

УДК 541.64 : 541.132

**К ВОПРОСУ О ХИМИЗМЕ КАТАЛИЗИРУЕМЫХ ИОНАМИ
МЕТАЛЛОВ РЕАКЦИЙ ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ
В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА****Г. Циммерман, Э. Шааф**

В настоящее время полиэтилентерефталат получают, как правило, переэтерификацией диметилтерефталата (ДМТ) этиленгликолем и последующей полипереэтерификацией получаемого при этом бис-(2-оксиэтил)терефталата (БОТ).

Реакцию переэтерификации эфиров терефталевой кислоты необходимо ускорять катализатором. В патентной литературе в качестве катализаторов предложены почти все металлы периодической системы в виде их различных соединений. Из числа предложенных катализаторов многие обладают, однако, лишь небольшой каталитической активностью. На практике применяются только некоторые из возможных соединений и, прежде всего, соли, окиси и алкоголяты марганца, цинка, кобальта, сурьмы, титана и германия.

В общем процессе получения полиэтилентерефталата проблема выбора катализаторов является основным вопросом, так как перечисленные производные металлов оказывают влияние не только на скорость реакции синтеза, но и на скорость реакции деструкции и побочных процессов, а также на различные свойства получаемого полиэфира [1].

По вопросу о химизме действия катализаторов в процессе переэтерификации существуют различные мнения, лишь частично обоснованные экспериментально. Торрака и Туррициани [2] рассматривают переэтерификацию ДМТ этиленгликолем как ионную реакцию, в которой катализатор ускоряет образование ионов гликолята, взаимодействующих с эфиром по механизму щелочного катализа. Против этого свидетельствует, однако, то обстоятельство, что в присутствии относительно слабоспособных солей марганца, цинка, кобальта или свинца в принятых условиях (160—200°) наблюдается значительно более высокая скорость реакции, чем при применении соединений щелочных или щелочно-земельных металлов, которые должны были бы обладать повышенной способностью к образованию ионов гликолята. Поэтому предложенный Йода и сотр. [3] неионный двустадийный механизм представляется более вероятным. При этом металл, находящийся (в зависимости от реакционной среды) частично или полностью в виде гликолята, при промежуточной координации с кислородом карбонильной группы образует карбониевую структуру, к которой затем присоединяется молекула гликоля. В соответствии с этим механизмом переэтерификацию, катализируемую ионами металлов, следует рассматривать как частный случай действия ионов металла в качестве сверхкислоты [4, 5]. Фонтана [6] принимает также неионный механизм реакции переэтерификации, однако без взаимодействия между металлом и карбонильной группой. Согласно его представлениям, катализатор в виде гликолята образует с эфирной группой и спиртом квазиароматическое переходное состояние.

Для поликонденсации БОТ кроме общей проблематики катализа ионами металлов возникает еще и вопрос о том, какое влияние оказывает на ход процесса гидроксильная группа в БОТ. Ранее мы установили, что скорость реакции переэтерификации 2-оксиалкиловых эфиров выше, чем в случае незамещенных алкиловых эфиров [7]. Причиной этого ускоряющего действия может быть индукционный эффект или прямой внутримолекулярный эффект соседней гидроксильной группы.

С целью выяснения упомянутых нерешенных вопросов механизма реакции переэтерификации, катализируемой ионами металлов, мы проводили модельные опыты [8]. В таких модельных реакциях возможно выделение стадии переэтерификации и ее рассмотрение независимо от особенностей поликонденсирующейся системы. Кроме того, такой подход позволяет применить другие эфиры для сравнения.

В качестве модели функциональных концевых групп растущих цепей полиэфира служил 2-оксиэтилбензоат, в то время как *n*-октилбензоат был выбран как незамещенный алкиловый эфир, так как температура кипения

$T_{\text{кип}}$ выделяющегося в процессе переэтерификации *n*-октилового спирта близка к $T_{\text{кип}}$ этиленгликоля. В качестве другого модельного соединения использовали 2-этоксиэтилбензоат. Этоксильная группа должна вызывать такой же индукционный эффект, как и гидроксильная, в то время как непосредственного взаимодействия между соседними этоксигруппами, в отличие от гидроксильных групп, не происходит.

Перечисленные эфиры подвергали переэтерификации *n*-октадециловым спиртом при 200° в присутствии $1 \cdot 10^{-3}$ моля $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn}$ на моль эфира,

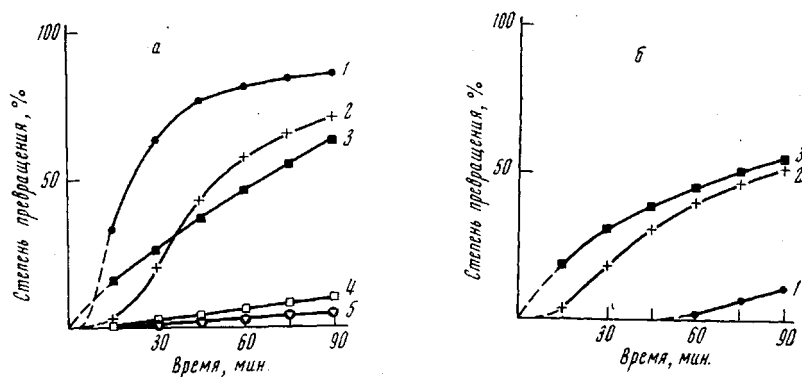


Рис. 1. Переэтерификация 2-оксиэтилбензоата (1); *n*-октилбензоата (2) и 2-этоксиэтилбензоата (3) *n*-октадециловым спиртом при 220° в присутствии $1 \cdot 10^{-3}$ моля $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ на моль эфира и тех же соединений без катализатора (4—6) (а) и $1 \cdot 10^{-2}$ моль *n*-толуолсульфокислоты на моль эфира (б)

т. е. при почти двойной концентрации катализатора в сравнении с общепринятой в производстве полиэтилентерефталата. Степень завершенности реакции Р определяли по количеству отгоняющихся спиртов.

На рис. 1, а представлены полученные при этих опытах результаты. Скорость переэтерификации 2-оксиэтилбензоата оказалась повышенной по сравнению с *n*-октилбензоатом, а также 2-этоксиэтилбензоатом. Замедление начальной стадии переэтерификации 2-оксиэтилбензоата и *n*-октилбензоата может быть обусловлено различием в скорости растворения катализатора в данной реакционной среде.

Известную роль может играть и тот факт, что $T_{\text{кип}}$ 2-этоксиэтилового спирта на 60° ниже, чем двух других спиртов, что приводит к более быстрой отгонке его в начальной стадии реакции переэтерификации. Это, однако, ничего не меняет. Наоборот, при устранении этих факторов влияния различий в скорости переэтерификации стали бы еще более заметными.

При применении *n*-толуолсульфокислоты в качестве катализатора скорости реакции переэтерификации *n*-октилбензоата и 2-этоксиэтилбензоата почти не отличаются между собой (рис. 1, б). Несмотря на примерно в десять раз большую концентрацию катализатора скорость реакции в этом случае оказалась ниже, чем в присутствии $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. В этих условиях переэтерификация 2-оксиэтилбензоата протекает лишь в весьма незначительной мере. В присутствии протонов предпочтительно имеет место другая реакция. Как удалось показать методами ИК-спектроскопии и газовой хроматографии, после омыления продукта реакции гидроксильные группы реагируют между собой с образованием простой эфирной связи.

Из результатов проведенных опытов, в особенности представленных на рис. 1, следует, что в выбранных условиях индукционный эффект заместителя в алкильном остатке эфира, очевидно, почти не влияет на реакционную способность последнего. Предположение о том, что реакции переэтерификации при катализе ионами металлов протекают по типу кислотного катализа, подтверждается полученными результатами, так как

индукционный эффект в таких реакциях играет лишь незначительную роль.

С целью получения дополнительных данных о влиянии функциональных групп во второй серии модельных опытов нами был изучен процесс метанолиза различных β -замещенных диалкиловых эфиров терефталевой кислоты при комнатной температуре. В качестве катализаторов могли быть применены лишь гидроокиси щелочных металлов, поскольку ацетаты тяжелых металлов нерастворимы в метаноле; в этом случае мы обязательно имеем дело с настоящим основным катализом. За протеканием реакции следили путем весового определения выкристаллизовывающегося после достижения определенной концентрации диметилового эфира терефталевой кислоты. На рис. 2 представлено протекание реакции метанолиза

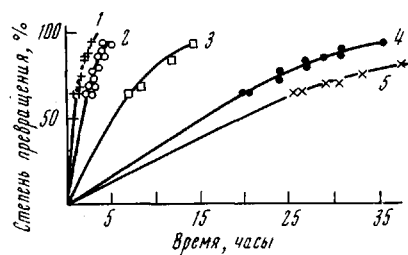


Рис. 2

Рис. 2. Метанолиз β -замещенных диалкилтерефталатов в присутствии $2 \cdot 10^{-2}$ моль КОН на моль эфира. Концентрация эфира $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 20°

Алкил в терефталате: 1 — 2-хлорэтил, 2 — 2-оксиэтил, 3 — 2-этоксиэтил, 4 — оксибутил, 5 — этил

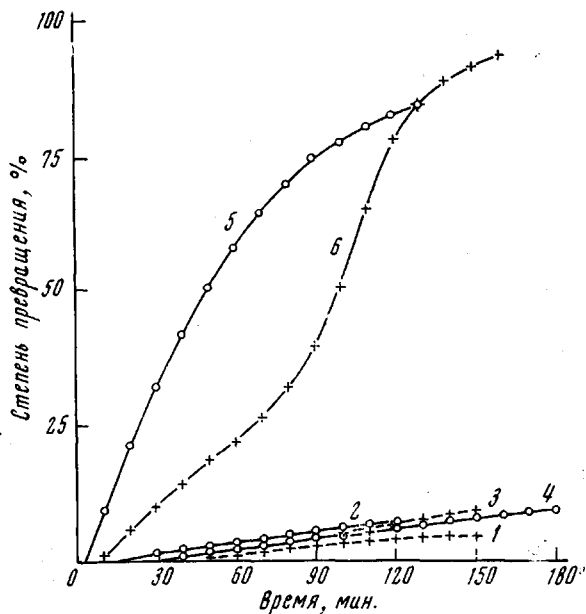


Рис. 3

Рис. 3. Перезтерификация ДМТ этиленгликолем (2, 4, 5) и октиловым спиртом (1, 3, 6) в присутствии $1 \cdot 10^{-3}$ моль $Sb(OC_2H_5)_3$ (1, 2); $5 \cdot 10^{-4}$ моль $Sb(CH_3COO)_3$ (3, 4) и $2 \cdot 10^{-4}$ моль $Sb(CH_3COO)_2$ на моль ДМТ (5, 6) при 190°

эфиров терефталевой кислоты этиленхлоргидрина, этиленгликоля, 2-этоксиэтанола, 1,4-бутандиола и этанола. Если рассматривать перечисленные эфиры как β -замещенные диэтиловые эфиры терефталевой кислоты, скорость метанолиза уменьшается следующим образом в зависимости от заместителя: $Cl > OH > OC_2H_5 > CH_2CH_2OH > H$. Индукционный эффект этих заместителей — мерой его можно считать кислотность замещенных уксусных кислот — уменьшается в ряду $Cl > OC_2H_5 > OH > H$. Таким образом, наблюдается заметная зависимость скорости реакции от величины индукционного эффекта. Однако влияние гидроксильной группы оказывается более значительным, чем можно было ожидать, что приводит к выводу, о существовании дополнительного ускоряющего эффекта.

Другие случаи непосредственного взаимодействия между соседними гидроксильными и эфирными группами были найдены при изучении щелочного гидролиза *цис*- и *транс*-2-циклопентилбензоата. В этих случаях пространственные условия не влияют на индукционный эффект, который переносится гидроксильной группой к реакционному центру, но оказывают значительное влияние на взаимодействие соседних групп. Ввиду того, что скорость гидролиза *цис*-изомера оказалась почти в два раза больше, чем *транс*-изомера, следует предположить наличие взаимодействия между

совсем или почти совсем неактивными в реакции переэтерификации ДМТ гликолем. Как показал практический опыт, в начальной стадии реакции поликонденсации каталитическая активность соединений сурьмы оказалась также относительно малой.

Подобный эффект наблюдается и в случае соединений германия и титана, являющихся также высокоэффективными катализаторами процесса поликонденсации. Поэтому при применении этих катализаторов дополнительно необходимо применять другой катализатор для первой стадии переэтерификации. По патентным данным катализ реакции переэтерификации ДМТ с использованием производных сурьмы или германия возможен лишь в определенных условиях реакции. Согласно этим данным, процесс переэтерификации осуществляется или при повышенном давлении при 250° [9], или путем непрерывного введения гликоля в реакционную массу, предварительно нагретую до 250° [10].

Возможной причиной недостаточной активности соединений сурьмы в начальной стадии поликонденсации Стивенсон и Неттлтон [11] считают дезактивацию катализатора *бис*-(2-оксиэтил)терефталатом. В связи с исследованиями по химизму действия катализаторов были изучены также особенности катализа соединениями сурьмы. Для этой цели были проведены опыты по переэтерификации на модельных соединениях [12].

С целью упрощения хода реакции и установления возможного влияния образующегося БОТ кроме переэтерификации ДМТ гликолем нами изучена также переэтерификация ДМТ октиловым спиртом. В качестве катализатора применяли $\text{Sb}(\text{CH}_2\text{COO})_2$ и $\text{Sb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, а также $\text{Mn}(\text{CH}_2\text{COO})_2$ для сравнения. Опыты проводили при 190°.

На рис. 3 представлена степень превращения, рассчитанная по количеству отщепляемого метанола, в зависимости от продолжительности реакции. Применение ацетата марганца даже в случае октилового спирта приводит к высокой скорости реакции переэтерификации. С другой стороны, приведенные на рис. 3 кривые 1—4 однозначно свидетельствуют о том, что в данных условиях соединения сурьмы не оказываются эффективными катализаторами как в случае этиленгликоля, так и октилового спирта. Но это в значительной мере свидетельствует уже о том, что подавление каталитической активности сурьмы не может быть связано с действием БОТ как такового.

Так как катализаторы на основе сурьмы в начале поликонденсации еще не проявляют полной активности, представлялось интересным изучить температурную зависимость действия катализатора при поликонденсации БОТ при температуре, соответствующей этой стадии реакции, т. е. в пределах от 220 до 280°. Эти опыты проводили также при атмосферном давлении. В качестве катализатора применяли гликолят сурьмы $\text{Sb}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3$ и ацетат марганца для сравнения. Кроме того, проводили и опыты в отсутствие катализатора. Степень завершения реакции определяли по количеству отщепляемого гликоля (рис. 4).

При сравнении видно, что каталитическая активность сурьмы проявляется уже при 220° (кривая 1), в то время как в отсутствие катализатора заметное отщепление гликоля наблюдается лишь при 240° (кривая 5). Кроме того, ясно видно также, что даже при 280° — в начальной стадии поликонденсации — каталитическая активность сурьмы (кривая 4) уступает еще каталитической активности марганца (кривая 6).

При исследовании хода реакции поликонденсации БОТ в обычных условиях (в вакууме при 280°) по возрастанию относительной вязкости раствора, начиная с приблизительно $\eta_{\text{отн}} = 1,15$ (в смеси фенола и тетра-хлорэтана при 20°), что соответствует $P > 0,97$, скорость реакции при применении сурьмы, как известно, не уступает таковой в случае применения марганца. Поэтому в области более низкой P , т. е. в начальной стадии поликонденсации, речь не может идти о чисто температурной зависимости каталитического действия сурьмы.

Исходя из приведенного выше механизма реакций переэтерификации, катализируемых ионами металлов, нам представляется возможным следующее удовлетворительное объяснение невысокой каталитической активности сурьмы в определенных условиях процесса переэтерификации.

Соединения сурьмы легко образуют стабильные комплексные соединения с лигандами, содержащими гидроксильные группы. Известным примером этого может служить калийантимонилтарtrat (рвотный камень). Поэтому с известной вероятностью можно предположить, что сурьма координационно связывается гидроксильными группами и не может взаимодействовать с карбонильными группами эфиров. Это значит, что ее каталитическая активность не проявляется при высокой концентрации гидроксильных групп, наблюдаемой в процессе переэтерификации ДМТ этиленгликолем, а также в начальной стадии процесса поликонденсации.

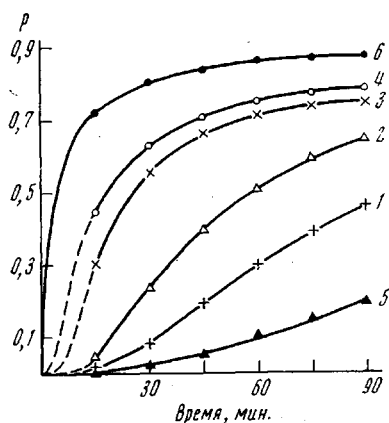


Рис. 4

Рис. 4. Полиперезтерификация бис-(2-оксиэтил)терефталата в присутствии $1,25 \cdot 10^{-4}$ моль $\text{Sb}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3$ на моль мономера при 220 (1), 240 (2), 260 (3) и 280° (4) и без катализатора при 240° (5), а также в присутствии $2,5 \cdot 10^{-4}$ моль $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ на моль мономера при 280° (6)

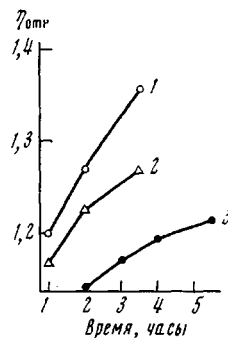


Рис. 5

Рис. 5. Изменение вязкости в процессе поликонденсации бис-(2-оксиэтил)терефталата в присутствии метоксигрупп: 1 — К-42 на основе БОТ; 2 — К-41 (95 экв БОТ + 5 экв 2-оксиэтилметилтерефталата); 3 — К-167 (90 экв БОТ + 10 экв 2-оксиэтилметилтерефталата)

В заключение рассмотрим еще один фактор, связанный с вышеизложенной проблематикой и иногда приводящий к нарушению процесса поликонденсации. В технических условиях процесс переэтерификации ДМТ гликолем в первой стадии чаще всего не проводят до $P = 100$. Часть метилэфирных групп подвергается переэтерификации лишь во время отгонки избытка этиленгликоля одновременно с начинающейся олигоконденсацией эфиров гликоля. В литературе [13] часто приходится сталкиваться с представлением о том, что непереэтерифицированные концевые метоксигруппы препятствуют росту макромолекул и вызывают обрыв цепей. Другие авторы считают, что только содержание метилового эфира от 10 до 25% должно препятствовать получению высокомолекулярных продуктов [14]. В [15] эти проблемы изучали путем моделирования условий неполной переэтерификации. Для этого проводили опыты по поликонденсации смесей БОТ (90 или 95 экв) с 2-оксиэтилметилтерефталатом (10 или 5 экв) в присутствии ацетата марганца (т. е. 5 или 2,5% концевых групп поликонденсующейся системы были метоксигруппы). На рис. 5 представлен ход реакции поликонденсации в некоторых из этих опытов, причем было замечено возрастание относительной вязкости раствора полиэтилентерефталата. Для сравнения представлено также протекание реакции поликонденсации одного лишь БОТ с применением марганца в качестве катализатора (полиэфир К-42). Отчетливо видно, что присутствие метоксигруппы в процессе полиперезтерификации постепенно понижает скорость поликонденсации, хотя вязкость еще остается весьма низкой. Таким образом, однозначно доказано возможное тормозящее влияние наличия метоксигрупп на ход реак-

ции поликонденсации. Но очевидно неоправдано рассматривать метоксигруппы как нереакционноспособные при полиперезтерификации концевые группы, приводящие к обрыву цепей. В исследованных условиях в одинаковой степени возможна перезтерификация метиловых эфиров и эфиров гликоля.

Но, как было показано в предыдущих исследованиях, скорость перезтерификации для 2-оксиэтилового эфира выше, чем для незамещенных алкиловых эфиров, в том числе и метилового эфира. Поэтому можно предположить, что в результате более быстрого понижения содержания 2-оксиэтиловых эфирных групп, выполняющих двойную функцию спиртового и эфирного компонента, происходит относительное обогащение реакционной смеси метиловыми эфирными группами, реагирующими лишь как эфир. При применении метода газовой хроматографии действительно удалось показать наличие большого количества метоксигрупп в полиэфирах К-41 и К-167 (рис. 5). Но по мере накопления метиловых эфирных групп объяснительно наблюдается постепенное понижение скорости реакции поликонденсации. Смещение соотношения между оксиэтиловым и метиловым эфирами, имеющее место в процессе полиперезтерификации, можно наглядно продемонстрировать расчетным путем на примере опыта К-167. Исходная смесь содержала 7570 мк-экв ОН и 398 мк-экв ОСН₂ на 1 г эфира терефталевой кислоты. После поликонденсации в конечном продукте (К-167) были найдены лишь 61 мк-экв ОН и 125 мк-экв ОСН₂ на 1 г полиэфира. Это свидетельствует о том, что содержание метиловых эфирных групп понизилось приблизительно до 24%, а содержание 2-оксиэтиловых эфирных групп — меньше, чем до 1% от их исходного содержания.

Изложенные результаты исследований, в которых еще раз отчетливо показана различная скорость перезтерификации этих двух типов эфиров, по нашему мнению, являются дополнительным подтверждением обсуждаемого механизма реакции перезтерификации при катализе ионами металлов.

Выводы

На модельных реакциях исследовали химизм катализированных ионами металлов реакций перезтерификации, которые применяются при получении полиэтилентерефталата.

Найдено, что перезтерификация протекает по механизму, аналогичному кислотному катализу, при котором ион металла действует как суперпротон, и за счет координации с карбонилем сложноэфирной группы облегчает атаку спиртового гидроксила на атом карбонильного углерода. По сравнению с незамещенными сложными алкиловыми эфирами сложные 2-оксиалкиловые эфиры показывают большую реакционную способность, что можно объяснить промежуточным образованием комплексов ионов металлов с гидроксильной и карбонильной группой.

Обнаружено, что соединения сурьмы, обладающие сильным каталитическим действием при поликонденсации *бис*-(2-оксиэтил)терефталата, в случае перезтерификации диметилового эфира терефталевой кислоты этиленгликолем показывают очень малую активность, так как при очень высокой концентрации гидроксильных групп затрудняется взаимодействие иона сурьмы с карбонилем сложноэфирной группы.

Институт химии полимеров
Берлин

Поступила в редакцию
2 XII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Zimmermann, Faserforsch. und Textiltech., 13, 481, 1962.
2. G. Torraca, R. Turriziani, Chimica e industria, 44, 483, 1962.
3. K. Yoda, K. Kimoto, T. Toda, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 67, 909, 1964.
4. F. H. Westheimer, Trans. N. Y. Acad. Soc., 18, 15, 1955.

5. M. L. Bender, *Advances Chem.*, **37**, 19, 1963.
6. C. M. Fontana, *J. Polymer Sci.*, **6**, A-1, 2343, 1968.
7. H. Zimmermann, G. Reinisch, K. Gehrke, E. Leibnitz, P. Lohmann, *Abhandl. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin. Kl. med. Wiss.*, **3**, 19, 1965.
8. H. Zimmermann, E. Schaaf, *J. prakt. Chem.*, **312**, 660, 1970.
9. Англ. пат. 795968, 1955.
10. Англ. пат. 802700, 1957.
11. R. W. Stevenson, H. R. Nettleton, *J. Polymer Sci.*, **6**, A-1, 889, 1968.
12. H. Zimmermann, E. Schaaf, *Faserforsch. und Textiltechn.*, **21**, 242, 1970.
13. H. Ludwig, *Polyesterfasern*, Berlin, 1965, s. 86.
14. B. V. Petuchow, *The Technology of Polyester Fibres*, Oxford — London — New York — Paris, 1963, p. 16.
15. H. Zimmermann, D. Becker, *Faserforsch. und Textiltechn.*, **22**, 9, 458, 1971.

**ON THE CHEMISTRY OF METAL IONS-CATALYZED TRANSESTERIFICATION
REACTIONS IN PREPARATION OF POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE)**

H. Zimmermann, E. Schaaf

Summary

The mechanism of the metal ions-catalyzed transesterification reactions used in preparation of poly(ethylene terephthalate) has been studied with the help of model systems. It follows from the results obtained that the transesterification mechanism is similar to that of acid-catalyzed reactions: the metal ion acts as superproton. The 2-hydroxyalkyl esters have been found to be more reactive than the corresponding alkyl esters. This fact can be explained by formation of intermediate complexes of metal ions with hydroxyl and carbonyl groups. Antimony compounds, which exhibit strong catalytic action in polycondensation of *bis*-(2-hydroxyethyl) terephthalate, are much less effective in transesterification of dimethyl terephthalate by ethylene glycol because the high concentration of hydroxyl groups hinders the interaction of antimony ion with carbonyl of ester group.