

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VI

СОЕДИНЕНИЯ

1964

№ 3

УДК 541.64+678.674

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ПОЛИЭТЕРИФИКАЦИИ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

I. ТВЕРДОФАЗНАЯ ПОЛИЭТЕРИФИКАЦИЯ *n*-АЦЕТОКСИБЕНЗОЙНОЙ
КИСЛОТЫ И НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПРОДУКТОВ КОНДЕНСАЦИИ
ДИМЕТИЛТЕРЕФТАЛАТА И ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

A. И. Корецкая, Г. И. Кудрявцев, А. А. Конкин

Реакции поликонденсации бифункциональных соединений с образованием линейных высокомолекулярных продуктов обычно проводят в расплаве или растворе. При проведении реакции поликонденсации в расплаве процесс протекает при температурах выше температур плавления исходных мономеров и образующихся полимеров. В случае осуществления реакции поликонденсации в растворе температурный режим реакции более мягкий, но получение чистого полимера связано с дополнительной операцией удаления растворителя.

По имеющимся литературным данным [1—6], процесс поликонденсации некоторых бифункциональных соединений возможен в твердом состоянии, т. е. при температурах ниже температур плавления этих соединений и соответствующих им полимеров. Поликонденсация в твердом состоянии исследована в значительно меньшей степени, чем поликонденсация в жидкой фазе расплава или раствора. Между тем, реакция поликонденсации в твердом состоянии интересна не только с теоретической стороны, но может иметь большое практическое значение. Она, по-видимому, может служить одним из методов получения неплавких или плавящихся при высокой температуре полимеров, а также для получения полимеров из недостаточно термостойких мономеров.

В последнее время появились работы по изучению реакции поликонденсации в твердом состоянии на примере реакции полиамидирования некоторых α,ω -аминокислот [7—9] и солей диаминов и дикарбоновых кислот [10].

О получении линейных полиэфиров методом твердофазной поликонденсации нет никаких данных, за исключением отдельных патентов, в которых приводятся сведения о поликонденсации в твердом состоянии низкомолекулярных продуктов конденсации диметилтерефталата и этиленгликоля [11], диметилмалоновой кислоты и неопентилгликоля [12], дифенилтерефталата и диацетата гидрохинона [13].

Целью данного исследования является изучение закономерностей реакции поликонденсации бифункциональных соединений, находящихся в твердом состоянии, на примере реакции полиэтерификации *n*-оксикислот и линейных низкомолекулярных продуктов конденсации диметилтерефталата и этиленгликоля.

Экспериментальная часть *

Начиная данную работу, мы предполагали исследовать полиэтерификацию в твердом состоянии ряда соединений: *n*-окситетоксибензойной кислоты, *n*-ацетоксибензойной кислоты, 2,6- и 2,7-диоксинафталинов с различными дикарбоновыми кислотами, форполимеров диметилтерефталата и этиленгликоля и др. Но, как выяснилось в процессе работы, реакция диоксинафталина с дикарбоновыми кислотами в твердой фазе не идет. *n*-Окситетоксибензойная кислота при нагревании в токе азота ниже температуры плавления кислоты возгоняется. Поэтому нам

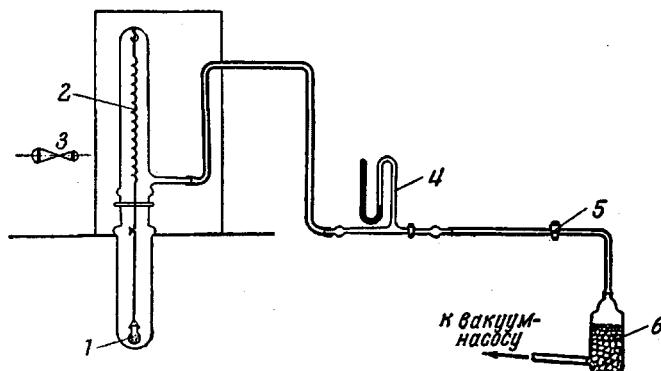


Рис. 1. Схема установки для изучения кинетики твердофазной полиэтерификации в вакууме:

1 — ампула с образцом, 2 — калиброванная пружина, 3 — горизонтальный микроскоп, 4 — ртутный манометр, 5 — трехходовой кран, 6 — поглотительная склянка

пришлось на первых порах ограничиться исследованием реакции полиэтерификации в твердом состоянии *n*-ацетоксибензойной кислоты и линейных низкомолекулярных продуктов конденсации диметилтерефталата и этиленгликоля.

n-Ацетоксибензойная кислота была получена из *n*-оксибензойной кислоты по методу Кауфмана [14] и дополнительно очищена перекристаллизацией из водного ацетона. Выход чистой *n*-ацетоксибензойной кислоты 55—57% от теоретич., т. пл. 186—187°.

Линейные низкомолекулярные продукты конденсации диметилтерефталата и этиленгликоля были синтезированы по следующему режиму: 20 г (0,1 моля) диметилтерефталата (ДМТ), 14 г (0,22 моля) этиленгликоля (ЭГ), 0,04 г ацетата кобальта и 0,04 г трехокиси сурьмы помещали в пробирку с боковым отводом. Боковой отвод присоединяли к водяному холодильнику, через который в градуированный сосуд поступали выделяющийся в процессе переэтерификации метиловый спирт, избыток взятого в реакцию и выделяющийся при поликонденсации ЭГ. Азот, очищенный от кислорода, поступал через капилляр, опущенный в пробирку ниже уровня бокового отвода. Пробирку с реакционной смесью опускали в баню со сплавом Вуда и нагревали при $170 \pm 2^\circ$ в токе азота 1,5 часа. За это время заканчивается переэтерификация ДМТ этиленгликolem и отгоняется почти все количество (8,0 мл) выделившегося метанола. Затем температуру повышали до 230° и в течение 3 час. отгоняли избыток и выделившийся по расчету на линейные тримеры ЭГ. Температура плавления полученного продукта 198—202° (по литературным данным [15] 200—202°).

Методы исследования. Изучение кинетики полиэтерификации указанных соединений, находящихся в твердом состоянии, в токе азота проводили термогравиметрическим методом, основанным на уменьшении веса исследуемого образца вследствие выделения ЭГ или уксусной кислоты. Для кинетических измерений был применен прибор непрерывного взвешивания реагирующих веществ, описанный в литературе для измерения скорости пиролиза полистирола в атмосфере азота [16]. Методика исследования кинетики реакции полиэтерификации в твердом состоянии аналогична методике, описанной ранее для изучения реакции поликонденсации α,ω -аминокислот в твердой фазе [7].

Однако этот прибор не пригоден для изучения кинетики реакции твердофазной полиэтерификации в вакууме. С этой целью был изготовлен прибор (рис. 1), представляющий собой разъемную вертикальную стеклянную трубу, в верхней части которой находится калиброванная пружина из вольфрамовой проволоки диа-

* Экспериментальная часть выполнена при участии В. В. Тихомировой.

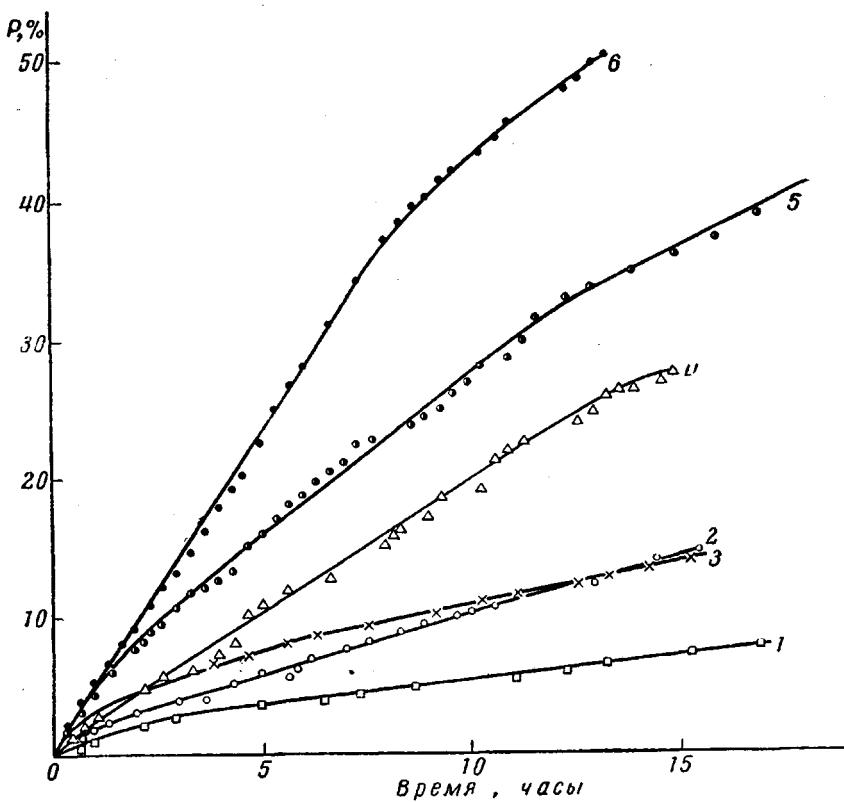


Рис. 2. Зависимость скорости реакции полиэтерификации *n*-АБК в твердом состоянии в присутствии различных катализаторов (0,1%) при 168°: 3 — терефталевой кислоты, 4 — бензидина, 5 — мочевины, 6 — борной кислоты и без катализаторов: 1 — при 163°, 2 — при 168°

метром 0,22 мм. Исследуемый образец помещается в нижней части трубы в стеклянной ампуле, подвешенной на тонком металлическом стержне, соединенном при помощи крючка с пружиной. Нижняя часть трубы обогревается передвигающейся по вертикали баней со сплавом Вуда. Нагревание регулировали при помощи автотрансформатора ЛАТР-1. Точность измерения температуры $\pm 0,1^\circ$.

Калибрование пружины проводили до опыта при комнатной температуре мелкими навесками, взятыми на микроаналитических весах с точностью до 0,00001 г. При общей убыли в весе 0,18—0,20 г (точность измерений $\pm 2,7\%$) постоянная пружины не изменяется. При нагрузке в 0,04048 г пружина растягивается на 1 мм. Изменение длины пружины наблюдалось при помощи горизонтального микроскопа МГ, объектив которого давал шестикратное увеличение, а шкала обеспечивала точность отсчета 0,010 мм. Навеска исследуемого образца 0,6—0,8 г; вес ампулы с об разцом 1,6—2,0 г. Наибольшая ошибка измерений при снятии кривых составляла 2,5% по сравнению с данными, полученными на аналитических весах.

Результаты и обсуждение

Кинетические исследования реакции полиэтерификации *n*-ацетокси-бензойной кислоты (*n*-АБК) в твердом состоянии проведены при разных температурах, в присутствии и без катализаторов. На рис. 2 и 3 приведены кривые, характеризующие кинетику реакции полиэтерификации *n*-АБК в твердом состоянии в координатах «время — степень завершенности (%)». Степень завершенности реакции определяли в вес. % по формуле

$$P = \frac{N_t}{N_0} \cdot 100\%,$$

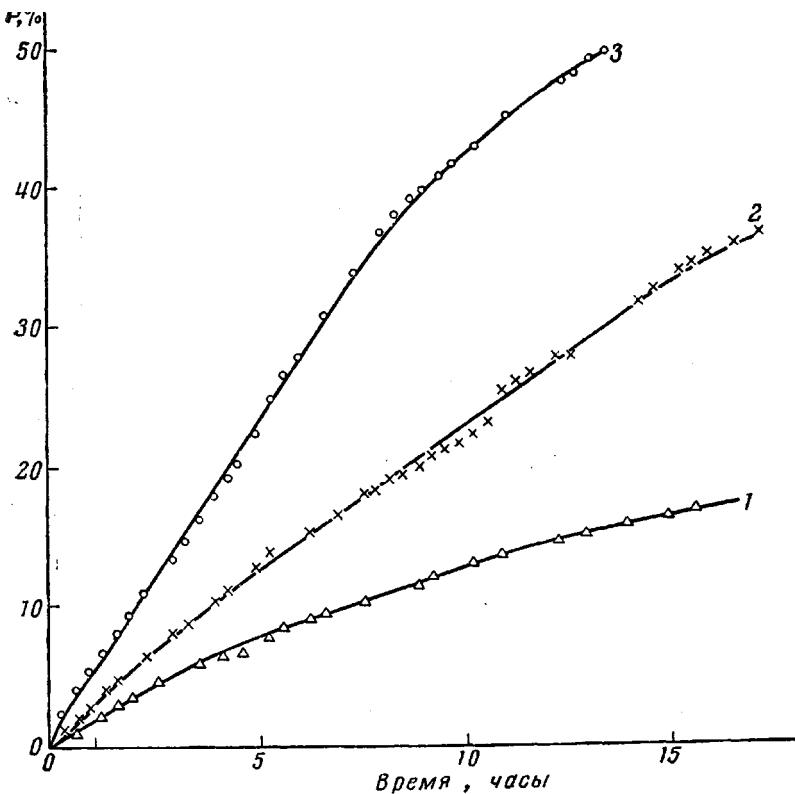


Рис. 3. Полиэтерификация *n*-АБК в присутствии 0,1% борной кислоты при: 1 — 158°, 2 — 163°, 3 — 168°

где N_t — количество уксусной кислоты или ЭГ, выделившееся в момент времени t ; N_0 — теоретически вычисленное количество уксусной кислоты или ЭГ при $P = 100\%$.

Как видно из рис. 2, степень завершенности реакции полиэтерификации *n*-АБК в твердом состоянии при 163° за 15 час. достигает 7%, при 168° — 14%. Без катализатора процесс протекает настолько медленно, что проводить реакцию при более низких температурах в токе азота не представляется возможным. При повышении температуры на 1—2° реакция идет через расплав.

Известно, что скорость реакции полиэтерификации в жидкой фазе значительно ускоряется в зависимости от наличия катализаторов, их природы и содержания [17]. Мы исследовали каталитическое действие ряда веществ на полиэтерификацию *n*-АБК в твердом состоянии. К ним относятся: борная и терефталевая кислоты, бензидин, мочевина, смесь ацетата кобальта с трехокисью сурьмы, углекислый натрий, углекислый калий, окись алюминия. Количество катализатора, взятого в реакцию, составляло 0,1 и 1,0% от веса кислоты.

Из рис. 2 и 3 видно, что катализаторы сильно ускоряют реакцию полиэтерификации *n*-АБК в твердой фазе, но даже при наличии катализатора реакция протекает медленно. По каталитическому действию на реакцию полиэтерификации *n*-АБК в твердом состоянии исследованные вещества можно расположить в следующем порядке: борная кислота > мочевина > > бензидин > терефталевая кислота. В присутствии углекислого натрия, углекислого калия и смеси ацетата кобальта с трехокисью сурьмы реакция

протекает через расплав уже при 160° , причем происходит возгонка кислоты. При увеличении количества катализатора до 1% также начинается возгонка кислоты.

Полимер *n*-АБК, полученный полиэтерификацией в твердом состоянии за 49 час., плавится при $202-203^\circ$, хорошо растворяется в концентриро-

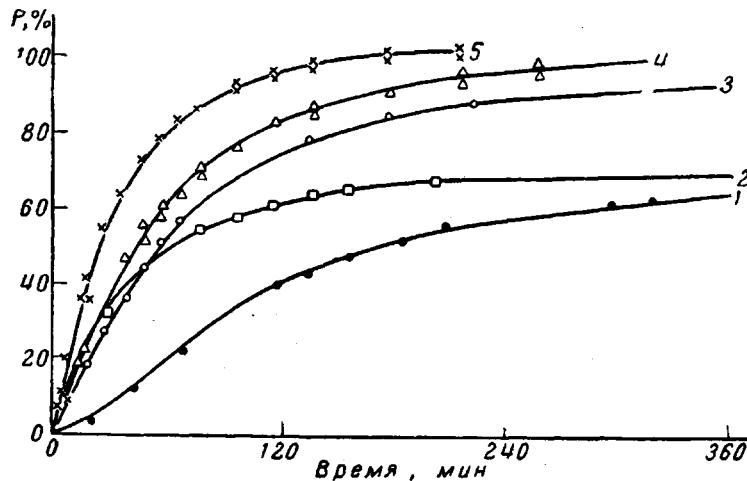


Рис. 4. Реакция полиэтерификации низкомолекулярных продуктов конденсации ДМТ и ЭГ в твердой фазе:

1 — 180° в токе азота; 2 — 180° , остаточное давление 20 мм; 3 — 170° , 2 мм; 4 — 175° , 2 мм; 5 — 180° , 2 мм

ванной серной кислоте и частично в трикрезоле. Относительная вязкость указанного полимера в концентрированной серной кислоте равна 1,06—1,10. Концентрация раствора полимера в концентрированной серной кислоте равна 1,0%.

Общеизвестно, что при полиэтерификации равновесие мономер — полимер менее благоприятно для образования полимера, чем в случае полимеризации. Поэтому для достижения одинаковой степени завершенности реакции этерификацию необходимо проводить в более жестких условиях в смысле удаления летучего компонента, выделяющегося в результате реакции. В этом случае для получения высокомолекулярных продуктов реакцию полиэтерификации требуется проводить в вакууме.

Попытки получить полимеры *n*-АБК более высокого молекулярного веса проведением твердофазной полиэтерификации в вакууме не увенчались успехом, так как *n*-АБК в вакууме 2—10 мм почти полностью взг氧化ется даже при 150° .

Полиэтерификация линейных низкомолекулярных продуктов конденсации ДМТ и ЭГ (олигомеров) в твердом состоянии в токе азота практически прекращается по достижении степени завершенности, равной примерно 60%. Это, по-видимому, наряду с общими закономерностями, касающимися условий равновесия полиэтерификации, объясняется еще и трудностью удаления ЭГ из твердой уплотненной массы.

Результаты кинетических исследований твердофазной реакции полиэтерификации олигомеров ДМТ и ЭГ в вакууме представлены на рис. 4. Исследования проводили в вакууме 2 и 20 мм и при атмосферном давлении в токе азота при 180° . Из сравнения полученных данных видно, что на скорость реакции влияет не только наличие вакуума, но и его величина. Чем глубже вакуум, тем быстрее завершается реакция при одной и той же температуре. Так, степень завершенности реакции полиэтерификации линейных олигомеров ДМТ и ЭГ в твердом состоянии при 180° в токе азота достигает 60% за 360 мин. и затем процесс настолько замедляется, что

проводить кинетические измерения в этих условиях невозможно. При этой же температуре в вакууме 2 мм степень завершенности реакции равна 100% за 160 мин.; при 20 мм наблюдается значительное ускорение реакции в первые 60 мин., затем реакция замедляется, причем степень завершенности за 360 мин. приближается к значению, полученному за это же время при проведении реакции в токе азота без вакуума.

Свойства полиэтилентерефталата, полученного полиэтерификацией в твердом состоянии, приведены в таблице.

Свойства полиэтилентерефталата, полученного твердофазной полиэтерификацией

Условия реакции	Продолжительность, мин.	Т. пл. полимера, °С	Удельная вязкость 0,5%-ного раствора в трикрезоле	Выход полимера, %
В токе азота, 180°	300	240—241	0,06—0,07	97,5
В вакууме (2 мм), 180°	300	250—251	0,11	99,0

Кинетика реакций полиэтерификации дикарбоновых кислот гликолями исследована довольно подробно. Однако единого мнения о порядке реакции нет. Согласно имеющемуся экспериментальному материалу порядок реакции полиэтерификации в расплаве не ниже 2 [18].

По нашим данным, реакция твердофазной полиэтерификации низкомолекулярных олигомеров ДМТ и ЭГ в вакууме является реакцией

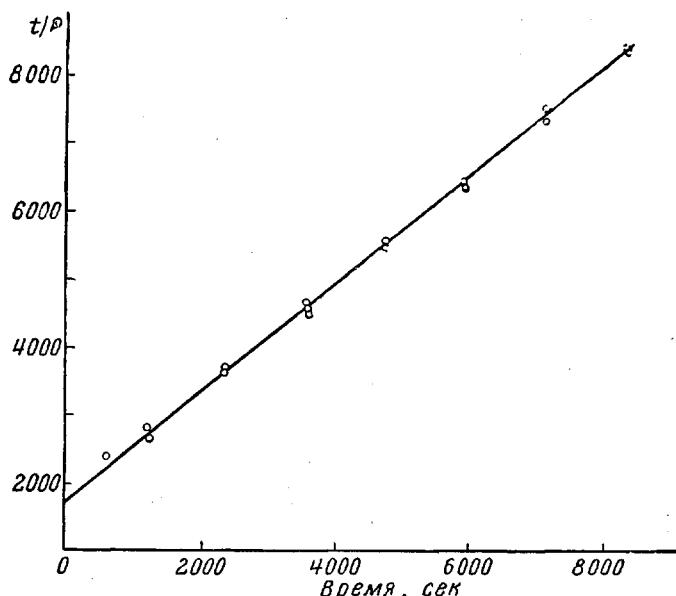


Рис. 5. Зависимость отношения t/P от времени для реакции полиэтерификации низкомолекулярных продуктов конденсации ДМТ и ЭГ в твердом состоянии

1,5-ного порядка. Для определения порядка реакции применялся метод Уилкинсона [19], основанный на том, что графическая зависимость отношений времени к степени завершенности реакции от времени для всех порядков (во всяком случае по 3) является прямой линией, причем наклон

прямой обозначает порядок реакции. Наклону 0,78 соответствует порядок реакции 1,5. Как следует из графика, построенного по нашим результатам (рис. 5), наклон прямой равен 0,788.

Энергии активации реакции полиэтерификации *n*-АБК в присутствии 0,1 % борной кислоты и низкомолекулярных олигомеров ДМТ и ЭГ в твердом состоянии, рассчитанные по максимальным скоростям реакции (максимальная скорость приравнивается tg максимального угла наклона касательной к кривой в координатах «степень завершенности *P* — время»), равны 45 375 калорий ±5% и 29 750 калорий ±1,5% соответственно.

Выводы

1. Изучены термогравиметрическим методом закономерности реакции полиэтерификации *n*-АБК и низкомолекулярных продуктов конденсации ДМТ и ЭГ, находящихся в твердом состоянии.

2. Исследовано каталитическое влияние ряда соединений на реакцию полиэтерификации *n*-АБК в твердом состоянии. По каталитическому действию исследованные соединения располагаются следующим образом: борная кислота > мочевина > бензидин > терефталевая кислота.

3. Показано влияние вакуума на кинетику реакции твердофазной полиэтерификации низкомолекулярных продуктов конденсации ДМТ и ЭГ.

4. Рассчитаны энергии активации реакции полиэтерификации исследованных соединений в твердом состоянии.

Научно-исследовательский
институт искусственного
волокна

Поступила в редакцию
28 II 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Кларе, Химия и технология полiamидных волокон, М., 1956. стр. 90.
2. F. Chambret, Bull. Soc. chim. France, 1947, 233.
3. J. Colonge, D. Guyot, Compt. Rend., 233, 1604, 1951.
4. A. Sluyterman, H. Weendaal, Recueil trav. chim., 71, 137, 277, 1952.
5. J. Colonge, E. Fischer, Bull. Soc. chim. France, 1955, 412.
6. М. Н. Богданов, Г. И. Кудрявцев, Ж. общ. химии, 29, 986, 1959.
7. А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, Докл. АН СССР, 127, 1221, 1959.
8. А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, Высокомолек. соед., 1, 1724, 1959.
9. А. В. Волохина, М. Н. Богданов, Г. И. Кудрявцев. Высокомолек. соед., 2, 92, 1960.
10. А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, Химические волокна, 1959, № 5, 13.
11. H. Ludewig, Пат. ГДР 9346, 1955.
12. H. J. Nagemeyer, Пат. США 3043808 (Offic. Gaz., 780, № 2, 1962).
13. Франц. пат. 1163702, 1958; Chem. Zbl., 131, 11130, 1960.
14. A. Kaufmann, Ber., 42, 3482, 1909.
15. H. Zahnp, P. Krigkalla, Angew. Chem., 67, 108, 1955.
16. H. Winslow, W. Matreyek, J. Polymer Sci., 22, 315, 1956.
17. Б. В. Коршак, С. В. Виноградова, Гетероцепочные полиэфиры, Изд. АН СССР, 1958, стр. 106.
18. Б. В. Коршак, С. В. Виноградова, Там же, стр. 107.
19. R. W. Wilkinson, Chem. Ind., № 35, 1395, 1961.

INVESTIGATION INTO SOLID STATE POLYESTERIFICATION

I. SOLID STATE POLYESTERIFICATION OF *p*-ACETOXYBENZOIC ACID
AND OF LOW MOLECULAR PRODUCTS OF CONDENSATION OF DIMETHYLTEREPHTHALATE
AND ETHYLENEGLYCOL

A. I. Koretskaya, G. I. Kudryavtsev, A. A. Konkin

Summary

The dependence of the polyesterification of *p*-acetoxybenzoic acid upon the temperature and the presence and nature of catalysts and of the polyesterification of low molecular products of condensation of dimethylterephthalate and ethyleneglycol upon the temperature and degree of vacuum has been investigated. The activation energies of the polyesterification reaction for these compounds in the solid state have been calculated.