

ХИМИЯ

В. В. КОРШАК и С. В. ВИНОГРАДОВА

О ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ РОСТА ЦЕПИ В РЕАКЦИИ
ПОЛИЭТЕРИФИКАЦИИ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 12 I 1951)

Начало исследованиям в области полиэтерификации было положено классическими работами Н. А. Меншуткина, который еще в 1881 г. изучил кинетику полиэтерификации этиленгликоля и янтарной кислоты (1). Впоследствии закономерности полиэтерификации на примере ряда кислот и гликолов изучались в работах (2-12). Эти исследования сильно расширили наши сведения о механизме этой интересной реакции, однако оставались еще невыясненными закономерности, которые управляют процессом роста цепи. Выяснение этого вопроса и являлось целью данного исследования.

В качестве объекта изучения была избрана реакция поликонденсации гексаметиленгликоля с себациновой кислотой. Эти вещества являются высококипящими, малолетучими соединениями, и поэтому можно было не бояться их улетучивания во время реакции и, таким образом, избежнуть нарушения эквивалентного соотношения исходных веществ, что является важнейшим фактором, определяющим предельную величину молекулярного веса продуктов поликонденсации, как было показано в ряде исследований (13).

В табл. 1 приведены полученные нами результаты опытов. Как видно из этих данных, уже через полчаса в реакционной массе остается всего лишь 33 % исходных веществ, 60,9 % низкомолекулярных полиэфиров (до тримера) и только 6,1 % полиэфира с молекулярным весом около 900 (начиная от тримера и выше).

Низкомолекулярный полиэфир представляет смесь следующих продуктов:

$\text{HO}(\text{CH}_2)_6\text{OOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$ — кислый эфир гексаметиленгликоля и себациновой кислоты,
 $\text{HO}(\text{CH}_2)_6\text{OOC}(\text{CH}_2)_8\text{COO}(\text{CH}_2)_6\text{OH}$ — дигексаметиленгликоловый эфир себациновой кислоты,
 $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COO}(\text{CH}_2)_6\text{OOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$ — кислый эфир гексаметиленгликоля и себациновой кислоты,
 $\text{HO}(\text{CH}_2)_6\text{OOC}(\text{CH}_2)_8\text{CO}_2\text{OH}$ — димер.

Через 1,5 часа исходных продуктов остается только 16,1 %, количество низкомолекулярного полиэфира падает до 37,1 % а количество высокомолекулярного полиэфира возрастает до 46,8 %. В этот период реакция образования полиэфира протекает как за счет исходных мономеров, так и в еще большей мере за счет реакции молекул низкомолекулярного полиэфира друг с другом, о чем свидетельствует как уменьшение количества низкомолекулярного полиэфира, так и рост молекулярного веса полиэфира. С углублением процесса все большее падает значение исходных мономеров для роста цепи и все большую роль приобретает реакция молекул полиэфира друг с другом. После 3 час. этот

путь роста цепи становится основным. Это видно из того, что количество низкомолекулярного полиэфира все более уменьшается и падает количество свободных гидроксильных и карбоксильных групп. К концу

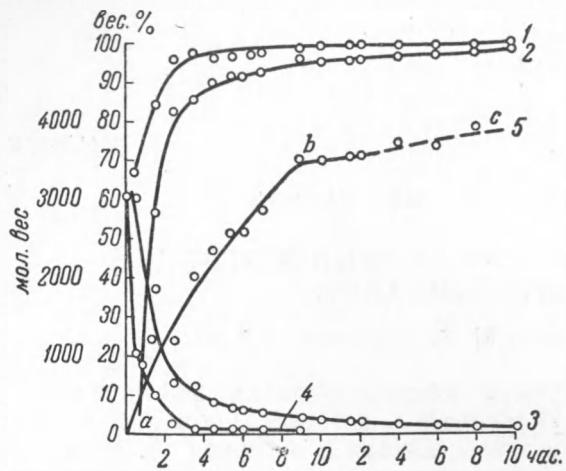


Рис. 1. Изменение в реакционной массе количества:
1 — полиэфира; 2 — высокомолекулярного полиэфира;
3 — низкомолекулярного полиэфира; 4 — свободной кислоты;
5 — изменение молекулярного веса по вязкости при проведении реакции
200°; *ab* — в токе азота, *bc* — в вакууме

нагревание в вакууме при более высокой температуре (260°), приведшее к значительному скачку молекулярного веса (на 1500). На основании полученных данных была вычислена константа скорости, которая имела наиболее постоянное значение при вычислении по формуле для второго

10-го часа рост молекулярного веса полиэфира практически прекратился, как это можно видеть на рис. 1, где показано изменение количества исходных мономеров, низкомолекулярного и высокомолекулярного полиэфиров и рост молекулярного веса по времени.

Ранее мы убедились, что дальнейшее, даже длительное нагревание полиэфира уже не дает никакого результата. Поэтому мы подвергли продукт дальнейшему нагреванию в вакууме 2 мм в течение 10 час. Как видно из табл. 1 и рис. 1, это нагревание дало лишь незначительный эффект, так как молекулярный вес повысился лишь на 450. Более эффективным оказалось на-

Таблица 1

Продолжительность нагревания в час.	Выход полиэфира в вес. % от всей реакционной массы		Колич. кислоты, не вступивш. в реакцию, в вес. % от всей реакционной массы	Мол. вес полиэфира по вязкости	Условия проведения реакции
	высокомолекулярного	низкомолекулярного			
0,5	6,1	60,9	20,8	885	200° в токе азота
1,5	46,8	37,1	10,1	1192	
2,5	82,3	13,3	2,7	1271	
3,5	85,6	11,9	1,5	2028	
4,5	89,3	8,5	1,4	2350	
5,5	91,3	6,7	1,2	2589	
6,0	91,8	6,2	1,2	2623	
7,0	93,0	5,8	0,72	2896	
9,0	96,0	4,0	—	3507	
10	96,1	3,9	—	3507	
1,5	96,1	3,9	—	3507	200° в вакууме, 2 мм рт. ст.
2,0	96,1	3,9	—	3577	
4,0	97,3	2,7	—	3665	
6,0	97,6	2,4	—	3717	
8,0	98,6	1,4	—	3747	
10	99,07	0,93	—	3952	
2,0	99,64	0,36	—	5451	260° в вакууме, 2 мм рт. ст.

порядка; на этом основании можно сделать вывод, что полиэтерификация протекает как реакция второго порядка с константой скорости, равной $0,16 \text{ мин.}^{-1} \text{ гр.}^{-1}$.

При рассмотрении табл. 1 бросается в глаза то обстоятельство, что скорость роста молекулярного веса полиэфира резко падает с уменьшением количества исходных мономеров в реакционной массе. После 9 час. нагревания, когда исходные мономеры уже полностью израсходованы, рост цепи почти совсем прекращается, и даже нагревание в вакууме в течение 10 час. при той же температуре не вызывает такого изменения молекулярного веса, как нагревание без вакуума, но при наличии в реакционной массе только 1,4% себациновой кислоты. Отсюда можно сделать вывод, что наличие хотя бы небольшого количества исходных мономеров необходимо для активирования процесса полиэтерификации, в котором они, очевидно, играют роль катализаторов.

Для проверки этого предположения были поставлены опыты, в которых полиэфир нагревался с добавкой различных количеств себациновой кислоты, гексаметиленгликоля и других веществ; в качестве исходного применялся полиэфир, приготовленный из себациновой кислоты и гексаметиленгликоля в таких же условиях, как и ранее. Кислота и гликоль в тех случаях, когда они применялись одновременно, добавлялись в эквимолекулярных соотношениях. При проведении опытов к навеске полиэфира прибавлялась навеска кислоты или гликоля или же смесь их обоих, и затем полиэфир нагревался при 200° в токе азота. После этого определялся молекулярный вес полиэфира по вязкости его бензольного раствора (0,5%). Полученные результаты приведены в табл. 2.

Как видно из этих данных, которые изображены графически на рис. 2, прибавление каждого из исходных мономеров, так же как и их обоих вместе, приводит к повышению молекулярного веса полиэфира, в то время как нагревание без этих добавок не дает почти никаких изменений. Гексаметиленгликоль оказывается менее эффективным, чем себациновая кислота, а последняя уступает одновременной добавке кислоты и гликоля вместе. Существенно также и количество добавки, так как с увеличением ее количества эффективность действия падает. Возможно, что при больших добавках проявляется уже деструктирующее действие прибавляемого вещества.

Интересно отметить, что камфаросульфокислота оказалась еще более эффективной и в количестве всего 0,5% привела к росту молекулярного веса почти вдвое, т. е. дала больший результат, чем нагревание в ваку-

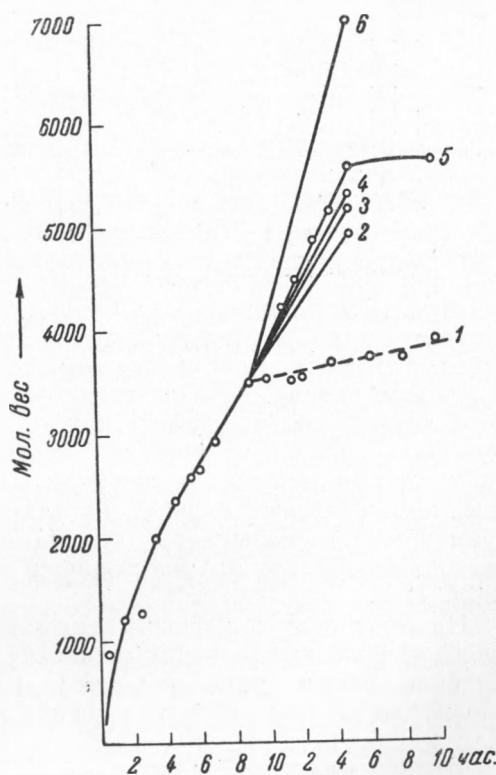


Рис. 2. 1 — изменение молекулярного веса по вязкости; 2 — то же с добавкой к полиэфиру 1,5% гександиола; 3 — 5% исходных мономеров; 4 — 1,5% себациновой кислоты; 5 — 1,5% исходных мономеров; 6 — 0,5% камфаросульфокислоты

Таблица 2

Добавка	Добавка в вес. %	Продол- жит. нагревания в час.	Уд. вязкость 0,5% раствора	Мол. вес
Без добавки	0	5	0,105	3577
Себациновая кислота и гексаметилен- гликоль	1,5	1	0,123	4196
То же	1,5	2	0,134	4565
"	1,5	3	0,142	4887
"	1,5	4	0,154	5247
"	1,5	5	0,164	5587
"	1,5	10	0,165	5621
"	2,5	5	0,142	4887
"	5,0	5	0,142	4887
Себациновая кислота	1,5	5	0,146	4974
Гексаметиленгликоль	1,5	5	0,136	4633
Камфоросульфокислота	0,5	5	0,205	6984

уме при 260° в течение 20 час. (в последнем случае нам удалось достичнуть молекулярного веса 6400).

Полученные результаты подтвердили наше предположение о способности исходных мономеров действовать как катализаторы реакции полиэтерификации, которая в их отсутствие протекает весьма медленно. Этот катализитический эффект присущ как кислоте, так и гликолю, причем более сильная кислота, как это видно на примере камфоросульфокислоты, при меньшем количестве может дать больший результат. Во всех исследованных случаях катализитическое действие добавки с течением времени уменьшается, что можно объяснить постепенным ее израсходованием, как это наблюдается в процессе полиэтерификации (см. табл. 1).

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что к числу причин, вызывающих остановку роста цепи в реакции полиэтерификации, помимо ранее указанных (14), нужно добавить еще исчерпание исходных мономеров или специально добавленных катализаторов.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
28 XI 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. А. Меншуткин, ЖРФХО, 13, 523 (1881). ² Б. В. Максоров, Тр. конфер. по электроизолирующим материалам, М.—Л., 1930, стр. 128. ³ R. H. Kiepe and A. G. Hovey, Journ. Am. Chem. Soc., 51, 509 (1929); 52, 3636 (1930). ⁴ А. И. Коган, ЖПХ, 9, 1070 (1936); 10, 900 (1937). ⁵ С. С. Альтман и В. В. Кедринский, Материалы по крекингу и химической переработке его продуктов, 1936, стр. 364. ⁶ Р. J. Flory, Journ. Am. Chem. Soc., 61, 3334 (1939). ⁷ С. Р. Рафиков и В. В. Коршак, ДАН, 64, 211 (1949). ⁸ С. Р. Рафиков, В. В. Коршак и Г. Н. Челнокова, ДАН, 57, 357 (1947). ⁹ С. Р. Рафиков, В. В. Коршак и Г. Н. Челнокова, Изв. АН СССР, ОХН, 642 (1948). ¹⁰ С. Р. Рафиков, В. В. Коршак и Г. Н. Челнокова, там же, 90 (1949). ¹¹ Г. Н. Челнокова, С. Р. Рафиков и В. В. Коршак, там же, 205 (1949). ¹² В. В. Коршак и В. В. Голубев, там же, 379 (1949). ¹³ В. В. Коршак и В. В. Голубев, там же, 185 (1946); С. Р. Рафиков, В. В. Коршак и В. В. Голубев, там же, 185 (1946); С. Р. Рафиков, В. В. Коршак и Л. Н. Пинкина, ЖОХ, 14, 1003 (1944); В. В. Коршак, В. В. Голубев и Г. С. Колесников, Сборн. Исследования в области высокомолекулярных соединений, М.—Л., 1949, стр. 22; В. В. Коршак, Химия высокомолекулярных соединений, М.—Л., изд. АН СССР, 1950, стр. 299. ¹⁴ В. В. Коршак, Изв. АН СССР, ОХН, 47 (1950); ДАН, 64, 525 (1949).