

УДК 541.64:542.954:547.431

**ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА НЕНАСЫЩЕННОГО ПОЛИЭФИРА  
НА ОСНОВЕ МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА  
И ОКИСИ ИЗОБУТИЛЕНА**

Бурай А. Х., Слоним И. Я., Филиппенко Д. Я., Хренова Н. В.

Методом ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  исследована реакционная смесь, образующаяся при синтезе ненасыщенного полиэфира на основе окиси изобутилена и малеинового ангидрида. Проведены количественные определения содержания непрореагировавшей окиси изобутилена, побочных продуктов, остатков окиси изобутилена и малеинового ангидрида в цепи олигозифира на отдельных этапах реакции. При синтезе ненасыщенного полиэфира протекают четыре реакции – изомеризация цикла окиси изобутилена в изомасляный альдегид, конденсация окиси изобутилена с изомасляным альдегидом с образованием циклического ацетала, гомо- и сополимеризация окиси изобутилена.

Применение для синтеза ненасыщенных полиэфиров (НПЭ) алифатических  $\alpha$ -окисей существенно расширяет ассортимент полиэфирных смол. Использование в качестве исходного сырья окиси изобутилена (ОИБ) обеспечивает хорошую сырьевую базу и повышенную водостойкость НПЭ.

Цель настоящей работы – изучение и разработка способов контроля реакций, протекающих при получении НПЭ на основе ОИБ и малеинового ангидрида (МА). Для решения этих задач была использована ЯМР-спектроскопия  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ .

Синтез НПЭ проводили, варьируя порядок введения реагентов (одновременно загружая ОИБ и МА или постепенно добавляя ОИБ), мольное соотношение МА и ОИБ, тип катализатора ( $\text{ZnCl}_2$ , КI-краун (дибензо-18-краун-6), катамин (бензилдиметилалкил ( $\text{C}_{12-16}$ )-аммонийхлорид)).

Объектами исследования служили реакционные смеси, полученные при синтезе НПЭ, а также продукты, выделенные из реакционных смесей путем отгона.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  (200 МГц) регистрировали на спектрометре СХР-200, а спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  (22,63 МГц) – на спектрометре фирмы «Брукер» методом фурье-преобразования. Углеродные спектры снимались с применением широкополосной развязки спин-спинового взаимодействия с протонами и в режиме внерезонансной развязки.

Известно [1], что ОИБ изомеризуется в изомасляный альдегид (ИМА), который может вступать в реакцию конденсации с другой молекулой ОИБ, образуя циклический ацеталь – изобутиленизобутираль (ИБИБ). В продуктах, выделенных путем отгона из реакционной смеси, содержится (это было доказано с помощью ЯМР-спектроскопии) как ИМА, так и ИБИБ, что свидетельствует о протекании в процессе синтеза НПЭ побочных реакций.

Результаты, полученные при съемке и анализе спектров ЯМР ОИБ и продуктов, выделенных при отгоне, приведены в табл. 1 (углеродные спектры) и в табл. 2 (протонные спектры).

В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  смеси МА и ИБИБ, прогретой в условиях, моделирующих условия синтеза НПЭ (при  $105^\circ$  в присутствии  $\text{ZnCl}_2$ , в течение 4 ч), наблюдаются сигналы только исходных реагентов. Это дает основание заключить, что образующийся в ходе синтеза НПЭ циклический ацеталь не вступает ни в реакцию гомополимеризации, ни в реакцию сополимеризации с МА.

Можно предположить (по аналогии с окисью пропилена [2]), что

Таблица 1

Химические сдвиги в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  окиси изобутилена и образующихся из нее побочных продуктов

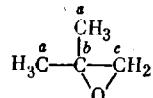
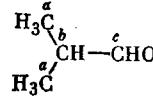
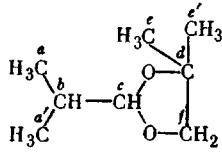
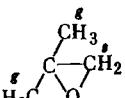
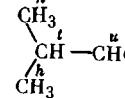
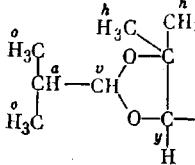
Соединение	Формула	Обозначение атома, С	$\delta$ , м.д.
ОИБ		a b c	23,2 53,7 54,13
ИМА		a b c	15,95 41,45 178,90
ИБИБ		a a' b c d e e' f	17,21 17,42 33,04 108,05 78,48 25,51 27,19 76,89

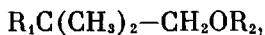
Таблица 2

Химические сдвиги и константы спин-спинового взаимодействия в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  окиси изобутилена и образующихся из нее побочных продуктов

Соединение	Формула	Обозна- чение атома, С	$\delta$ *, м.д.	Мультиплетность	$J$ , Гц
ОИБ		g s	1,25 2,44	Синглет »	—
ИМА		n t u	1,05 2,39 9,56	Дублет Септет дублетов Дублет	$J_{nt}=8$ $J_{tu}=2$
ИБИБ		o a v h x y	0,87 1,69 4,67 1,22 3,56 3,49	Дублет Септет дублетов Дублет Синглет Дублет Дублет	$J_{oo}=8$ $J_{av}=4$ $J_{vh}=8$ $J_{xz}=2$

\* Центр мультиплета.

ОИБ в процессе синтеза вступает как в реакцию гомополимеризации, так и в реакцию сополимеризации с МА, образуя при этом олигоэфирные цепи, содержащие различные структурные фрагменты



где  $\text{R}_1, \text{R}_2=\text{H}, \text{OH}$ , остаток ОИБ, остаток малеиновой кислоты (МК), остаток фумаровой кислоты (ФК).

Спектры ЯМР таких олигоэфиров должны быть усложнены наличием различных композиционных последовательностей и изомерией положения (мономерное звено ОИБ – несимметрично), а также влиянием концевых групп.

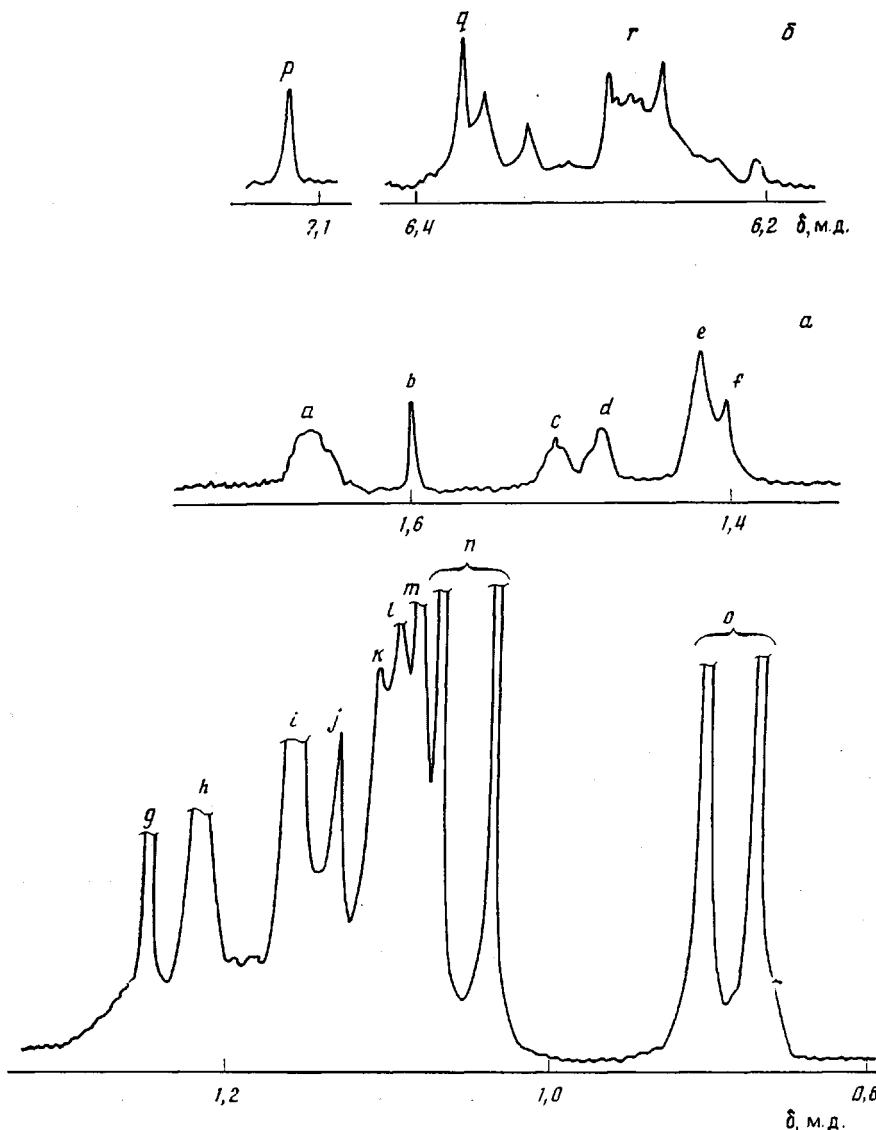


Рис. 1. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  реакционной смеси, полученной при одновременной загрузке ОИБ и МА; температура реакции  $105^\circ$ ; продолжительность реакции — 45 мин; катализатор  $\text{ZnCl}_2$ . Области сигналов метильных (а) и олефиновых протонов (б)

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  реакционной смеси приведены на рис. 1, а (область сигналов от 1,8 до 0,8 м.д.) и на рис. 1, б (область сигналов от 7,2 до 6,2 м.д.). Сигналы в области от 1,8 до 0,8 м.д. отвечают метильным протонам [3]. В спектре на рис. 1, а помимо сигналов непрореагировавшей ОИБ (синглет  $g$  при 1,25 м.д.), ИМА (дублет  $n$  с центром при 1,05 м.д., ИБИБ (мультиплет  $a$  с центром при 1,69 м.д., синглет  $h$  при 1,22 м.д. и дублет  $o$  с центром при 0,87 м.д.) (табл. 2), наблюдается 10 пиков ( $b, c, d, e, f, i, j, k, l, m$ ). Эти пики отвечают (как показывает сравнение со спектрами структурных аналогов [3, 4]) метильным группам остатка ОИБ в цепи. В спектре на рис. 1, б наблюдается сигнал непрореагировавшего МА (пик  $p$  при 7,18 м.д.) и два расщепленных сигнала (пики  $q$  и  $r$  с центральными соответственно при 6,36 и 6,25 м.д.), которые мы относим к олефиновым протонам остатков МК и ФК в цепи [5]; сигналы свободных МК и ФК в спектре не обнаружены.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  реакционной смеси (рис. 1) оказались достаточно информативными и позволяют, используя соотношения площадей  $S$  сигналов, рассчитать следующие параметры: содержание (на 100 молей ОИБ

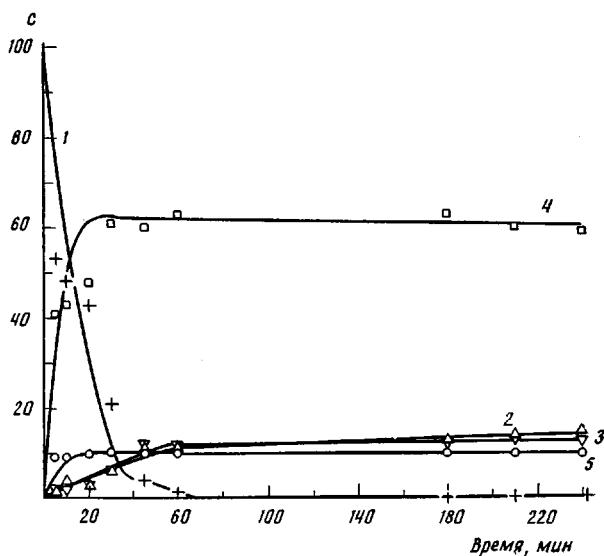


Рис. 2. Изменение в ходе реакции содержания (на 100 молей ОИБ) непрореагированной ОИБ (1), ИМА (2), ИБИБ (3), остатков ОИБ (4) и МА (5) в цепи олигоэфира. Температура 105°, катализатор  $ZnCl_2$  (0,012 молей/моль МЛ),  $R=10$

в загрузке) непрореагированной ОИБ  $\alpha$ , побочных продуктов ИМА  $\beta$  и ИБИБ  $\gamma$ , остатков ОИБ  $\varepsilon$  и остатков МА  $\omega$  в цепи олигоэфира, степень превращения МА  $x$

$$\alpha = \frac{S_g \cdot 100}{\sum S_{b-n} + S_h}, \quad \beta = \frac{S_n \cdot 100}{\sum S_{b-n} + S_h}, \quad \gamma = \frac{S_h \cdot 100}{\sum S_{b-n} + S_h}$$

$$\varepsilon = \frac{\sum S_{b, c, d, e, f, i, j, k, l, m}}{\sum S_{b-n} + S_h} \cdot 100, \quad \omega = \frac{3 \cdot (S_q + S_r) \cdot 100}{\sum S_{b-n} + S_h}$$

$$N = \frac{(S_q + S_r) \cdot 100}{\sum S_{p, q, r}}, \quad N = \omega \cdot 100/R,$$

где  $R$  — мольное отношение МА/100 ОИБ в загрузке.

Результаты расчета параметров реакционных смесей, полученных при различных способах синтеза, а также  $M_n$  образующегося олигоэфира, рассчитанные по ИК-спектрам [6], приведены в табл. 3.

Сравнительный анализ данных табл. 3 дает основание заключить, что: 1) в смесях, не содержащих МА ( $R=0$ ), гомополимеризация цикла ОИБ протекает только в присутствии  $ZnCl_2$ ; 2) побочные реакции (изомериза-

Таблица 3

Характеристики реакционных смесей, полученных при синтезе НПЭ на основе ОИБ и МА

Мольное отноше- ние МА/ 100 ОИБ	Порядок введения реагентов	Катали- затор	$N$	Содержание на 100 молей окиси изобутилена в загрузке					$M_n$
				ОИБ	ИМА	ИБИБ	ОИБ	МА	
0	—	—	—	0	0	0	100	0	—
0	—	Катамин	—	100	0	0	0	0	—
0	—	KI-краун	—	100	0	0	0	0	—
10	Одновременная загрузка	$ZnCl_2$	100	0	18	13	57	10	—
50	То же	Катамин	98	5	4	6	80	49	700
50	»	KI-краун	91	0	9	7	76	44	750
50	Постепенная дози- ровка ОИБ	KI-краун	96	2	1	3	91	48	790

ция цикла ОИБ в ИМА и последующее образование циклического ацетала (ИБИБ)) протекают только в присутствии МА; 3) содержание побочных продуктов в реакционной смеси (а следовательно, склонность цикла ОИБ к изомеризации) уменьшается в ряду:  $ZnCl_2 > KI$ -краун>катамин; 4) при постепенной дозировке ОИБ побочные реакции протекают в меньшей степени, чем при одновременной загрузке компонентов; 5) ОИБ вступает как в реакцию сополимеризации с МА ( $N \approx 100\%$ ), так и в реакцию гомополимеризации ( $\varepsilon > \omega$ ).

На рис. 2 представлен график изменения состава реакционной массы со временем в ходе реакции синтеза НПЭ<sup>1</sup>. Видно, что в данных условиях синтеза все четыре реакции — изомеризация цикла ОИБ, конденсация ОИБ с ИМА, гомо- и сополимеризация ОИБ начинают протекать одновременно уже в самом начале процесса; через 30 мин реакции гомо- и сополимеризации ОИБ заканчиваются, а непрореагировавшая к этому времени ОИБ в дальнейшем расходуется только на образование побочных продуктов — ИМА и ИБИБ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Пакен А. М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. Л., 1962. С. 111.
2. Булай А. Х., Урман Я. Г., Слоним И. Я., Филиппенко Д. Я., Строкова Л. Д., Булгакова М. А. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 3. С. 497.
3. Johnson L. R. F. NMR Spectra Catalog. Varian. Palo Alto, Calif., 1963.
4. Schaefer J., Katnik R. J., Kern R. J. // Macromolecules. 1968. V. 1. № 1. Р. 101.
5. Либина С. Л., Никитская Н. М., Хренова Н. В., Урман Я. Г., Булай А. Х., Седов Л. Н., Слоним И. Я. // Пласт. массы. 1974. № 3. С. 23.
6. Молоткова Н. Н., Пшеницина В. П. Методы анализа и контроля производства в химической промышленности. М., 1974. № 5. С. 29.

Научно-производственное объединение  
«Пластмассы»

Поступила в редакцию  
31.III.1987

#### STUDY OF SYNTHESIS OF UNSATURATED POLYESTER ON THE BASIS OF MALEIC ANHYDRIDE AND ISOBUTYLENE OXIDE

Bulai A. Kh., Slonim I. Ya., Filippenko D. Ya., Khrenova N. V.

#### Summary

The reaction mixture formed in synthesis of unsaturated polyester on the basis of isobutylene oxide and maleic anhydride has been studied by  $^1H$  and  $^{13}C$  NMR method. The content of unreacted isobutylene oxide, side products and isobutylene oxide and maleic anhydride fragments in the oligoester chain has been qualitatively analysed on particular reaction stages. The process under study includes four reactions: isomerization of isobutylene oxide cycle into isobutyric aldehyde, condensation of isobutylene oxide with isobutyric aldehyde with formation of cyclic acetal, homo- and copolymerization of isobutylene oxide.

<sup>1</sup> Реакцию синтеза НПЭ проводили в ампулах, выдерживаемых при данной температуре различное время.