами. При измерении химических сдвигов в качестве внутреннего стандарта использовали гексаметилдисилоксан, химический сдвиг которого относительно тетраметилсилина (TMS) равен 2,4 м. д. Для оценки влияния ядерного эффекта Оверхаузера (ЯЭО) был применен метод стробируемой развязки («gated decoupling»). Оказалось, что усиление используемых при расчете сигналов однотипных групп за счет ЯЭО практически одинаково.

Исследованные нами полизифирные пластификаторы: полиэтиленгликольадипинат с концевыми бутоксильными и метоксильными группами (ПЭА), полинеопентилгликольадипинат с концевыми бутоксильными и метоксильными группами (ПНА), полипропиленгликольадипинат с концевыми бутоксильными группами (ППА), ПЭА с концевыми группами, этирифицированными валериановой кислотой (ВК), каприновой (КК), лауриновой (ЛК), ПНА с концевыми группами, этирифицированными ВК, КК и ЛК.

Полиэфирные пластификаторы с алcoxильными концевыми группами. Метод ЯМР¹Н позволяет исследовать процесс гидролитической деструкции полиэфиров на основе неопентилгликоля, а также полиэфира ПЭА с концевыми метоксильными группами. Изменения, происходящие в спектре ЯМР¹Н полиэфирного пластификатора в ходе гидролиза, рассмотрим на примере ПНА с концевыми бутоксильными группами. При разрыве связи адициновая кислота — неопентилгликоль (АК — НПГ) образуются концевые неопентилгликольные и кислотные звенья, а на более глубоких стадиях — свободные НПГ и АК. В случае разрыва связи АК — бутиловый спирт (БС) выделяется свободный БС.

Сравнение спектров ЯМР¹Н исходного и гидролизованного полиэфира показывает, что сигналы протонов АК при всех этих превращениях почти не изменяются, а наиболее существенные изменения происходят в той об-

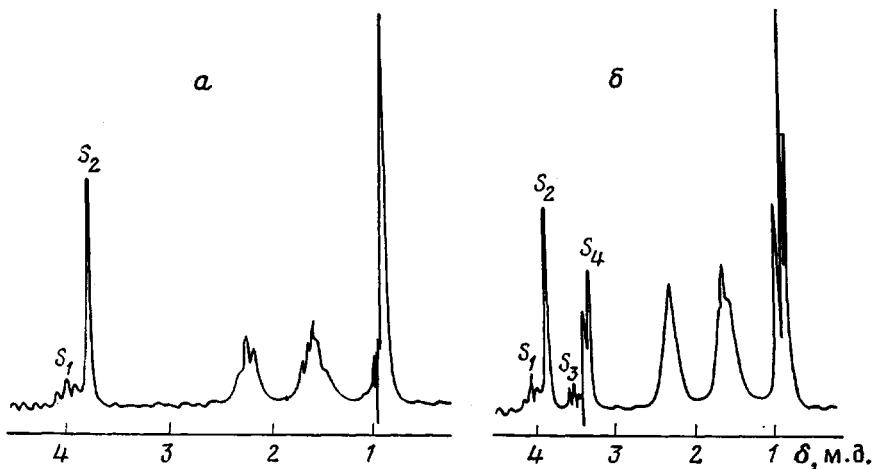


Рис. 1. Спектры ЯМР¹Н ПНА с концевыми κ -бутоксильными группами: *а* — исходный полиэфир, *б* — через 10 суток гидролиза

ласти спектра, где дают сигналы протоны метильных групп НПГ (0,89—1,0 м.д.) и метиленовых групп НПГ и БС, связанных с атомом кислорода (3,4—4,0 м.д.). В спектре исходного полиэфира (рис. 1, *а*) в области 3,4—4,0 м.д. имеются два сигнала, принадлежащие метиленовым протонам БС (триплет при 4,0 м.д., площадь S_1) и НПГ (синглет при 3,8 м.д., S_2) при сложноэфирной связи. В спектре полиэфира, подвергнутого гидролизу (рис. 1, *б*), появляются, кроме того, сигналы метиленовых протонов, соседних с гидроксильной группой в свободном БС (триплет при 3,6 м.д., S_3), в концевом и свободном НПГ (дублетный пик при 3,4 м.д., S_4). По изменению интенсивностей этих сигналов в ходе гидролитической деструкции мы рассчитали число разорванных в молекуле полиэфира связей АК — НПГ (*а*) и АК — БС (*б*)

$$a = (2n+2)S_4 / \sum_{i=1}^{i=4} S_i \quad b = (2n+2)S_3 / \sum_{i=1}^{i=4} S_i \quad (1)$$

Учитывая число связей кислота — гликоль ($2n$) и кислота — спирт (2) в цепи исходного полиэфира, можно определить долю разорванных связей обоих типов. Интересно отметить, что при гидролизе ПНА происходит расщепление сигнала метильных протонов НПГ (рис. 1, *б*) на три пика, которые в порядке убывания степени экранирования отвечают НПГ свободно-

му, концевому и связанному. По соотношению интенсивностей этих пиков можно определить доли НПГ в различных состояниях (соответственно x , y и z), связанных с величиной a следующим соотношением:

$$a = n(y+2x) \quad (2)$$

Изучение процесса гидролитической деструкции ППА и ПЭА оказалось возможным только с помощью метода ЯМР¹³C. Для спектра ЯМР¹³C область 62–73 м.д. (гидролизованного ППА (рис. 2)) отнесение и химические сдвиги приведены в табл. 1.

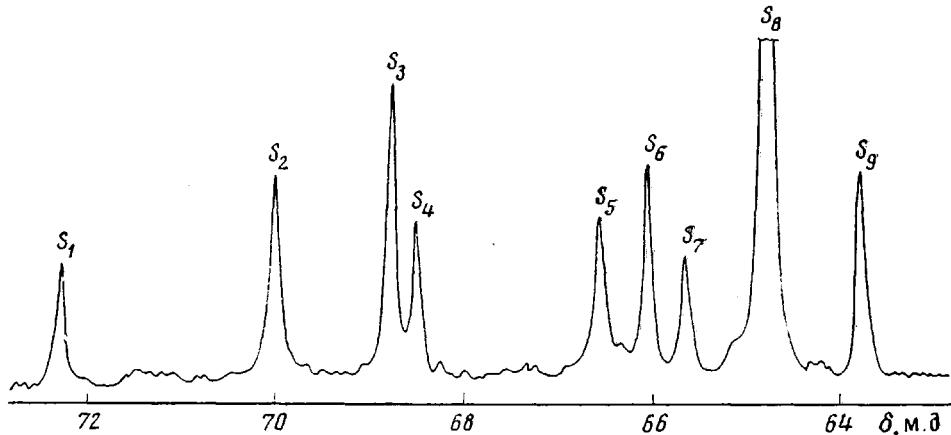


Рис. 2. Спектр ЯМР¹³C гидролизованного ППА. Число накоплений 4000

Отнесение линий проведено с помощью спектров ЯМР¹³C индивидуальных соединений — пропиленгликоля-1,2 (ПГ), БС, дибутиладипината и спектра ЯМР¹³C полиэфира ППА, снятого с развязкой и без развязки спин-спинового взаимодействия с протонами [4].

Обозначим число гидролитически расщепленных в молекуле ППА связей АК–ПГ_{связь} через c (связь $\sim\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2-$) и d (связь $\sim\text{C}(\text{O})\text{OCH}(\text{CH}_3)-$); АК–ПГ_{конц} через c' (связь $\sim\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$) и d' (связь $\sim\text{C}(\text{O})\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$); АК–БС через e .

При одновременном протекании гидролиза по связям АК–ПГ_{связь}, АК–ПГ_{конц} и АК–БС в соответствии с приведенным в табл. 1 отнесением выражения для S_1 – S_9 будут иметь следующий вид:

$$\begin{aligned} S_1 &= S_7 = (c-d') \cdot \text{const}; \quad S_2 = S_6 = (d-c') \cdot \text{const} \\ S_3 &= (n-d+c'+d'-c) \cdot \text{const} \\ S_4 &= (c'+d') \cdot \text{const}; \quad S_5 = (n-c-d) \cdot \text{const} \\ S_8 &= (2-e) \cdot \text{const}; \quad S_9 = e \cdot \text{const} \end{aligned} \quad (3)$$

$\sum_{i=1}^{i=7} S_i = 2n \cdot \text{const}$, где n — степень поликонденсации ППА; const — приборная постоянная.

Решая систему уравнений (3), получаем формулы для расчета числа гидролизованных в молекуле ППА связей АК–ПГ ($c+d+c'+d'$), АК–БС (e), а также сложноэфирных связей первичных ($c+c'$) и вторичных ($d+d'$) гидроксильных групп ПГ с АК

$$c+d+c'+d'=2n(S_1+S_2+2S_4) \quad / \sum_{i=1}^{i=7} S_i,$$

Таблица 1

Отнесение линий в спектре ЯМР ^{13}C гидролизованного ППА (С — атом, дающий сигнал)

Площадь	Химический сдвиг относительно ТМС, м.д.	Отнесение					
		ПГ _{своб}	ПГ [*] _{к. п}	ПГ [*] _{к. в}	ПГ _{связ}	ВС _{связ}	ВС _{своб}
S_1	72,3	—	<u>CHOC(O)</u>	—	—	—	—
S_2	70,0	—	—	<u>CH₂OC(O)</u>	—	—	—
S_3	68,8	<u>CHOH</u>	—	—	<u>CHOC(O)</u>	—	—
S_4	68,5	<u>CH₂OH</u>	—	—	—	—	—
S_5	66,5	—	—	—	<u>CH₂OC(O)</u>	—	—
S_6	66,1	—	—	<u>CHOH</u>	—	—	—
S_7	65,8	—	<u>CH₂OH</u>	—	—	—	—
S_8	64,3	—	—	—	—	<u>CH₂OC(O)</u>	—
S_9	62,8	—	—	—	—	—	<u>CH₂OH</u>

* ПГ_{к. п.}, ПГ_{к. в.} — ПГ концевой первичный и концевой вторичный.

Таблица 2

Отнесение линий в спектре ЯМР ^{13}C раствора реакционной смеси ПЭА * — H_2O в ацетоне (С — атом, дающий сигнал)

Площадь	Химический сдвиг относительно ТМС, м.д.	Отнесение						
		ВК _{своб}	ВК _{связ}	АК _{своб}	АК _{связ}	АК _{конц}	ЭГ _{своб}	ЭГ _{связ}
S_1	177,4	<u>C(O)OH</u>	—	—	—	—	—	—
S_2	176,9	—	—	<u>-C(O)OH</u>	—	<u>~C(O)OH</u>	—	—
S_3	174,9	—	<u>~C(O)O</u>	—	—	<u>~C(O)O</u>	—	—
S_4	174,5	—	—	—	<u>~C(O)O</u>	—	—	—
S_5	66,7	—	—	—	—	—	[CH ₂ OH] ₂	<u>~CH₂OH</u>
S_6	64,1	—	—	—	—	—	[CH ₂ OC(O)] ₂	—
S_7	63,2	—	—	—	—	—	—	<u>~CH₂OC(O)</u>
S_8	60,8	—	—	—	—	—	—	—

* Концевые группы ПЭА этерифицированы ВК.

(4)

$$e = 2S_9 / (S_8 + S_9)$$

$$c+c' = 2n(S_1+S_4) / \sum_{i=1}^{i=7} S_i$$

$$d+d' = 2n(S_2+S_4) / \sum_{i=1}^{i=7} S_i$$

Доля разорванных сложноэфирных связей вторичных гидроксильных групп ПГ с АК равна $(d+d')/n$, а первичных гидроксильных групп $-(c+c')/n$. На рис. 3 приведены зависимости этих величин от времени гидролиза. Сравнение кривых 1 и 2 показывает, что вторичная гидроксильная группа ПГ образует менее стойкую к гидролизу связь с АК, чем первичная гидроксильная группа.

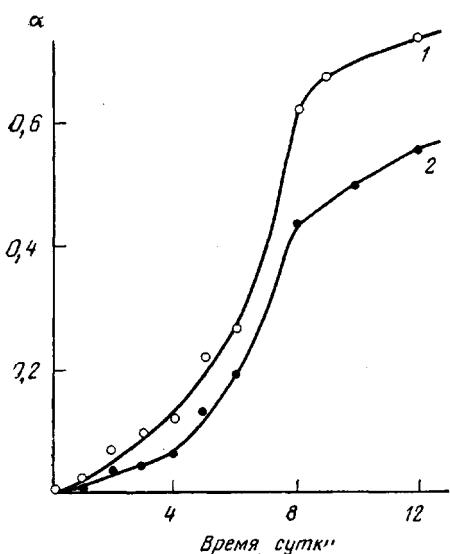


Рис. 3. Зависимость доли разорванных связей АК-ПГ (α) от времени гидролиза; сложноэфирная связь образована вторичной (1) и первичной гидроксильной группой (2).

ленгликоля (60–70 м.д.) и карбонильных групп (рис. 4). Отнесение сигналов (табл. 2) проведено с помощью спектров ЯМР¹³С модельных соединений — этиленгликоля (ЭГ), ВК и АК.

Обозначим число гидролитически расщепленных в молекуле полиэфира связей: АК_{связ}—ЭГ_{связ} через f (при разрыве этой связи образуются концевые гликольные и кислотные звенья); АК_{связ}—ЭГ_{конц} через g (образуются концевые кислотные звенья и свободный ЭГ); АК_{конц}—ЭГ_{связ} через h (образуются концевые гликольные звенья и свободная АК); ВК—ЭГ_{связ} через i (образуются концевые гликольные звенья и свободная ВК); ВК—ЭГ_{конц} через k (образуются свободный ЭГ и ВК).

В соответствии с приведенным в табл. 2 отнесением, выражения для площадей S_1 — S_4 будут иметь следующий вид:

$$\begin{aligned} S_1 &= (i+k) \text{const}; \quad S_2 = (f+g+h) \text{const} \\ S_3 &= (2+f+g-h-i-k) \text{const} \\ S_4 &= [2n-2(f+g)] \text{const} \end{aligned} \quad (5)$$

Решая систему уравнений (5), получаем формулы для расчета числа гидролизованных в молекуле полиэфира связей обоих типов (АК—ЭГ и

ВК-ЭГ)

$$f+g+h = (2n+2)S_2 / \sum_{i=1}^{i=4} S_i \quad (6)$$

$$i+k = (2n+2)S_1 / \sum_{i=1}^{i=4} S_i$$

Доли разорванных связей АК-ЭГ и ВК-ЭГ равны $(f+g+h)/2n$ и $(i+k)/2$ соответственно.

Аналогичным путем составляется и система уравнений, которые описывают изменения площадей сигналов S_5-S_8 в ходе гидролиза. Решение

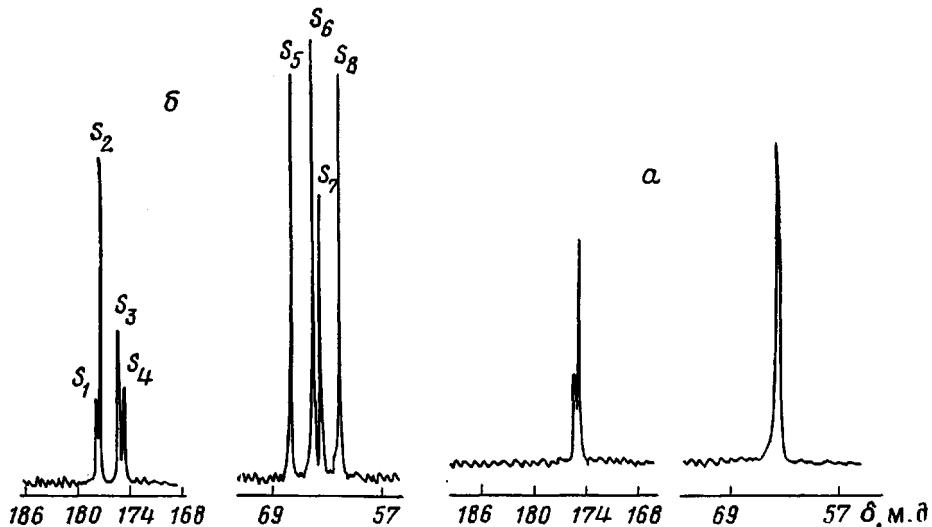


Рис. 4. Спектры ЯМР¹³С (область сигналов 60–180 м.д.) ПЭА с концевыми группами, этирифицированными ВК: а – исходный полиэфир, б – через 30 суток гидролиза

этой системы показывает, что в спектре ЯМР¹³С гидролизованного полиэфира, так же как и в спектре ЯМР¹H, по сигналам метиленовых групп ЭГ можно определить лишь суммарное число разорванных в молекуле полиэфира связей $f+g+h+i+k$. Результаты расчета этой величины по сигналам CH₂-групп гликоля в спектрах ЯМР¹H и по сигналам карбонильных групп кислот и CH₂-групп гликоля в спектрах ЯМР¹³С хорошо согласуются между собой.

На рис. 5–7 приведены кинетические кривые гидролиза полиэфирных пластификаторов, на основании которых можно сделать вывод о влиянии природы концевых групп и гликоля на гидролитическую стойкость сложноэфирных связей.

Влияние природы гликоля. Независимо от природы и размера концевой группы (бутиксильная, метоксильная, валериановокислая, каприновокислая) связь НПГ – кислота (моно- и дикарбоновая) более устойчива к гидролизу, чем связь ЭГ – кислота. Это, по-видимому, обусловлено ослаблением взаимного индуктивного влияния сложноэфирных групп в ПНА вследствие увеличения длины углеводородной цепочки гликоля и стericеским экранированием сложноэфирной связи метильными группами НПГ.

Сравнение кривых 1, 3 и 5 на рис. 5, а показывает, что гидролитическая стойкость связи кислота – гликоль падает в ряду НПГ > ПГ > ЭГ. Полученные результаты согласуются с данными работы [2]: константы скоро-

сти гидролиза полиэфирных пластикаторов с бутоксильными концами увеличиваются в ряду ПНА < ППА < ПЭА.

Влияние природы концевых групп. В изученных нами полиэфирах гидролитическая стойкость сложноэфирных связей, которые образует монофункциональный реагент, зависит от его строения. Из рис. 6 видно, что устойчивость к гидролизу связи гликоль — монокарбоновая кислота растет с увеличением длины углеводородной цепочки ацильного радикала (в ряду ВК < КК < ЛК). Это, по-видимому, обусловлено тем, что с накоплением метиленовых групп величина положительного заряда на карбонильном

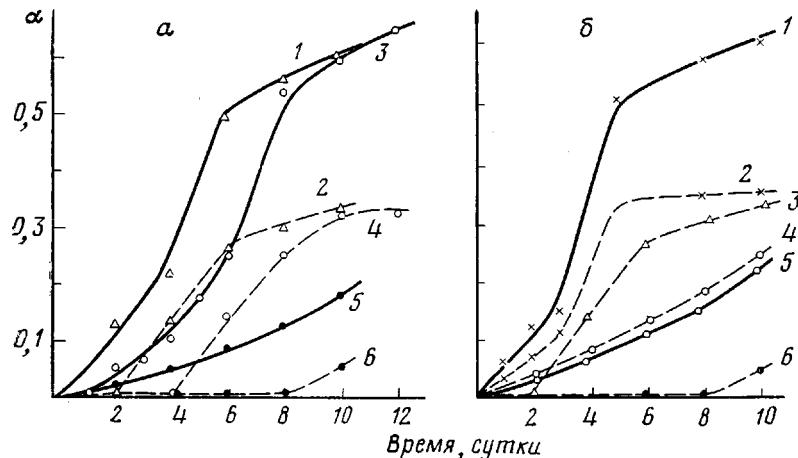


Рис. 5. Изменение доли разорванных связей кислота — гликоль (сплошные линии) и кислота — спирт (штриховая) в ходе гидролиза полиэфиров с бутоксильными концевыми группами (а) ПЭА и ПНА (б)

а: 1, 2 — ПЭА, 3, 4 — ППА, 5, 6 — ПНА; б: 1 — АК—ЭГ в ПЭА с метоксильными концами, 2 — АК—МС в ПЭА с метоксильными концами, 3 — АК—БС в ПЭА с бутоксильными концами, 4 — АК—МС в ПНА с метоксильными концами, 5 — АК—НПГ в ПНА с метоксильными концами, 6 — АК—БС в ПНА с бутоксильными концами

углероде увеличивается, а, следовательно (в согласии с механизмом кислотного гидролиза [5]), склонность к гидролизу падает. В полиэфирах с алко-ксильными концевыми группами независимо от природы гликоля связь БС — АК более устойчива к гидролизу, чем связь метиловый спирт — АК (рис. 5, б, кривые 2 и 3, 4 и 6).

Сравнительная устойчивость различных связей в молекуле полиэфира. В полиэфирах с концевыми бутоксильными группами более устойчивой к гидролизу (независимо от природы гликоля) является связь кислота — спирт (рис. 5, а). Интересно отметить, что заметный рост числа разорванных связей кислота — спирт у всех полиэфиров происходит тогда, когда доля разорванных связей кислота — гликоль (АК — ЭГ, АК — НПГ и АК — ПГ) достигает примерно одного и того же значения ($\sim 0,13$), т. е. имеется определенное «пороговое» значение кислотности системы, выше которого начинается ощущимый гидролитический распад связей АК — БС. Более легкая гидролизуемость связей кислота — гликоль в этих полиэфирах обусловлена, по-видимому, взаимным индуктивным влиянием сложноэфирных групп. Замена бутоксильной группы на метоксильную приводит к существенному изменению картины процесса. Связи кислота — спирт и кислота — гликоль по гидролитической стойкости становятся близкими (рис. 5, б, кривые 1 и 2, 4 и 5). В полиэфирах с концевыми ацильными группами размер ацильного радикала влияет на соотношение скоростей гидролиза связей обоих типов. Так, в полиэфирах на основе ЭГ адипиновую и монокарбоновые кислоты по гидролитической стойкости их связи с гликолем можно расположить в ряд: ЛК > КК \approx АК > ВК (рис. 7).

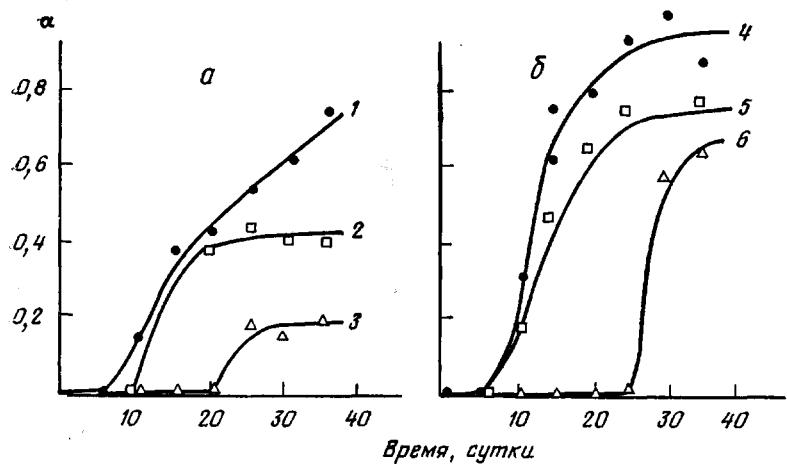


Рис. 6. Изменение доли разорванных связей монокарбоновая кислота – гликоль в ходе гидролиза полиэфиров на основе НПГ (а) и ЭГ (б)
1 — ВК—НПГ, 2 — КК—НПГ, 3 — ЛК—НПГ, 4 — ВК—ЭГ, 5 — КК—ЭГ, 6 — ЛК—ЭГ

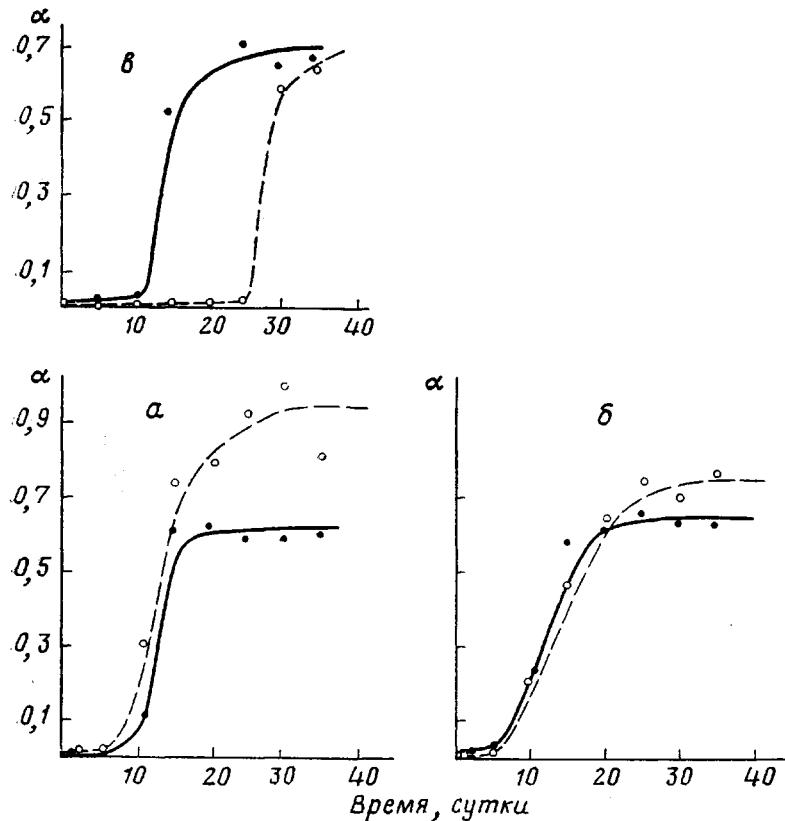


Рис. 7. Изменение доли разорванных связей кислота – гликоль (сплошные кривые) и монокарбоновая кислота – гликоль (штриховые кривые) в ходе гидролиза ПЭА с концевыми группами, этерифицированными ВК (а), КК (б) и ЛК (в)

Таким образом, полученные результаты однозначно показывают, что при достаточно длинноцепных концевых группах гидролитическая стойкость полиэфирного пластификатора определяется устойчивостью связей дикарбоновая кислота — гликоль. Для работы во влажной среде наиболее предпочтительными являются полиэфиры на основе НПГ с концевыми группами, имеющими длинную углеводородную цепочку.

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
28 XI 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. С. Барштейн, Н. А. Морозов, А. В. Березовский, В. Г. Горбунова, Н. М. Девяткин, Пласт. массы, 1967, № 4, 67.
2. В. Г. Горбунова, Р. С. Барштейн. Пласт. массы, 1971, № 7, 12.
3. Р. С. Барштейн, Я. Г. Урман, В. Г. Горбунова, Т. С. Храмова, А. Х. Бурай, И. Я. Слоним, Докл. АН СССР, 206, 1140, 1972.
4. А. Х. Бурай, В. С. Калинина, Б. М. Аршава, Я. Г. Урман, Р. С. Барштейн, И. Я. Слоним. Высокомолек. соед., А18, 2472, 1976.
5. О. А. Регутов, Теоретические проблемы органической химии, Изд-во МГУ, 1956.

STUDY OF THE HYDROLYTIC DEGRADATION PROCESS OF POLYESTER PLASTICIZERS BY THE NMR ^1H AND ^{13}C METHOD

Bulay A. Kh., Slonim I. Ya., Urman Ya. G., Barshtein R. S.,
Gorbunova V. G., Sorokina I. A.

Summary

The procedures of investigating the hydrolytic kinetics of the polyester-type plasticizers with terminal alkoxy and acyl groups have been elaborated with the help of the NMR ^1H and ^{13}C method. It has been shown that the neopentyl glycol-acid bond is more stable to hydrolysis than the ethylene glycol-acid bond irrespective of the nature and dimension of a terminal group. It has also been found that the hydrolytic stability of ester bonds, which a multifunctional agent forms in a polyester, decreases with the decrease in the length of this reagent hydrocarbon chain. For rather long chain terminal groups, the hydrolytic stability of polyester-type plasticizers is defined by the stability of the dicarboxylic acid-glycol bonds.