

УДК 541.64 : 543.422.23

**ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ ЯМР ИЗОМЕРИЗАЦИИ ПОЛИМАЛЕИНАТОВ
В ПОЛИФУМАРАТЫ, КАТАЛИЗИРОВАННОЙ
ВТОРИЧНЫМИ АМИНАМИ**

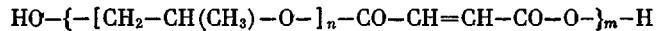
***Ключников В. Н., Филиппенко Д.-М. Я., Слоним И. Я.,
Урман Я. Г., Булав А. Х., Строкова Л. Д., Седов Л. Н.***

Разработан метод автоматизированного изучения *цис*-*транс*-изомеризации ненасыщенных полиэфиров по спектрам ПМР. Исследовано влияние различных факторов (концентрации катализаторов и полиэфира, температуры, природы растворителя, кислотного числа и содержания свободного малеинового ангидрида в полиэфире) на кинетику изомеризации ненасыщенного полиэфира на основе окиси пропилена и малеинового ангидрида в присутствии пиперидина. Показано, что начальные участки кинетических кривых могут быть приближенно описаны уравнением реакции первого порядка по полиэфиру и катализатору. Эффективная энергия активации ~ 12 ккал/моль. На ход и предельно достижимую степень изомеризации сильно влияют побочные реакции, при которых расходуется пиперидин. Другие вторичные амины — дистиламин, дигутиламин, дифениламин — являются гораздо более слабыми катализаторами изомеризации, чем пиперидин.

Одним из факторов, оказывающих существенное влияние на свойства ненасыщенных полиэфиров и продуктов их сополимеризации с виниловыми мономерами, является степень изомеризации малеинатных звеньев в фумаратные (степень *цис*-*транс*-изомеризации) [1]. При получении ненасыщенных полиэфиров из малеинового ангидрида, гликолей и модифицирующих ненасыщенных дикарбоновых кислот высокая степень изомеризации обычно достигается уже в процессе синтеза, проводимого при высокой температуре [2]. Однако некоторые ненасыщенные полиэфиры, в частности полиэфиры, получаемые на основе α -окисей алкиленов и ангидридов дикарбоновых кислот при сравнительно низких (до 120°) температурах, характеризуются малым содержанием фумаратных звеньев [3, 4]. Степень изомеризации этих полиэфиров можно существенно повысить, если дополнительно прогреть их при температуре 180° в течение нескольких часов в отсутствие или в присутствии различных катализаторов [5]. Нами было показано [6], что значительно эффективнее изомеризация протекает, если проводить ее в растворе при использовании в качестве катализаторов аминов (при температурах, близких к комнатной, достигаются высокие степени изомеризации; в качестве растворителя можно использовать виниловый мономер (например, стирол), применяемый для последующей сополимеризации).

В настоящей работе изучена изомеризация ненасыщенных полиэфиров на основе окиси пропилена и малеинового ангидрида в присутствии пиперидина и других вторичных аминов. Определение степени изомеризации проводилось методом ПМР, который имеет серьезные преимущества перед другими методами (химическим, полярографическим, ИК-спектроскопическим), так как позволяет проводить определения быстро, с достаточно высокой точностью, не требует предварительной калибровки, легко поддается автоматизации.

Ненасыщенный полизифир на основе окиси пропилена и малеинового ангидрида общей формулы



получали в присутствии тетрабутоксититана при 40° . Исходное отношение ОП : МА * = 2 : 1. После достижения кислотного числа менее 3 мг КОН/г реакционную смесь вакуумировали при постепенном повышении температуры до 120° с целью удаления непрореагировавшей окиси пропилена. Полизифир имел молекулярную массу (по концевым группам) 1200 ± 50 ; отношение ОП : МА в полизифире около 1,8; содержание свободной окиси пропилена менее 0,1%.

Диэтилмалеинат синтезировали по методике [7]. В качестве катализаторов, растворителей и добавок применяли без дальнейшей очистки препараты квалифика-

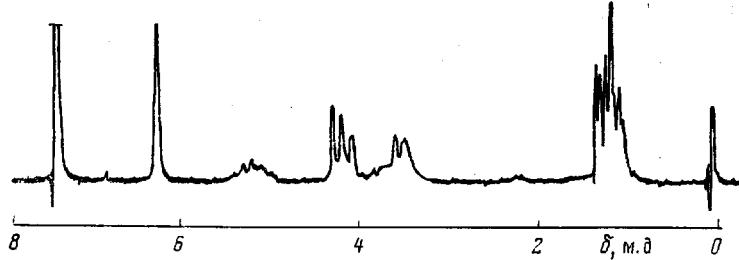


Рис. 1. Спектр ПМР на частоте 60 МГц 25%-ного раствора полизифира в хлороформе

ции х.ч. (пищеридин, диэтиламин, дигидроламин, дифениламин, хлороформ, толуол, стирол) или ч.д.а. (ацетон, малеиновый ангидрид). Использовали техническую пегретнанную ОП и технический диметакрилат триэтиленгликоля (ТГМ-3с).

Определение степени изомеризации по спектру ПМР. Спектр ПМР ненасыщенного полизифира на основе окисипропиленгликоля приведена на рис. 1. Отнесение сигналов: при 0,06 м.д. сигнал внутреннего стандарта (гексаметилдисилоксана); в области 1,2 м.д. – мультиплет метильных протонов звеньев окиси пропилена; в области 3,2–5,5 м.д. – сигналы протонов CH - и CH_2 -групп звеньев окиси пропилена; при 6,3 м.д. – сигнал олефиновых протонов малеинатных, а при 6,8 м.д. – фумаратных звеньев; при 7,4 м.д. – сигнал растворителя (хлороформа). По отношению площадей сигналов протонов звеньев окиси пропилена и олефиновых протонов легко определяется состав полизифира; тщательный анализ сложного сигнала метильных протонов окиси пропилена позволяет установить характер распределения мономерных звеньев в цепи [8]; наконец, по площадям сигналов протонов малеинатных S_m и фумаратных S_f звеньев определяется степень изомеризации полизифира $i = S_f / (S_f + S_m)$.

Автоматизированное изучение кинетики изомеризации методом ПМР. При изучении кинетики изомеризации необходимо периодически снимать спектр ПМР, записывать интегральную кривую, измерять высоты «ступенек» на этой кривой, отвечающих площадям S_m и S_f и рассчитывать значение i . Обычно регистрация спектра занимает несколько минут. Для уменьшения времени между последовательными измерениями, улучшения воспроизводимости и увеличения точности результатов был разработан автоматизированный метод изучения кинетики [9, 10].

Автоматизированный аналитический комплекс состоит из ЯМР-спектрометра C-60HL и мини-ЭВМ типа JRA-5 фирмы «Джоэл» с объемом памяти 4К 16-битных слов. Вследствие специфики поставленной задачи, малого объема памяти и ограниченного быстродействия мини-ЭВМ был предложен метод, при котором сам спектр в память машины не заносится. В спектре выбираются интервалы, включающие нужные для определения сигналы. Чтобы скомпенсировать влияние дрейфа поля, положение этих интервалов фиксируется относительно сигнала рефера (рис. 2). Один из интервалов ($c-d$ на рис. 2), в котором заведомо отсутствуют сигналы, используется для измерения уровня базовой линии. По заданной программе автоматически производится сканирование спектра, нахождение реферного сигнала, разбиение на интервалы с одновременным интегрированием спектра в пределах каждого заданного интервала и занесение в память ЭВМ интегральной интенсивности. Затем рассчитывается и выводится на печать значение i и величина $\ln[1/(1-i)]$, нужная для построения кривых в координатах, отвечающих реакции первого порядка. Минимальное время между измерениями – 20–30 с. Если не требуются такие частые точки на кинетической кривой, то можно улучшить отношение сигнал : шум с помощью накопления результатов нескольких сканирований.

Был проведен анализ ошибок, от которых зависит точность определения. Помимо присущих методу ЯМР ошибок, связанных с влиянием насыщения сигналов, конечной скорости сканирования спектра, неточной установки фазы и т. д., при автомати-

* Окись пропилена: малеиновый ангидрид.

зации вносятся специфические погрешности, обусловленные дискретным характером измерений.

Ошибка дискретизации по уровню сигнала зависит от числа разрядов преобразователя аналог — цифра и для ЭВМ JRA-5 составляет 0,5% шкалы. Расчетом и экспериментом было показано, что в присутствии шума со среднеквадратичной амплитудой более 0,5 интервала квантования эта ошибка снижается до величины менее 0,1%.

Ошибка дискретизации по времени (динамическая ошибка) определяется разрешением спектрометра, скоростью сканирования спектра и частотой выборок. Экспериментальные исследования показали, что при использованных в работе скоростях раз-

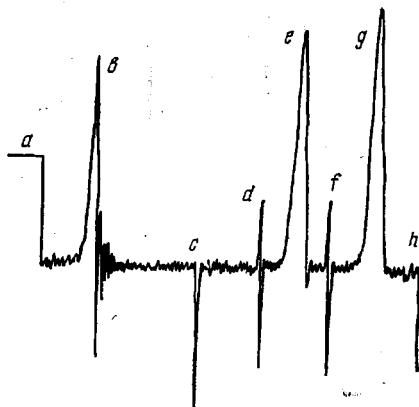


Рис. 2. Область сигнала олефиновых протонов в спектре ПМР 25%-ного раствора полиэфира в ацетоне через 16 мин после добавления 0,03 моль/л пищеридина

a, c, d, f, h — отметки границ интервалов при автоматизированном анализе; *b* — сигнал пищера, добавленного к раствору хлороформа; *e* — сигнал фумаратных звеньев; *g* — сигнал малеинатных звеньев

вертки (2,7 и 5,4 град/с) и измерениях с интервалом между выборками 8 мс динамическая ошибка не превышает 0,5%.

Оптимизация всех параметров и условий проведения измерений позволила достичь точность определения степени изомеризации до 1–2%.

Как видно из рис. 3, *a*, начальная скорость процесса изомеризации приблизительно пропорциональна концентрации ПП, поэтому можно предположить, что реакция имеет первый порядок по катализатору. Если перестроить кинетические кривые в координаты $\ln[1/(1-i)] = f(t)$ (рис. 3, *b*), то становится очевидным, что уравнение реакции первого порядка по полиэфиру хорошо описывает лишь их начальные участки, а на более поздних стадиях наблюдается явное отклонение. Особенностью процесса является и то, что со временем кинетические кривые выходят на плато и предельно достигаемая степень изомеризации существенно ниже 100%.

Отклонения от кинетики первого порядка могут быть объяснены побочными реакциями, при которых расходуется катализатор. Наличие таких реакций подтверждает также зависимость степени изомеризации от концентрации полиэфира при постоянной концентрации ПП. Начальная скорость изомеризации уменьшается при увеличении концентрации полиэфира; реакция практически останавливается при достижении некоторой степени изомеризации, которая тем меньше, чем выше концентрация полиэфира. Объяснение остановки реакции диффузионными затруднениями отпадает, так как после повторного добавления ПП изомеризация снова идет с большой скоростью.

Вероятными путями расходования катализатора являются его реакции с имеющейся в полиэфире примесью свободного малеинового ангидрида и с концевыми карбоксильными группами полиэфира. Прибавление даже малых количеств малеинового ангидрида к раствору полиэфира сильно уменьшает скорость и предельное значение степени изомеризации.

Такое же действие оказывает повышение кислотного числа полиэфира. (Для получения образцов с различными кислотными числами к ненасыщенному полиэфиру добавляли кислый эфир, синтезированный реакцией равномольных количеств пропиленгликоля и малеинового ангидрида).

Как уже отмечалось [6], изомеризация полиэфира в растворе в присутствии пищеридина идет со значительной скоростью уже при комнатной температуре. При повышении температуры процесс ускоряется (рис. 4).

Ориентировочное значение эффективной энергии активации 12 ккал/моль.
(Из рис. 4 видно также, что кинетические кривые для образцов ненасыщенных полиэфира одной и той же партии хорошо воспроизводятся.)

Природа растворителя (ацетон, толуол, стирол) существенно не сказывается на скорости и предельно достигаемой степени изомеризации. В хлороформе скорость изомеризации несколько ниже, что можно объяснить его некоторой кислотностью. В растворах в диметакрилате триэтиленгликоля

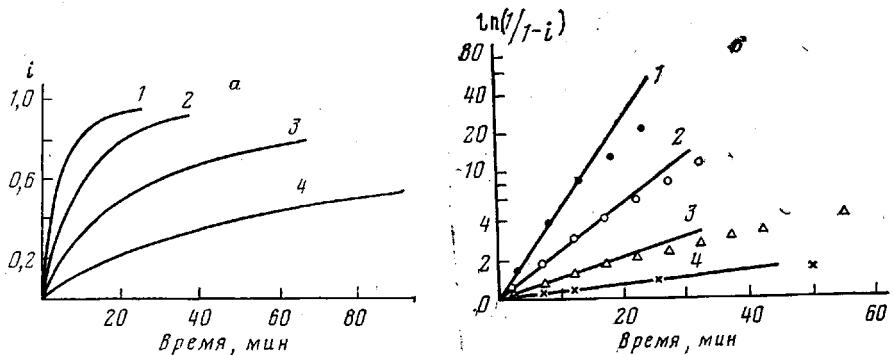


Рис. 3. Кинетические кривые изомеризации 25%-ного раствора полиэфира (кислотное число 3 мг КОН/г) в хлороформе при комнатной температуре (а) и их анафорозы в координатах реакции первого порядка (б).

Концентрация пиперидина, моль/л: 1 — 0,12; 2 — 0,06; 3 — 0,03; 4 — 0,015

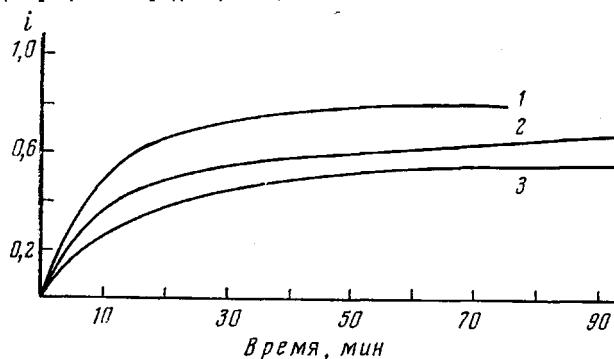


Рис. 4. Влияние температуры на кинетику изомеризации полиэфира (кислотное число 5,6 мг КОН/г) в 25%-ном растворе в ацетоне в присутствии 0,03 моль/л пиперидина

1 — 60, 2 — 40, 3 — 26°. Кривые построены по усредненным результатам двух параллельных опытов

реакция останавливается на низких степенях изомеризации вследствие образования продукта присоединения пиперидина по двойным связям метакрилатных групп.

Для выяснения влияния природы вторичного амина проведено несколько серий опытов с диэтиламином, дибутиламином и дифениламином. Чтобы избежать влияния побочных реакций, вместо полиэфира использовали модельное соединение — диэтилмалеинат. Оказалось, что отношение начальных скоростей изомеризации в присутствии пиперидина, диэтиламина и дибутиламина $\approx 100 : 2 : 1$. С дифениламином изомеризация практически не идет. Вероятно, это можно объяснить стерическими препятствиями, возникающими при увеличении объема заместителей у азота. Возможно, влияет также различие в основности: значения pK_a равны для пиперидина 11,12; для диэтиламина 11,09; для дифениламина 0,79 [11].

Из приведенных выше данных можно сделать заключение о том, что, хотя начальные стадии изомеризации могут быть описаны кинетическими

уравнениями первого порядка по катализатору и полиэфиру, для построения адекватной математической модели процесса необходимо детальное изучение побочных реакций.

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
5 X 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Н. Седов, З. В. Михайлова, Ненасыщенные полиэфиры, «Химия», 1977.
2. О. И. Савичева, Л. Н. Седов, Т. С. Храмова, Я. Г. Урман, И. Я. Слоним, Высокомолек. соед., А15, 96, 1973.
3. Д.-М. Я. Филиппенко, Л. Н. Седов, Е. А. Хромова, Я. Г. Урман, В. Н. Ключников, М. В. Галахов, И. Я. Слоним, IV Симпозиум «Полимеры-73», т. 1, Варна, 1973, стр. 195.
4. Д.-М. Я. Филиппенко, Е. А. Хромова, Л. Н. Седов, С. Г. Алексеева, Пласт. массы, 1975, № 8, 11.
5. Д.-М. Я. Филиппенко, Л. Н. Седов, Е. А. Хромова, С. Г. Алексеева, Пласт. массы, 1974, № 12, 31.
6. Д.-М. Я. Филиппенко, Л. Н. Седов, Е. А. Хромова, Я. Г. Урман, В. Н. Ключников, И. Я. Слоним, Авт. свид. 474251, 1975; Бюлл. изобретений, 1979, № 41.
7. J. Klaban, S. Hudecek, Coll. Czechosl. Commun., 25, 2307, 1960.
8. J. Schaefer, R. J. Katnik, R. J. Kern, J. Amer. Chem. Soc., 90, 2476, 1968.
9. И. Я. Слоним, Я. Г. Урман, В. Н. Ключников, Пласт. массы, 1973, № 4, 68.
10. В. Н. Ключников, И. Я. Слоним, М. В. Галахов, В сб. Автоматизация научных исследований в химии, «Зигант», 1975, стр. 110.
11. А. Гордон, Р. Форд, Спутник химика, «Мир», 1976, стр. 73.

NMR-STUDY OF THE ISOMERIZATION OF POLYMALEATES INTO POLYFUMARATES CATALYZED BY SECONDARY AMINES

*Klyuchnikov V. N., Filippenko D.-M. Ya., Slonim I. Ya.,
Urman Ya. G., Bulai A. Kh., Strokova L. D., Sedov L. N.*

Summary

The method of automatic study of the *cis-trans* isomerization of unsaturated polyesters with the aid of PMR-spectra has been developed. The influence of various factors (concentration of the catalyst and polyester, temperature, solvent nature, acid number and content of free maleic anhydride in polyester) on the kinetics of the isomerization of the unsaturated polyester on the basis of propylene oxide and maleic anhydride in the presence of piperidine was studied. It has been shown that the initial parts of kinetic curves can be approximately described by the first order equation toward polyester and catalyst. The effective activation energy is equal to ~12 kcal/mol. The proceeding of the isomerization and its limiting conversion are affected by side reactions expending piperidine. Other secondary amines (diethylamine, dibutylamine, diphenylamine) are weaker catalysts of the isomerization compared with piperidine.
