

С. Р. РАФИКОВ и В. В. КОРШАК

К ВОПРОСУ О КИНЕТИКЕ РЕАКЦИИ ПОЛИЭТЕРИФИКАЦИИ

(Представлено академиком А. А. Баландиным 18 XI 1948)

Начало исследованиям в области полиэтерификации было положено Н. А. Меншуткиным⁽¹⁾, который еще в 1881 г. изучил кинетику реакции этиленгликоля с янтарной кислотой. Он нашел, что через 1 час прореагировало 45,56% и при равновесии 54,79%, $K = 0,6555$. Впоследствии кинетику изучали главным образом с глицерином и с некоторыми гликолями.

Так, Кинли и Хovej нашли⁽²⁾, что для реакции взаимодействия фталевого ангидрида с глицерином и этиленгликолем время, необходимое до момента наступления желатинизации, может быть выражено видоизмененным уравнением Аррениуса:

$$\ln \frac{t_2}{t_1} = \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right), \quad (1)$$

где t_1 и t_2 — время до момента желатинизации, соответственно, при температурах T_1 и T_2 ; Q — энергия активации; R — газовая постоянная.

Энергия активации, вычисленная по этому уравнению, для первой реакции равна 27800 кал/мол. и для второй реакции — 22600 кал/моль.

Как было в дальнейшем показано А. И. Коганом⁽³⁾, реакция взаимодействия этиленгликоля со фталевым ангидридом протекает по бимолекулярному механизму. При этом было найдено, что наличие избытка этиленгликоля способствует протеканию побочной реакции взаимодействия гидроксильных групп друг с другом, с образованием простых эфирных связей.

С. С. Альтман и В. В. Кедринский⁽⁴⁾ также нашли, что взаимодействие этиленгликоля и пропиленгликоля с фталевым ангидридом протекает по бимолекулярному механизму.

Флори⁽⁵⁾, на основании изучения реакции взаимодействия алифатических двухосновных кислот и гликолей, считает, что полиэтерификация протекает по механизму реакции 3-го порядка.

Однако следует указать на сомнительность результатов, приведенных в его работе, так как для оценки степени завершенности реакции он пользовался методом измерения вязкости расплавленных полиэфиров в замкнутом реакционном сосуде. Нами было найдено, что этот метод дает заведомо ошибочные результаты, так как выделяющаяся в результате реакции вода приводит к резкому понижению вязкости среды. С углублением процесса поликонденсации количество свободной воды в замкнутой системе непрерывно повышается. Поэтому эмпирическое уравнение Флори, выражающее зави-

симость вязкости от длины цепи, не может быть применено без поправок.

Нами изучалась кинетика реакции полиэтерификации на примере взаимодействия адипиновой кислоты с декаметиленгликолем и этиленгликолем. Данная реакция приводит к образованию полиэфиrow линейной структуры:



Мы в своей работе исходили главным образом из данных Н. А. Меншуткина (6) по исследованию реакции этерификации, в которых было показано, что константа скорости этерификации не зависит от длины цепи жирной кислоты или спирта, а зависит от молярной концентрации гидроксильных и карбоксильных групп. Полиэфиры любой степени поликонденсации могут быть сравнены с жирной кислотой или спиртом. Следовательно, можно допустить, что скорость реакции полиэтерификации будет зависеть не от длины цепи, а от концентрации свободных реакционноспособных групп.

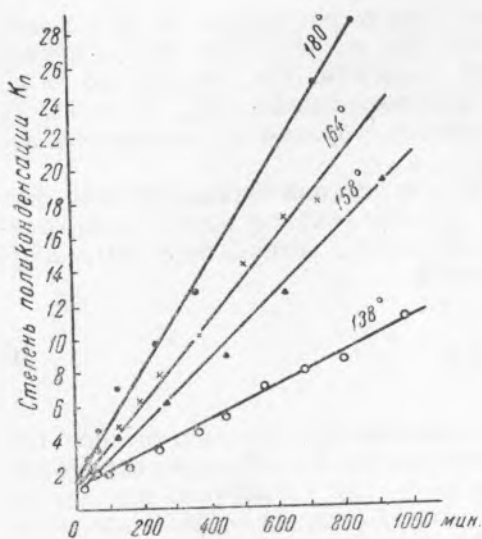


Рис. 1. Поликонденсация декаметиленгликоля с адипиновой кислотой

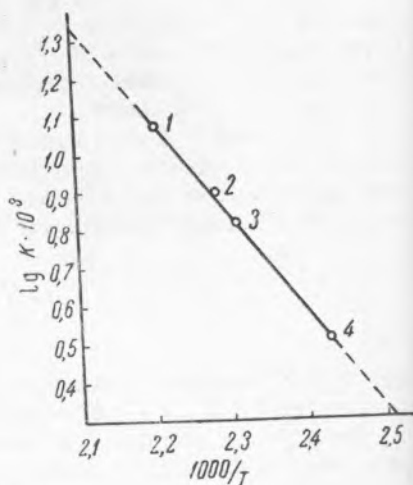


Рис. 2. Зависимость константы скорости реакции полиэтерификации от температуры

Контроль степени завершенности реакции через определенные промежутки времени осуществлялся путем точного взвешивания выделившейся в процессе реакции воды.

Кроме того, производилось более детальное исследование конечных продуктов реакции получающихся полиэфиrow путем определения их молекулярного веса по концевым группам, криоскопическим и вискозиметрическим методом. Реакция проводилась при таких условиях, которые, по данным предварительных опытов, исключали возможность протекания побочных реакций (декарбоксилирования или образования простых эфирных связей) или улетучивания одного из компонентов из реакционной среды.

Таким образом, при эквимолекулярном соотношении компонентов в течение всего процесса в реакционной среде имелись одинаковые количества гидроксильных и карбоксильных групп, что и подтвердилось при подробном исследовании конечных продуктов реакции различными методами.

Результаты изучения реакции взаимодействия адипиновой кислоты и декаметиленгликоля сведены в табл. 1 и показаны графически на рис. 1 и 2.

Было найдено, что на исследованном участке реакция протекает по бимолекулярному механизму и константы скоростей для различных температур, вычисленные по уравнению реакции 2-го порядка, имеют постоянные значения (7).

Степень или „коэффициент поликонденсации“ на исследованном участке растет линейно по времени (рис. 1). Изменение константы

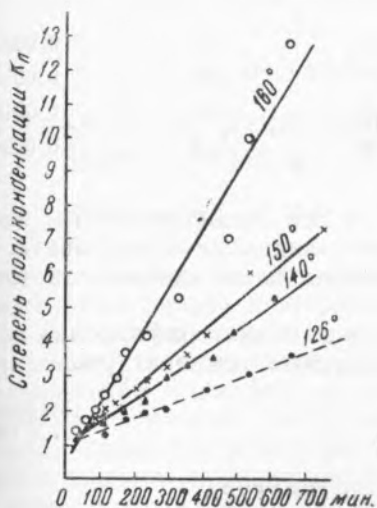


Рис. 3. Поликонденсация этиленгликоля с адипиновой кислотой

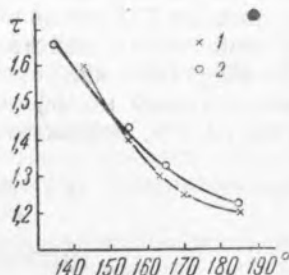


Рис. 4. Зависимость температурного коэффициента реакции полиэстерификации от температуры. 1 — декаметиленгликоль, 2 — этиленгликоль

скорости реакции от температуры протекает в согласии с уравнением Аррениуса (рис. 2). Энергия активации, вычисленная на основании данных табл. 1 и рис. 2, равна 12000 ± 700 кал/моль.

Таблица 1

| № опытов | Т-ра в °С | Продолжит. в мин. | Степень завершения реакции p * | Коэффициент поликонденсации K_p ** | Мол. вес*** | $\frac{K_p}{\text{г} \cdot \text{мин.}}$ |
|----------|-----------|-------------------|----------------------------------|--------------------------------------|-------------|--|
| 1 | 138 | 1430 | 0,932 | 14,7 | 2200 | 0,0033 |
| 2 | 158 | 930 | 0,948 | 19,3 | 2900 | 0,0067 |
| 3 | 164 | 730 | 0,944 | 17,9 | 2700 | 0,0080 |
| 4 | 180 | 840 | 0,965 | 28,6 | 4200 | 0,0119 |

* Степень завершенности реакции p определялась как: $p = \frac{N_0 - N}{N_0}$, где N_0 — число исходных карбоксильных или гидроксильных групп, N — число свободных карбоксильных или гидроксильных групп к моменту t .

** Коэффициент поликонденсации $K_p = 1/(1-p)$.

*** Приведено среднее числовое значение молекулярного веса: $M_p = K_p(M_0 - 1) + 18$, где M_0 — средняя арифметическая от молекулярных весов исходных гликоля и кислоты.

Кинетика реакции полиэтерификации адипиновой кислоты с этиленгликолем имеет большое сходство с кинетикой взаимодействия декаметиленгликоля и адипиновой кислоты, как это видно из данных, приведенных в табл. 2 и показанных на рис. 3.

Таблица 2

| №№ опытов | Т-ра, в °С | Продолжит. в мин. | Степень завершения реакции ρ | Коэффициент поликонден- сации K_p | K , ммол. в г-мин. |
|-----------|------------|----------------------|--|--|-------------------------------|
| 5 | 126 | 660 | 0,73 | 3,7 | 0,0007 |
| 6 | 140 | 615 | 0,81 | 5,3 | 0,0013 |
| 7 | 150 | 600 | 0,87 | 7,9 | 0,0018 |
| 8 | 160 | 660 | 0,92 | 12,8 | 0,0026 |

В данном случае мы наблюдаем те же закономерности, которые наблюдались для реакции образования полидекаметиленадипата. Энергия реакции взаимодействия этиленгликоля и адипиновой кислоты равна 12000 ± 1000 кал/моль.

Температурный коэффициент реакции полиэтерификации, как показано на рис. 4, понижается с повышением температуры.

Поступило
7 X 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. Меншуткин, ЖРФХО, 13, 523 (1881). 2 R. H. Kienle and A. G. Hovey, J. Am. Chem. Soc., 51, 509 (1929); 52, 3636 (1930). 3 А. И. Коган, ЖПХ, 9, 1070 (1936); 10, 900 (1937). 4 С. С. Альтман и В. В. Кедринский, Материалы по крекингу и химической переработке его продуктов, 1936, стр. 364. 5 P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc., 61, 3334 (1939). 6 Н. А. Меншуткин, ЖРФХО, 9, 316 (1877); Z. phys. Chem., 1, 611 (1887). 7 Н. В. Иноземцев, Основы термодинамики и кинетики химических реакций, М., 1944, стр. 204.