

УДК 541.(64+127) : 543. 422.23

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ СИНТЕЗА
ПОЛИПРОПИЛЕНГЛИКОЛЬАДИПИНАТА МЕТОДОМ ЯМР ^{13}C

*Булай А. Х., Слоним И. Я., Урман Я. Г.,
Аршава Б. М., Барштейн Р. С., Калинина В. С.*

Разработан метод определения состава реакционной смеси и расчета кинетических параметров процесса переэтерификации дибутиладипинаата пропиленгликолем-1,2 с помощью ЯМР ^{13}C . Получены величины констант скоростей реакции. Показано, что пропиленгликоль-1,2 имеет зависимые реакционные центры, причем начальная активность первичной гидроксильной группы вдвое выше, чем вторичной. В пропиленгликоле, находящемся на конце цепи, реакционная способность первичных и вторичных гидроксилов примерно одинакова.

Совершенствование промышленного производства полиэфирного пластификатора марки ППА-4 методом переэтерификации дибутиладипината (ДБА) пропиленгликолем-1,2 может быть осуществлено только при детальном изучении процесса синтеза.

В отличие от существующих методов исследования кинетики поликонденсационных процессов (по кислотному числу, отгону спирта) [1, 2], метод ЯМР ^1H в некоторых случаях (как показано в работах [3, 4]) позволяет определить состав реакционной смеси на отдельных этапах реакции без выделения продуктов. Однако в спектре ЯМР ^1H реакционной смеси ДБА — пропиленгликоль (ПГ) даже при добавлении лантанидных комплексов сигналы перекрываются и только применение метода ЯМР ^{13}C позволяет детально изучить кинетику переэтерификации ДБА пропиленгликолем.

Реакцию переэтерификации проводили при $170^\circ/260$ горяч в присутствии ацетата цинка с отгоном выделяющегося при реакции бутанола; мольное отношение ДБА:ПГ = 4:3; пробы отбирали в начале процесса через 15 мин., а в конце — через 60 мин.

Спектры ЯМР ^{13}C получали на спектрометре фирмы «Брукнер» WH-90 методом Фурье-преобразования. Рабочая частота прибора 22,63 МГц. Спектры исследованных образцов получали с применением широкополосной развязки от спин-спинового взаимодействия с протонами; для снятия искажения интегральных интенсивностей, обусловленного ядерной поляризацией, съемку спектров ЯМР ^{13}C проводили в режиме с подавлением эффекта Оверхаузера [5].

Для спектра ЯМР ^{13}C реакционной смеси ДБА — ПГ (рис. 1) отнесение линий и химические сдвиги в относительно тетраметилсилона (ТМС) приведены в таблице.

Отнесение линий проведено с помощью спектров ЯМР ^{13}C индивидуальных соединений — пропиленгликоля-1,2, бутилового спирта, дибутиладипината и спектра ЯМР ^{13}C полипропиленгликольадипината, снятого с развязкой и без развязки спин-спинового взаимодействия с протонами [6].

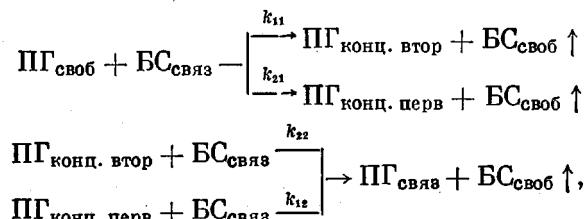
По спектрам ЯМР ^{13}C , используя соотношение площадей пиков $S_1 - S_7$, можно определить относительные концентрации (доли) ПГ_{своб}(x),

$\Pi\Gamma_{\text{конц. перв}}(y_1)$, $\Pi\Gamma_{\text{конц. втор}}(y_2)$, $\Pi\Gamma_{\text{связ}}(z)$ на отдельных этапах реакции

$$x = 2S_4 / \sum_{i=1}^{i=7} S_i; \quad y_1 = 2S_1 / \sum_{i=1}^{i=7} S_i \quad (1)$$

$$y_2 = 2S_2 / \sum_{i=1}^{i=7} S_i; \quad z = 2S_5 / \sum_{i=1}^{i=7} S_i$$

Уже через 3 часа от начала процесса в реакционной смеси практически не остается свободного пропиленгликоля, и дальнейший рост полиэфирной цепи идет как за счет реакции между образовавшимися олигомерами, так и в результате взаимодействия ДБА с гидроксилсодержащими олигомерами. Изменение величин y_1 и y_2 (кривые 2, 3 рис. 2) в ходе процесса показывает, что свободный пропиленгликоль имеет функциональные группы с различной начальной активностью; положение максимумов связано с отношением констант скоростей реакций первичной и вторичной гидроксильных групп $\Pi\Gamma$. Процесс переэтерификации ДБА 1,2-пропиленгликолем при условии, что 1,2-пропиленгликоль имеет зависимые реакционные центры (т. е. активность второго реакционного центра меняется при вступлении первого в реакцию), можно описать схемой



где $\text{БС}_{\text{связ}}$ — сложноэфирные связи между бутиловым спиртом и адициновой кислотой, по которым происходит переэтерификация гликолем; k_{11} , k_{12} , k_{21} , k_{22} — константы скоростей соответствующих реакций.

Отнесение линий в спектре ЯМР ^{13}C раствора реакционной смеси ДБА — ПГ в ацетоне

(Выделен атом С, дающий сигнал) *

Площадь	δ (м.д.)	Отнесение				
		$\Pi\Gamma_{\text{своб}}$	$\Pi\Gamma_{\text{конц. перв}}$	$\Pi\Gamma_{\text{конц. втор}}$	$\Pi\Gamma_{\text{связ}}$	$\text{БС}_{\text{связ}}$
S_1	72,3	—	<u>CHOC(O)</u>	—	—	—
S_2	70,0	—	—	<u>CH₂OC(O)</u>	—	—
S_3	68,8	CHOH	—	—	<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>

* $\Pi\Gamma_{\text{своб}}$, $\Pi\Gamma_{\text{конц. перв}}$, $\Pi\Gamma_{\text{конц. втор}}$, $\Pi\Gamma_{\text{связ}}$ — пропиленгликоль свободный, концевой первичный $\sim \text{C}(\text{O})\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$, концевой вторичный $\sim \text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$, связанный соответственно.

Эту систему из двух пар последовательных реакций второго порядка, учитывая уменьшение объема реакционной смеси V в результате отгона бутилового спирта, можно описать следующими дифференциальными

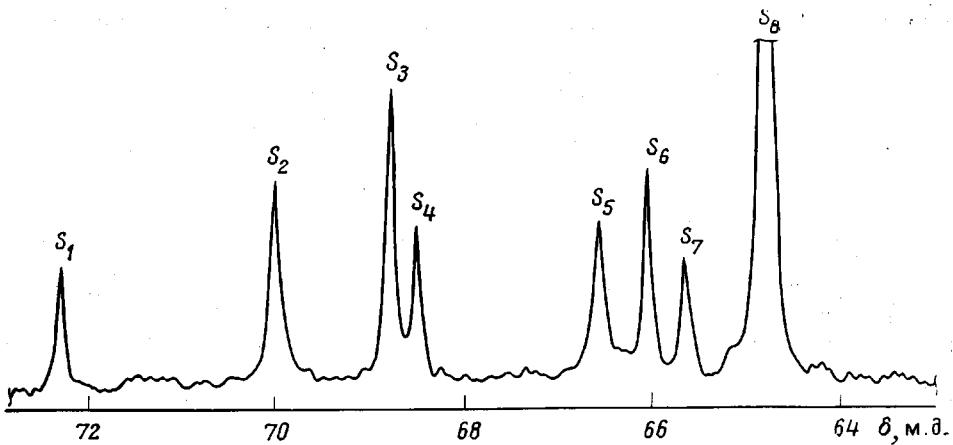


Рис. 1

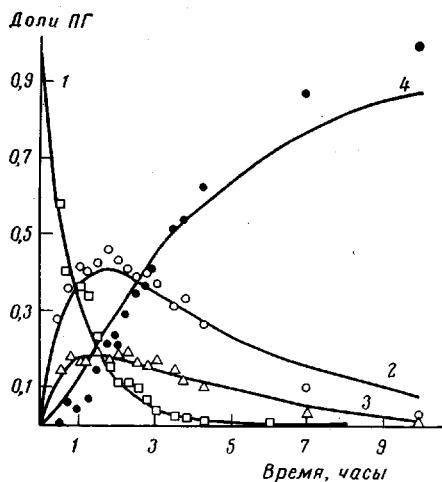


Рис. 2

уравнениями:

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{V} \cdot \frac{dN_{\text{ПГ своб}}}{dt} &= -(k_{11} + k_{21}) \cdot \frac{N_{\text{ПГ своб}}}{V} \cdot \frac{N_{\text{БС связ}}}{V} \\
 \frac{1}{V} \cdot \frac{dN_{\text{ПГ конц. перв}}}{dt} &= k_{21} \frac{N_{\text{ПГ своб}}}{V} \cdot \frac{N_{\text{БС связ}}}{V} - k_{12} \frac{N_{\text{ПГ конц. перв}}}{V} \cdot \frac{N_{\text{БС связ}}}{V} \\
 \frac{1}{V} \cdot \frac{dN_{\text{ПГ конц. втор}}}{dt} &= k_{11} \frac{N_{\text{ПГ своб}}}{V} \cdot \frac{N_{\text{БС связ}}}{V} - k_{22} \frac{N_{\text{ПГ конц. втор}}}{V} \cdot \frac{N_{\text{БС связ}}}{V} \\
 \frac{1}{V} \cdot \frac{dN_{\text{ПГ связ}}}{dt} &= k_{12} \frac{N_{\text{ПГ конц. перв}}}{V} \cdot \frac{N_{\text{БС связ}}}{V} + k_{22} \frac{N_{\text{ПГ конц. втор}}}{V} \cdot \frac{N_{\text{БС связ}}}{V}, \tag{2}
 \end{aligned}$$

где N — число молей вещества.

Обозначим a и b исходные концентрации ДБА и ПГ моль/л исходной смеси; $M_{\text{ДБА}}$, $M_{\text{ПГ}}$ и $M_{\text{БС}}$ — молекулярные массы дибутиладипината, пропиленгликоля и бутилового спирта; $d_{\text{БС}}$ — удельный вес бутилового спирта.

Тогда число молей исходных веществ, промежуточных и конечных продуктов реакции переэтерификации можно определить по формулам

$$N_{\text{ПГ своб}} = bx; \quad N_{\text{ПГ конц. перв}} = by_1; \quad N_{\text{ПГ конц. втор}} = by_2;$$

Рис. 1. Спектр ЯМР ^{13}C раствора реакционной смеси ДБА — ПГ, прогретой трое суток при 170° в ацетоне. Задержка между импульсами 20 сек., число накоплений — 4000

Рис. 2. Изменение доли свободного (1), концевого вторичного (2), концевого первичного (3) и связанного (4) пропиленгликоля со временем в ходе переэтерификации ДБА пропиленгликолем-1,2; экспериментальные точки — величины x (1), y_2 (2), y_1 (3) и z (4), определенные по спектрам ЯМР ^{13}C ; кривые рассчитаны из уравнений (5)

$$N_{\text{ПГ связ}} = bz; \quad N_{\text{ВС связ}} = 2a - b(2z + y_1 + y_2) \quad (3)$$

Принимая, что начальный объем равен 1 л и пренебрегая изменением плотности в результате химической реакции, а также учитывая, что скорость отгона спирта намного превышает скорость химической реакции, величину V можно выразить следующим образом

$$V = 1 - \frac{(2z + y_1 + y_2) b M_{\text{ВС}}}{1000 \cdot d_{\text{ВС}}}, \quad (4)$$

где второй член — объем отогнанного бутылкового спирта. Подставляя в уравнение (2) выражения для N уравнения (3), получаем систему дифференциальных уравнений

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= -(k_{11} + k_{21}) \cdot x \cdot \frac{1}{V} (2a - 2bz - by_1 - by_2) \\ \frac{dy_1}{dt} &= (k_{21}x - k_{12}y_1) \cdot \frac{1}{V} (2a - 2bz - by_1 - by_2) \\ \frac{dy_2}{dt} &= (k_{11}x - k_{22}y_2) \cdot \frac{1}{V} (2a - 2bz - by_1 - by_2) \\ \frac{dz}{dt} &= (k_{12}y_1 + k_{22}y_2) \cdot \frac{1}{V} (2a - 2bz - by_1 - by_2) \end{aligned} \quad (5)$$

Исключая из системы дифференциальных уравнений (5) время как независимую переменную, получаем выражения, которые связывают относительные концентрации промежуточных продуктов в реакционной системе с относительной концентрацией исходного соединения

$$\begin{aligned} y_2 &= \frac{1}{\beta - k - 1} (x - x^{\beta/k+1}) \\ y_1 &= \frac{1}{\alpha k - 1 - k} (x - x^{\alpha k/k+1}), \end{aligned} \quad (6)$$

где $k = k_{11}/k_{21}$; $\alpha = k_{12}/k_{11}$; $\beta = k_{22}/k_{21}$.

Параметры k , α и β можно определить по совокупности всех экспериментальных точек с помощью программы «Оптимум», разработанной для ЭВМ ВНС-12.

Кинетические кривые промежуточных продуктов, рассчитанные при значениях $k_{11}/k_{21}=2,0$; $k_{12}/k_{11}=0,4$ и $k_{22}/k_{21}=0,7$, хорошо согласуются с экспериментальными.

Для определения абсолютных значений констант система дифференциальных уравнений (5) была решена методом Рунге — Кутта с помощью ЭВМ типа ВНС-12. Наилучшее согласие между экспериментально полученными (по спектрам ЯМР ^{13}C) и рассчитанными (из уравнений (5)) величинами x , y_1 , y_2 , z наблюдается (рис. 2) при следующих значениях констант: $k_{11}=0,14$; $k_{12}=0,065$; $k_{21}=0,065$ и $k_{22}=0,06$ моль/л·час ($k_{11}/k_{21}=2,2$; $k_{12}/k_{11}=0,5$; $k_{22}/k_{21}=0,9$).

Таким образом, величины k , α и β , найденные двумя разными методами, удовлетворительно согласуются между собой.

Полученные результаты показывают, что в свободном пропиленгликоле при переэтерификации ДБА реакционная способность первичной гидроксильной группы вдвое выше, чем вторичной ($k=2$), вероятно, вследствие стерических затруднений, которые создает метильная группа [7]. При вступлении вторичной OH-группы в реакцию, активность первичной OH-группы уменьшается вдвое ($k_{12}/k_{11}=0,5$), а реакционная способность вторичной OH-группы при вступлении первичной в реакцию изменяется

незначительно ($k_{22}/k_{21}=0,9$). Это и приводит к тому, что в концевом пропиленгликоле (в отличие от свободного) реакционная способность первичных и вторичных гидроксилов примерно одинакова ($k_{12}/k_{22}=1,08$).

Определение кинетических параметров процесса переэтерификации позволит заранее рассчитать состав реакционной смеси при различных условиях синтеза, что имеет большое значение при выборе оптимальных условий процесса и отработке технологии.

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
15 IV 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. С. Муратова, И. А. Шарапова, Химич. волокна, 1963, № 1, 19.
2. Ф. М. Медведева, Кандидатская диссертация, Москва, НИИПМ, 1970.
3. Я. Г. Урман, Т. С. Храмова, Г. М. Абдеева, Л. Н. Седов, И. Я. Слоним, Высокомолек. соед., А14, 2597, 1972.
4. В. Г. Горбунова, Т. С. Храмова, Я. Г. Урман, Л. Н. Кадырова, Р. С. Барштейн, И. Я. Слоним, Высокомолек. соед., А15, 20, 1973.
5. G. A. Gray, Analyt. Chem., 47, 546, 1975.
6. А. Х. Булат, В. С. Калинина, Б. М. Аршава, Я. Г. Урман, Р. С. Барштейн, И. Я. Слоним, Высокомолек. соед., А18, 2472, 1976.
7. Т. И. Темникова, Курс теоретических основ органической химии, Госхимиздат, 1959.

KINETIC STUDY OF THE SYNTHESIS OF POLY-(PROPYLENE GLYCOL ADIPATE) BY NMR ^{13}C

Bulat A. Kh., Slonim I. Ya., Urman Ya. G.,
Arshava B. M., Barshtein R. S., Kalinina V. S.

Summary

A method has been developed for determining by means of NMR ^{13}C the reaction mixture composition and calculating the kinetic parameters of transesterification of butyl adipate by 1,2-propylene glycol. The reaction rate constants have been obtained. 1,2-propylene glycol has interdependent reaction centers, the initial activity of the primary hydroxyl group being twice as high as that of the secondary group. In propylene glycol fragments attached to the end of the chain the primary and secondary hydroxyl groups show nearly the same reactivity.