

Нами изучена скорость поглощения кислорода при окислении полиэфирных пластификаторов, полученных на основе гомологического ряда дикарбоновых кислот и диэтиленгликоля и имеющих буюксильные концевые группы. Из рис. 1 видно, что при 130°С скорость окисления мало зависит от длины метиленовой цепи в дикарбоновой кислоте, что может

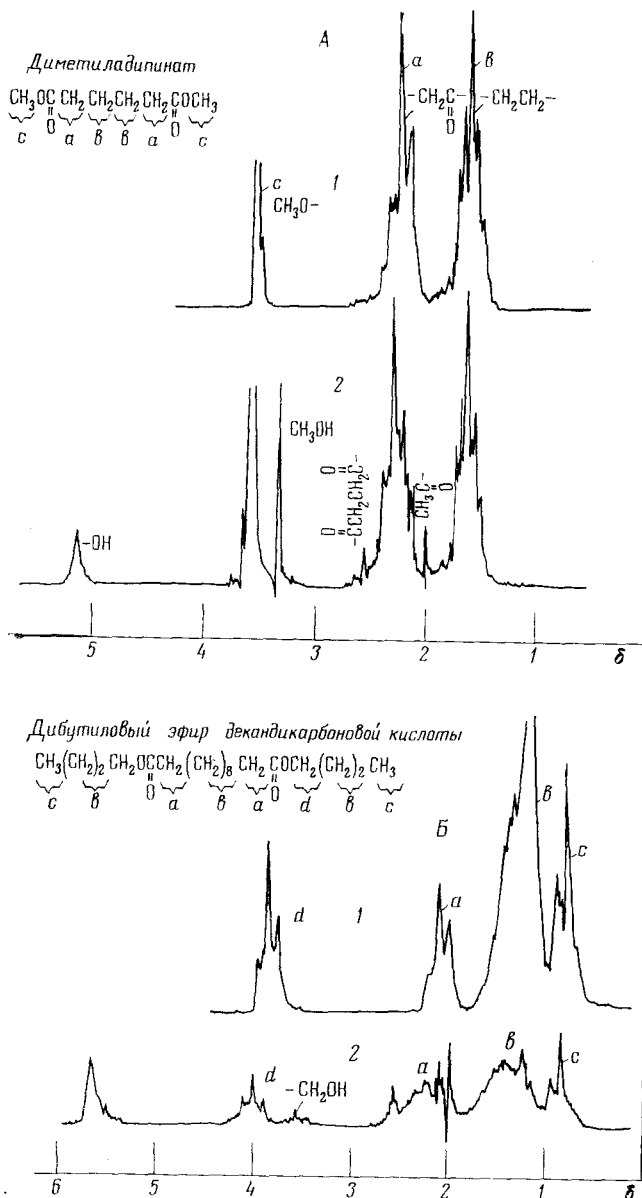
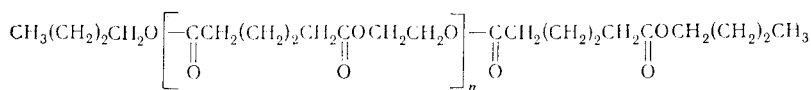


Рис. 2. Спектры я.м.р. диметиладипината (А) и дибутилового эфира декандикарбоновой кислоты (Б): 1 — исходный; 2 — после окисления, 200°С, 5 час.

служить подтверждением преимущественного окисления по α - или β -углеродным атомам. При более высоких температурах значительно быстрее окисляются полиэфиры на основе кислот с длинной метиленовой цепочкой. Это свидетельствует о том, что окисление затрагивает и более удаленные от карбониллов метиленовые группы. В этом случае можно ожи-

дать образования и других продуктов, помимо указанных в схемах (1) и (2).

Для изучения продуктов термоокислительной деструкции использован метод спектроскопии я.м.р. Исследование термоокислительной деструкции проводилось на примере дибутилового эфира полиэтиленгликоль-адипината (ПЭА-4)



и модельных соединений: диметиладипината (ДБА) и дибутилового эфира декадидикарбоновой кислоты (ДБДК). Окисление проводили в запаянных ампулах при давлении кислорода 600 мм рт. ст. и температуре 200°С. Спектры снимали в растворах в хлороформе на спектрометре JNM-C-60HL на частоте 60 Мгц при температурах 70°С и комнатной.

Сравнение спектров я.м.р. (рис. 2, 3) исходных и окисленных продуктов позволяет обнаружить следующие характерные изменения: 1) после окисления появляются сигналы протонов ОН-групп (химический сдвиг 5–6 м.д.), а также сигналы протонов при атоме углерода, соседнем с ОН-группой (химический сдвиг 3,3 м.д. для ДМА и 3,6 м.д. для остальных эфиров). Это подтверждает протекание гидролитического распада сложноэфирных связей в ходе термоокисления эфиров. Гидролиз приводит к образованию метилового спирта из ДМА, бутилового спирта из ДБА и ДБДК; бутилового спирта и концевых $-\text{CH}_2\text{OH}$ -групп из ПЭА-4. Доля гидролитически расщепленных сложноэфирных связей в окисленном ДМА может быть определена по соотношению площадей сигналов в спектре (рис. 2) $p = S_2 / (S_1 + S_2)$, где S_1 — площадь сигнала CH_3OCO -групп при 3,6 м.д. и S_2 — площадь сигнала CH_3 -групп метанола при 3,3 м.д. Для образца, спектр которого приведен на рис. 2А, $p = 0,07$. По значению кислотного числа (56 мг КОН/г) для этого же образца рассчитано значе-

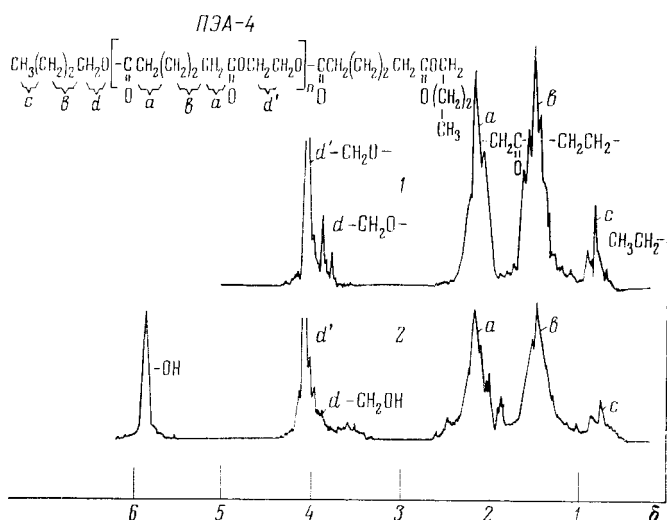


Рис. 3. Спектры я.м.р. полиэтиленгликоль-адипината: 1 — исходный; 2 — после окисления, 200°С, 50 час.

ние $p = 0,08$; 2) появляется синглетный сигнал при ~2 м.д., который можно отнести к метильным протонам метилкетонов $\text{CH}_3\text{COCCH}_2\sim$, образующихся при окислении по β -метиленовой группе (схема (2)); 3) появляется пик при 2,6 м.д., который мы приписываем метиленовым протонам фрагментов янтарной кислоты $\sim\text{OCCH}_2\text{CH}_2\text{CO}\sim$. Такой фрагмент

имеется в метилкетоне, который может образоваться из ДМА, ДБА и ПЭА-4 при окислении по схеме (2). Наличие сигнала при 2,6 м.д. в спектре продукта окисления ДБДК (рис. 2Б) можно объяснить рядом последовательно идущих реакций окисления с прогрессирующим уменьшением длины метиленовой цепочки, или прямым окислением по удаленным от карбониллов метиленовым группам. Разрушение метиленовой цепочки подтверждается также резким уменьшением интенсивности сигнала фрагментов $\sim\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\sim$ при 1,3 м.д. При окислении ДМА, ДБА и ПЭА-4 по схеме (1) (атака по α -углероду) должен образовываться фрагмент глутаровой кислоты $\sim\text{OCCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}\sim$. Однако обнаружение его по спектру затруднено из-за мультиплетного расщепления сигнала центральной метиленовой группы.

Таким образом, полученные результаты подтверждают (2) роль гидrolитического механизма при окислении полиэфиров и свидетельствуют о механизме окисления по метиленовым группам в β -положении к карбонильным группам.

Научно-исследовательский
институт пластических масс
Москва

Поступило
30 IV 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. И. Левантовская, М. П. Язвикова и др., Пластические массы, № 2, 52 (1970).
² И. И. Левантовская, Р. С. Барштейн и др., Высокомолек. соед., т. 13А, 948 (1971).
³ Р. С. Барштейн, Я. Г. Урман и др., ДАН, т. 206, 1140 (1972). ⁴ A. Crossley, J. D. Hayes, B. J. F. Hufson, J. Am. Oil Chem. Soc., v. 39, 9 (1962). ⁵ H. Thaler, W. Saunweber, Fette, Seifern, Anstrichmittel, B. 63, № 10, 945 (1961).