

УДК 541.64:543.422.23

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА  
ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ КИНЕТИКИ СИНТЕЗА  
ПОЛИЭФИРНЫХ ПЛАСТИФИКАТОРОВ**

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

В настоящее время полиэфирные пластификаторы находят все более широкое применение в промышленности пластмасс [1–3]. Одним из методов синтеза полиэфирных пластификаторов является реакция переэтерификации диалкиловых эфиров дикарбоновых кислот гликолями [4–6].

Изучение кинетики переэтерификации проводилось многими исследователями. Однако большинство работ относится к изучению переэтерификации диметилового эфира терефталевой кислоты гликолями. В работах [7–9] показано, что процесс переэтерификации диметилтерефталата этиленгликолем (ЭГ) при значительном избытке последнего подчиняется закономерностям реакции первого порядка.

Представляло интерес исследовать кинетику переэтерификации диалкиловых эфиров дикарбоновых кислот при их избытке, что является необходимым условием получения полиэфирных пластификаторов — полизифиров с алcoxильными группами на концах цепей.

В данной работе изучали кинетику переэтерификации дубутилового эфира адициновой кислоты ДБА гликолями при получении полиэфирных пластификаторов общей формулы



где R — остаток гликоля.

#### Экспериментальная часть

Кинетику синтеза полиэфирных пластификаторов изучали при мольном соотношении ДБА и гликоля = 1 : 0,75. В качестве гликольной составляющей использовали алкиленгликоли: этиленгликоль (ЭГ), бутандиол-1,4 (БДО-1,4), пентандиол-4,5 (ПДО), гександиол-1,6 (ГДО); оксикалкиленгликоли: диэтilenгликоль (ДЭГ), триэтilenгликоль (ТЭГ); изоалкиленгликоли: пропиленгликоль (ПГ), бутандиол-1,3 (БДО-1,3). Содержание основного вещества в гликолях составляло 97—99%, в ДБА — 97—98%. Кроме того, были использованы ацетат цинка марки х.ч. и активированный уголь — марки А.

Переэтерификацию проводили в трехгорлой колбе с мешалкой. Колбу соединяли с насадкой Дина и Старка и холодильником. В систему непрерывно подавался азот. Реакцию проводили при 140—200° в присутствии ацетата цинка и активированного угля. Бутиловый спирт (БС), выделяющийся в результате реакции, собирали в насадке Дина и Старка.

Степень завершенности процесса  $P = a_t / a$  контролировали по количеству отгоненного бутилового спирта через определенные промежутки времени ( $a$  — расчетное количество бутилового спирта ( $\varepsilon$ ), выделяющееся при полной завершенности процесса;  $a_t$  — количество отгона бутилового спирта ( $\varepsilon$ ), выделившегося в данный момент времени).

Методом ЯМР исследовали состав реакционной массы процесса переэтерификации ДБА этиленгликолем. Первую пробу отбирали после установления в реакцион-

ной смеси постоянной температуры (завершенность реакции к этому периоду времени в зависимости от температуры составляла 2—5%). Спектры ЯМР 30—50%-ных растворов отобранных проб в четыреххлористом углероде снимали на спектрометре высокого разрешения ЦЛА [10] на частоте 60 Гц при 70—80°. В качестве внутреннего стандарта применяли гексаметилдисилоксан. Площади сигналов определяли взвешиванием. Полученные результаты представляют собой среднее из нескольких измерений.

### Обсуждение результатов

На рис. 1 показано изменение степени поликонденсации во времени при переэтерификации ДБА исследуемыми гликолями. Линейная зависимость  $1/(1-P)$  от времени свидетельствует о том, что изучаемая реакция является реакцией второго порядка. Исследуемая реакция переэтерификации относится к реакциям нуклеофильного замещения, где роль

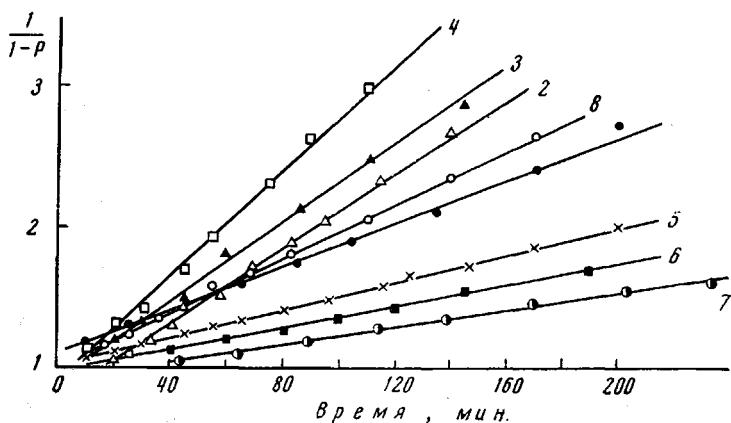


Рис. 1. Кинетика переэтерификации ДБА гликолями при 170°:  
1 — ЭГ; 2 — БДО-1,4; 3 — ПДО; 4 — ГДО; 5 — ДЭГ; 6 — ТЭГ; 7 — ПГ;  
8 — БДО-1,3

нуклеофильного реагента выполняет гликоль. Следовательно, чем большей нуклеофильностью обладает гликоль (при прочих равных условиях), тем больше скорость реакции.

Известно [11], что нуклеофильность гликолов находится в непосредственной зависимости от их строения. В ряду алкиленгликолов с накоплением метиленовых групп, способных подавать электроны (проявляющих  $+I$ -эффект), повышается нуклеофильность и, следовательно, скорость реакции переэтерификации. Наибольшая скорость наблюдается при переэтерификации ДБА гександиолом. Простая эфирная связь в оксиалкиленгликолях (ДЭГ, ТЭГ), проявляющая  $-I$ -эффект, уменьшает нуклеофильность гликоля. Скорость реакции переэтерификации оксиалкиленгликолями ниже, чем алкиленгликолями соответствующей длины молекулы, например ДЭГ и ПДО. Изоалкиленгликоли ПГ, БДО-1,3, имеющие вторичный гидроксил, перэтерифицируют ДБА значительно медленнее, чем алкиленгликоли. Метильная группа изогликоля создает стерические затруднения при реакции переэтерификации.

Полученные нами данные находятся в соответствии с результатами работы [12] и не совпадают с выводами Гриля и Шнока [7], которые считают, что скорость реакции переэтерификации зависит от природы кислоты и не зависит от природы гликоля. Энергия активации исследуемых реакций в выбранных нами условиях не зависит от природы гликоля и равна  $24 \pm 1,1$  ккал/моль, что свидетельствует об одинаковом механизме процесса переэтерификации.

Значения предэкспоненциальных множителей (равны соответственно: 440(ЭГ), 810(БДО-1,4), 877(ПДО), 1172(ГДО), 298(ДЭГ), 267(ТЭГ),

208(ПГ), 571(БДО-1,3)) изменяются в зависимости от вида применяемого гликоля. Поскольку предэкспоненциальный множитель зависит от строения молекул реагирующих веществ, расстояния между атомами в молекуле, взаимной ориентации молекул и др., можно предположить, что в случае переэтерификации ДБА оксиалкиленгликолями и ПГ взаимная ориентация реагирующих молекул более затруднена, чем при переэтерификации алкиленгликолями.

В данной работе для изучения механизма переэтерификации был применен метод ЯМР, так как другие методы исследования кинетических параметров (по кислотному числу, отгону спирта) не дают возможность установить состав реакционной массы на отдельных этапах реакции. Од-

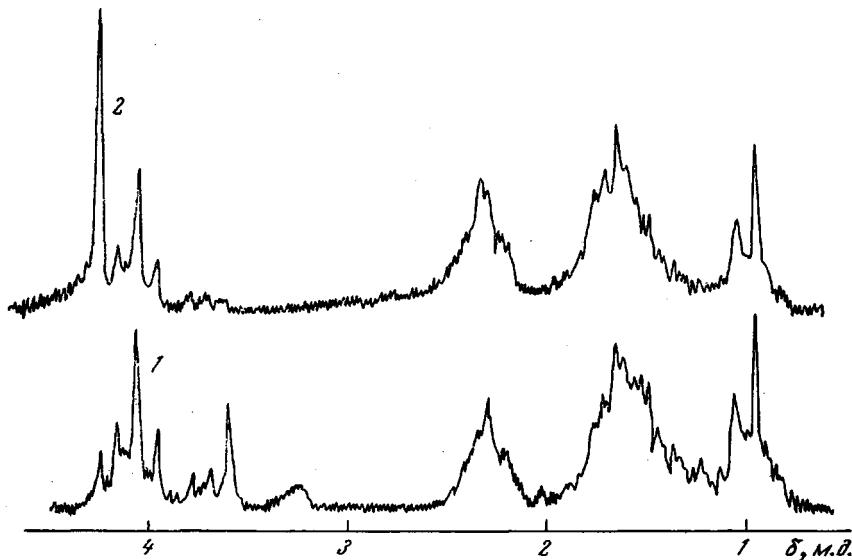


Рис. 2. Спектры ЯМР высокого разрешения растворов в  $\text{CCl}_4$  реакционной смеси через 30 (1) и 240 мин. (2) после начала реакции переэтерификации ДБА этиленгликолем при  $170^\circ$

ним из основных преимуществ метода ЯМР высокого разрешения по сравнению с другими физическими и химическими методами при изучении кинетики поликонденсации является возможность определения ступенчатой убыли исходных мономеров. Исследование кинетики проводили на примере реакции переэтерификации ДБА этиленгликолем.

Спектры растворов реакционной смеси через 30 и 240 мин. от начала отбора проб представлены на рис. 2. В спектрах видны следующие сигналы: тройственный сигнал концевых метильных групп бутилового спирта (БС) при  $\delta = 0,92$  м.д., сигнал метиленовых протонов во фрагментах  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  при  $\delta = 1,58$  м.д. (протоны адипиновой кислоты (АК) и БС), сигнал метиленовых протонов, соседних с карбонилом  $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})$  при  $\delta = 2,2$  м.д. (протоны АК). Наибольший интерес представляет область спектра, где находятся сигналы протонов ЭГ. В изучаемой системе могут присутствовать три различных типа молекул ЭГ: 1) непреагировавший — «свободный» ЭГ, метиленовые протоны которого дают синглетный сигнал при  $\delta = 3,53$  м.д. (на рисунке виден также сигнал ОН-протонов ЭГ при  $\delta = 3,2$  м.д.); 2) ЭГ на концах цепи («концевой»)  $-\text{C}(\text{O})-\text{OC}\text{H}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ , метиленовые протоны, соседние с гидроксильной группой, дают сигнал в области  $\delta = 3,6$  м.д., а метиленовые протоны при сложноэфирной связи — в области  $\delta = 4,0$  м.д. (на них накладывается сигнал аналогичных протонов БС); 3) ЭГ в цепи («связанный»)  $-\text{C}(\text{O})-\text{OC}\text{H}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})$ , дающий синглетный сигнал при  $\delta = 4,15$  м.д. По соотно-

шению площадей сигналов при  $\delta = 3,53$  м.д. ( $S_d$ ) и  $\delta = 4,15$  м.д. ( $S_g$ ) можно определить содержание в реакционной смеси в данный момент, соответственно, свободного ( $x$ ), связанных ( $y$ ), а удвоенная площадь сигнала в области  $\delta = 3,6$  м.д. ( $2S_e$ ) пропорциональна содержанию концевого ЭГ.

$$x = \frac{S_d}{S_d + 2S_e + S_g}; \quad y = \frac{S_g}{S_d + 2S_e + S_g}; \quad z = \frac{2S_e}{S_d + 2S_e + S_g}$$

На рис. 3 представлено изменение доли свободного, связанных и концевого ЭГ в ходе переэтерификации ДБА этиленгликолем при  $160^\circ$ . Видно, что по мере протекания реакции уменьшается доля свободного ЭГ,

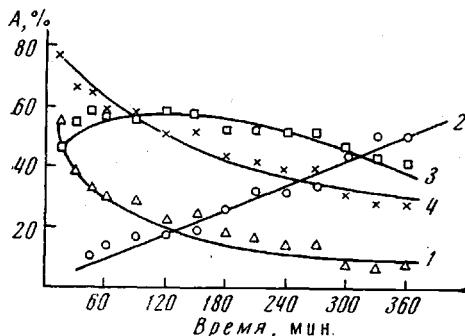


Рис. 3

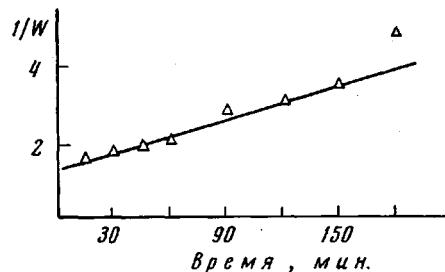


Рис. 4

Рис. 3. Изменение доли свободного (1), связанных (2) и концевого (3) ЭГ и относительной концентрации ОН-групп (4) (A) со временем в ходе переэтерификации ДБА этиленгликолем при  $160^\circ$

Рис. 4. Кинетика реакции переэтерификации ДБА этиленгликолем при  $180^\circ$  из данных ЯМР

Рис. 5. Изменение молекулярного веса в ходе переэтерификации при  $160^\circ$  (1),  $170^\circ$  (2) и  $180^\circ$  (3)

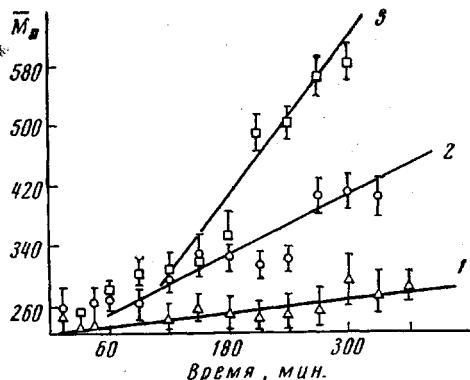


Рис. 5

растет доля связанных ЭГ, а доля концевого ЭГ растет, проходит через максимум, а затем снижается. Кинетическая кривая изменения доли концевого ЭГ имеет вид, типичный для кривой накопления и расходования промежуточного продукта в системе. На рис. 3 нанесена также кривая, характеризующая изменение относительной концентрации ОН-групп ( $W$ ) в реакционной системе.  $W$  определяли как сумму относительной доли свободного ЭГ и половины относительной доли концевого ЭГ

$$W = x + \frac{z}{2}$$

Рассматривая  $W$  как меру незавершенности реакции, можно определить порядок реакции.

Из рис. 4 видно, что процесс переэтерификации, исследуемый методом ЯМР, может быть отнесен к реакциям второго порядка. Последнее согласуется с кинетическими данными, полученными выше на основе измерений количества выделяющегося БС. По спектрам ЯМР можно также проследить за изменением среднечисленного молекулярного веса  $\bar{M}_n$ .

образующегося полиэфира. В результате переэтерификации образуется полиэтиленгликольадицинат с бутоксильными группами на концах цепи. Для таких полиэфиров, как показано в [13], можно определить  $\bar{M}_n$  по отношению площадей сигналов в спектре ЯМР к площади сигнала концевых СН<sub>3</sub>-групп. Однако образующиеся в ходе реакции переэтерификации цепи могут иметь как бутоксильные, так и гидроксильные концевые группы, о чем свидетельствует наличие в спектре ЯМР (рис. 2) сигнала концевого ЭГ. В этом случае расчет  $\bar{M}_n$  несколько видоизменяется.

Обозначим через А концевые бутоксильные группы, через Б – концевые гидроксильные группы. Предполагается, что в системе нет свободного БС. Тогда доля концов типа А равна

$$n_A = \frac{^2/3S_a}{^2/3S_a + S_e}, \quad (1)$$

а типа Б

$$n_B = 1 - n_A, \quad (2)$$

где  $S_a$  – площадь сигнала концевых метильных групп БС,  $S_e$  – площадь сигнала концевого ЭГ при  $\delta = 3,6$  м.д.

Число концевых протонов

$$N_{\text{конц}} = 6n_A + 2n_B, \quad (3)$$

а площадь сигналов, пропорциональных  $N_{\text{конц}}$ , равна

$$S_{\text{конц}} = S_a + \frac{1}{2}S_e \quad (4)$$

Площадь сигнала с (рис. 2)

$$S_c = 4\bar{n} + 4 \quad (5)$$

Площадь сигнала b

$$S_b = 4(\bar{n} + 1) + 8n_A \quad (6)$$

Из уравнений (4) – (6) видно

$$\bar{n} = \left( \frac{3n_A + n_B}{2} \right) \frac{S_b}{S_{\text{конц}}} - 1 - 2n_A \quad (7)$$

$$\bar{n} = \left( \frac{3n_A + n_B}{2} \right) \frac{S_c}{S_{\text{конц}}} - 1 \quad (8)$$

$$\bar{M}_n = 172\bar{n} + 258n_A + 234n_B \quad (9)$$

Вычисленные значения  $\bar{M}_n$  приведены на рис. 5. Видно, что при одном и том же времени реакции молекулярный вес с ростом температуры синтеза увеличивается.

На основании полученных данных по изменению содержания свободного, связанного и концевого ЭГ можно составить представление о реакционной смеси на отдельных этапах процесса переэтерификации. При переэтерификации ДБА этиленгликолем могут образоваться следующие продукты реакции:



где  $\text{A} = -(\text{OC}(\text{CH}_2)_4\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{O})-$ .

Из рис. 3 видно, что через 15 мин. от начала отбора проб в системе содержится  $\text{ЭГ}_{\text{своб}} \sim 35\%$ ,  $\text{ЭГ}_{\text{конц}} \sim 47\%$  и  $\text{ЭГ}_{\text{связ}} \sim 18\%$ . Учитывая, что в реакционной массе в данный момент имеется большое количество концевых гидроксильных групп, можно принять что в первой пробе находятся преимущественно продукты I—III. После 30 и 60 мин. с момента начала реакции наблюдается увеличение доли  $\text{ЭГ}_{\text{конц}}$  и  $\text{ЭГ}_{\text{связ}}$  при уменьшении доли  $\text{ЭГ}_{\text{своб}}$  в два раза, что может свидетельствовать о накоплении в реакционной смеси продукта IV. Через 90 мин. содержание  $\text{ЭГ}_{\text{конц}}$  в системе остается неизменным, в то время как количество  $\text{ЭГ}_{\text{своб}}$  уменьшается, а  $\text{ЭГ}_{\text{связ}}$  увеличивается на одинаковую величину. Такое изменение реакционного состава свидетельствует о взаимодействии гидроксилсодержащих компонентов и ДБА с преимущественным образованием продукта III и V. Количество же гидроксилсодержащих компонентов пополняется за счет реакции свободного ЭГ с олигомерами и ДБА. В интервале от 90 до 240 мин. содержание  $\text{ЭГ}_{\text{своб}}$  изменяется незначительно, увеличивается  $\text{ЭГ}_{\text{связ}}$  и уменьшается  $\text{ЭГ}_{\text{конц}}$ , что свидетельствует о дальнейшем росте молекулярного веса (рис. 5) преимущественно за счет реакции между образовавшимися олигомерами, а также между олигомерами и ДБА.

### Выводы

1. Показано, что синтез полиэфирных пластификаторов, основанный на реакции переэтерификации дибутиладипината гликолями при мольном избытке первого, относится к реакциям второго порядка. Скорость реакции переэтерификации зависит от состава и строения гликоля.

2. Методом ЯМР высокого разрешения изучена переэтерификация дибутиладипината этиленгликолем. Показано, что метод ЯМР позволяет проследить за изменением концентрации в реакционной системе трех различных типов молекул этиленгликоля: «свободного» (непрореагировавшего), «концевого» (на конце цепи) и «связанного» (в середине цепи). Разработана методика и проведены определения среднечисленного молекулярного веса образующихся в ходе процесса полиэфиров с концевыми бутоксильными и гидроксильными группами.

Научно-исследовательский  
институт пластических  
масс

Поступила в редакцию  
12 IV 1971

### ЛИТЕРАТУРА

- K. Zöhrer, A. Mergz, *Kunststoffe*, 47, 102, 1957.
- J. R. Darby, J. R. Sears, *Encyclopedia of Polymer Science and Technol.*, 10, 228, 1968.
- Р. С. Барштейн, Пласт. массы, 1971, № 8, 19.
- Пат. США 2695279, 1954.
- Фран. пат. 1110857, 1956.
- Р. С. Барштейн, П. З. Ли, Пласт. массы, 1967, № 9, 30.
- W. Grießl, G. Schnock, *Faserforsch. und Textiltechn.*, 8, 408, 1957.
- Р. С. Муромова, И. А. Шарапова, Химич. волокна, 1963, № 1, 19.
- Ф. М. Медведева, Диссертация, 1970.
- А. Н. Любимов, И. З. Белицкий, И. Я. Слоним, А. Ф. Вареник, В. И. Федоров, Заводск. лаб., 32, 1163, 1966.
- Т. И. Темникова, Курс теоретических основ органической химии, Госхимиздат, 1959.
- Tang Au-chin, Yao Kuo-sui, Su Chu-pi, Lin Chin-po, *Sci. Rec. New Ser.*, 3, 16, 1959.
- Я. Г. Урман, Т. С. Храмова, В. Г. Горбунова, Р. С. Барштейн, И. Я. Слоним, Высокомолек. соед., А12, 160, 1970.

APPLICATION OF NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE METHOD  
TO INVESTIGATION OF THE SYNTHESIS KINETICS OF POLYESTER  
PLASTICIZERS

*V. G. Gorbunova, Ya. G. Urman, T. S. Khramova,  
L. K. Kadyrova, R. S. Barshtein, I. Ya. Slonim*

Summary

It is shown that synthesis of polyester plasticizers based on the transesterification of dibutyl adipate in molar excess by glycols is a second order reaction. The rate of the transesterification depends on glycol composition and structure. The activation energy of the reactions studied is found to be  $24 \pm 1.1$  Kcal/mole, which testifies to the same process mechanism. The transesterification of dibutyl adipate by ethylene glycol has been studied by the high resolution NMR method, which enabled to follow the concentration change in the reaction system of three different types of ethylene glycol molecules: free (unreacted), terminal (at the chain end) and bound (in the chain).