

## СИНТЕЗ ДИГЛИКОЛЕВОГО ЭФИРА ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

А.Н. Логунова<sup>1</sup>, С.М. Еремкин<sup>1,2</sup>

Научные руководители – к.х.н., старший преподаватель А.А. Троян<sup>1</sup>; к.х.н., доцент В.Т. Новиков<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30

<sup>2</sup>ООО «НИОСТ»

634058, Россия, г. Томск, Кузовлевский тракт 2, стр. 270, tomanel2@mail.ru

Дигликолевый эфир терефталевой кислоты (ДГЭТ) и его линейные олигомеры являются основными мономерами в процессах синтеза полиэтилентерефталата (ПЭТФ). Синтезируют ДГЭТ по реакции этерификации терефталевой кислоты (ТФК) этиленгликолем (ЭГ). В случае проведения реакции этерификации в открытых системах, при удалении образующейся воды, равновесие сдвигается в сторону целевого продукта – ДГЭТ. Технология получения ПЭТФ включает две основные стадии: этерификация ТФК, ЭГ и последующая поликонденсация полученных олигомеров ДГЭТ. Процесс поликонденсации протекает в присутствии катализаторов с образованием побочных продуктов, этиленгликоля, ацетальдегида и воды [1].

Большинство полиэфиров ПЭТФ, используемых сегодня в упаковочной отрасли, являются сополимерами. Добавление сомономеров, в процессе получения ПЭТФ, оказывает существенное влияние на особенности кристаллизации, реологию и свойства полимера. Применение изофталевой кислоты (ИФК) в количестве 1,0–3,0% позволяет расширить температурный диапазон кристаллизации, снизить температуру плавления ПЭТФ, улучшить оптические и барьерные свойства, облегчить переработку полимера в готовое изделие. Содержание диэтиленгликоля (ДЭГ) в структуре полиэфира позволяет улучшить его окрашиваемость, а также снизить температуру плавления [2].

Основной задачей данной работы является оценка влияния катализаторов на протекание процесса этерификации и свойства ДГЭТ. В данной работе представлены результаты проведен-

ных исследований синтеза ДГЭТ, полученного этерификацией ТФК, ЭГ, в присутствии сомономеров – изофталевой кислоты (ИФК), диэтиленгликоля (ДЭГ) и катализаторов – оксида и ацетата сурьмы [Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>], [Sb(COOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

Синтез ДГЭТ проводили на лабораторной установке Раг 4560 (реактор-автоклав для проведения процессов под давлением и при высоких температурах). Мольное соотношение ТФК:МЭГ – 1,0:1,7 брали для всех синтезов без изменений, время этерификации 80 минут, температура 275–280 °С, в инертной среде и избыточном давлении (0,2–0,3 ати). В ходе синтеза проводили отгон побочных продуктов реакции, при завершении синтеза полученный расплав олигомеров ДГЭТ охлаждали, после измельчения исследовали свойства полученных продуктов (табл. 1).

Состав дистиллятов процесса этерификации оценивали по результатам газовой хроматографии (ГХ). По результатам ГХ установлено, что с применением Sb(CH<sub>2</sub>COO)<sub>3</sub> в составах дистиллятов прослеживается снижение ацетальдегида на 40% в сравнении с проведенными синтезами без катализатора и в присутствии Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Измерение количественного содержания ацетальдегида в образцах дистиллятов крайне важно, так как в условиях процесса этерификации протекает побочная реакция внутримолекулярной дегидратации этиленгликоля.

Данная реакция нежелательна, так как на образование ацетальдегида расходуется достаточно большое количество этиленгликоля и ацетальдегид является причиной образования побочного продукта – 2-метил-1,3-диоксолана.

**Таблица 1.** Свойства ДГЭТ, конверсия ТФК

Образец ДГЭТ, Катализатор	Кол-во, ppm	Карбоксильное число, ммоль/кг	Кислотное число, мг КОН/г.	Конверсия ТФК, %*
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	422	916	51,4	92
Sb(CH <sub>2</sub> COO) <sub>3</sub>	720	121	6,9	98
Без катализатора	–	709	39,8	94

\*Значение определяли по остаточному содержанию карбоксильных групп, через значение кислотного числа в ДГЭТ

Разница по содержанию гликолей и воды в образцах дистиллятов полученных при этерификации с катализаторами и в их отсутствии незначительная.

В заключении следует отметить, что этерификация, проведенная с применением в качестве катализатора  $\text{Sb}(\text{COOCH}_3)_2$  позволяет увеличить конверсию ТФК, сократить образование

ацетальдегида и расход этиленгликоля на образование побочных продуктов. Отсутствие перечисленных эффектов при использовании  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  на стадии этерификации, возможно связано с низкой его растворимостью, поэтому, несмотря на высокую температуру процесса, данный катализатор является малоактивным в данных условиях синтеза.

### Список литературы

1. Петухов Б.В.. Полиэфирные волокна.– М.: Химия, 1976.– 272с.
2. Брукс Д. Производство упаковки из ПЭТ. Брукс Д., Джайлз Дж. А. под редакцией О.Ю. Сабая.– Изд.: Профессия, 2010.– 368с.

## ЧИСЛО АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ И КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РОСТА ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ $\alpha$ -ОЛЕФИНОВ НА ТИТАНМАГНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Е.А. Ложкина<sup>1,2</sup>, В.В. Сукулова<sup>2</sup>

Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. А.А. Барабанов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Новосибирский государственный технический университет  
630073, Россия, г. Новосибирск, пр-т К. Маркса 20, tearies@inbox.ru

<sup>2</sup>Институт катализа СО РАН имени Г.К. Борескова  
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева 5, barabanov@catalysis.ru

Основным способом получения полиальфа-олефинов, имеющих широкое практическое применение (полипропилен, полигексен) является каталитическая полимеризация соответствующих олефинов на нанесенных титанмагниевого катализаторах (ТМК) [1, 2]. Хорошо известно, что кинетика полимеризации и свойства получаемых полимеров зависят от состава каталитической системы и условий проведения полимеризации. Однако кинетическое поведение этих катализаторов также может сильно зависеть и от состава получаемого полимера. Так, полимеризация гексена-1 с образованием аморфного, растворимого в полимеризационной среде полигексена (ПГ) протекает, фактически, в растворном режиме, в отличие от полимеризации пропилена, в случае которого образующийся полукристаллический полипропилен (ПП) обуславливает суспензионный режим полимеризации. Морфология катализатора также может оказывать существенное влияние на его кинетическое поведение. Степень фрагментации катализатора растущим полимером и доступность его активных центров определяется как размером и исходной плотностью частиц катализатора, так и составом образующегося полимера [3].

При анализе кинетики полимеризации боль-

шой интерес представляют данные о числе активных центров ( $C_p$ ) и константах скорости роста полимерной цепи ( $k_p$ ). Эти данные являются фундаментальным свойством катализатора, позволяющие детально проанализировать кинетические особенности его поведения в полимеризации.

Целью настоящей работы является определение величин  $C_p$  и  $k_p$  при полимеризации пропилена и гексена-1 на современных ТМК и установление, на основании полученных данных, причин влияния условий полимеризации на активность катализатора и свойства получаемого полимера.

В работе исследованы два образца ТМК: катализатор ТМК-1 с хорошей морфологией и узким распределением частиц по размеру и катализатор ТМК-2 имеющий существенно больший средний размер частиц по сравнению с ТМК-1 и разупорядоченную морфологию. Катализаторы содержат дибутилфталат (ДБФ) в качестве внутреннего электронодонорного соединения.

Для определения величин  $C_p$  и  $k_p$  использовался известный метод ингибирования полимеризации радиоактивным монооксидом углерода, основанный на введении радиоактивной метки в растущую полимерную цепь с одновременной