

УДК 541.64 + 678.674

КИНЕТИКА ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ТЕРЕФТАЛИЛХЛОРИДА  
И СЕБАЦИЛХЛОРИДА С ДИОЛАМИ В РАСТВОРЕ В ДИОКСАНЕ

*P. H. Tiger, B. V. Евреинов, С. Г. Энтелис*

Исследование поликонденсации дихлорангидридов с диолами посвящено большое число работ [1], однако в литературе практически отсутствуют строгие количественные данные о кинетике этих процессов. Использование же кинетических закономерностей, найденных в результате изучения модельных реакций монофункциональных хлорангидридов со спиртами, затруднено в связи с тем, что в настоящее время не ясно соблюдение принципа Флори о независимости константы скорости поликонденсации от длины полимерной цепи.

В настоящей работе исследовалась кинетика поликонденсации терефталилхлорида (ТФХ) с этиленгликolem (ЭГ) \* и себацилхлорида (СХ) с 1,3-пропандиолом (ПД) в растворе в диоксане при эквимолекулярных соотношениях реагентов, а также реакция СХ с ПД в избытке последнего. Целью работы является сопоставление констант скорости поликонденсации с константами начальной стадии реакции, а также выяснение роли среды в исследуемых процессах.

Экспериментальная часть

Кинетику поликонденсации хлорангидридов с диолами изучали термометрическим методом, основанным на принципе количественного учета теплопотерь в окружающую среду, подробно описанным в работе [3]. Реакцию исследовали в диапазоне температур 45—72° при эквимолекулярных концентрациях реагентов. В случае поликонденсации ТФХ с ЭГ концентрация исходных мономеров варьировалась от 0,36 до 0,46 моль/л; реакцию между СХ и ПД исследовали при концентрациях реагентов, равных 0,2 моль/л.

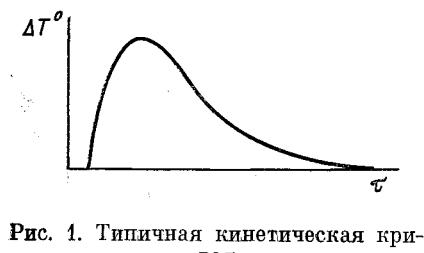


Рис. 1. Типичная кинетическая кривая

Расчет кинетических параметров процесса (константы скорости и теплового эффекта) проводили по уравнению [3]:

$$\frac{1}{q_\tau} = \frac{1}{q_n} + \frac{1}{q_n k_2 [C_0]} \cdot \frac{1}{\tau},$$

выведенному для второго порядка реакции при эквимолекулярных концентрациях реагентов. В этом уравнении  $q_\tau$  — количества тепла (кал),

\* Кинетика начальной стадии поликонденсации ТФХ с ЭГ была изучена одним из нас в работе [2].

выделившееся к моменту времени  $\tau$  (сек.),  $q_n$  — общее количество тепла при  $\tau = \infty$ , а  $k_2$  и  $[C_0]$  — константа скорости второго порядка ( $л/моль \cdot сек$ ) и концентрация исходных реагентов ( $моль/л$ ) соответственно. Значения  $q_\tau$  в любой момент времени  $\tau$  находили графически из экспериментальной кривой (рис. 1) в координатах  $\Delta T^0 - \tau$  с учетом тепловых параметров системы: эффективной теплоемкости и коэффициента теплоотдачи, учитывавшего все виды теплообмена с окружающей средой [3]. Максимальные разогревы в результате реакции, как правило, не превышали  $0,5-1^\circ$ , что практически не нарушало изотермичности системы.

На рис. 2 представлена типичная зависимость  $1/q_\tau$  от  $1/\tau$  (уравнение (1)) при поликонденсации ТФХ с ЭГ и СХ с ПД для нескольких

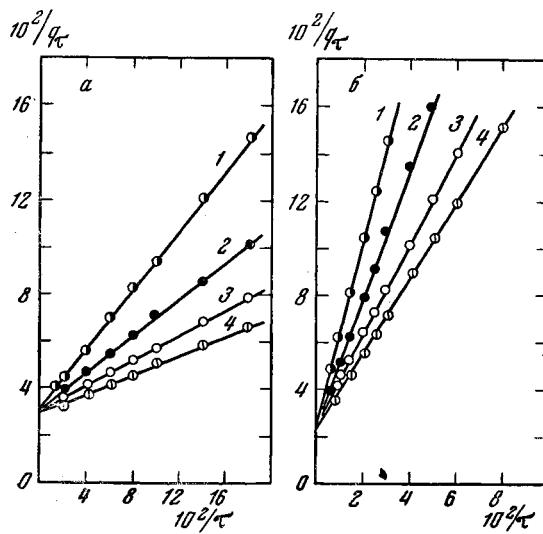


Рис. 2. Зависимость  $1/q_\tau$  от  $1/\tau$  при различных температурах:

а — поликонденсация ТФХ с ЭГ: 1 —  $44,9^\circ$ , 2 —  $51,9^\circ$ , 3 —  $62,4^\circ$ , 4 —  $72,1^\circ$ ; б — поликонденсация СХ с ПД: 1 —  $52,0^\circ$ , 2 —  $56,2^\circ$ , 3 —  $65,0^\circ$ , 4 —  $67,7^\circ$

температур. В случае реакции ТФХ с ЭГ было показано, что константы скорости и тепловые эффекты практически не меняются в исследуемом диапазоне концентраций реагентов. Значения  $Q_{\text{эфф}}$  и  $k_2$  для реакции ТФХ с ЭГ при  $59,6^\circ$ , в зависимости от концентрации исходных реагентов, таковы:

$[C_0]$ , моль/л	0,36	0,42	0,45	0,46
$Q_{\text{эфф}}$ , ккал/моль	14,0	14,3	14,6	14,1
$k_2 \cdot 10^4$ , л/моль · сек	3,96	4,01	3,88	4,14

В табл. 1 представлены значения констант скорости поликонденсации ТФХ с ЭГ и СХ с ПД при различных температурах. Здесь же приведены экспериментальные величины тепловых эффектов реакций. Температурная зависимость константы скорости исследуемых процессов удовлетворительно описывается уравнением Аррениуса; значения энергий активации реакций ТФХ с ЭГ и СХ с ПД соответственно равны 12,0 и  $8,8 \text{ ккал/моль}$ .

Полученные в результате поликонденсации полимеры — полиэтилентерефталат и полипропиленсебацинат — осаждали из диоксанового раствора водой и подвергали многократной отмывке в кипящей воде с целью освобождения их от HCl и непрореагировавших мономеров и сушили в вакууме при  $50^\circ$  до постоянного веса; выход полимеров составлял 15—20 %. Среднечисловой молекулярный вес полиэфиров определяли эбулио-

скопическим методом в метилэтилкетоне на установке, основанной на принципе обратной эбуллиометрии [4]. Молекулярные веса полиэтилентерефталата и полипропиленсебацата были соответственно равны 500 и 900, что соответствует 3—5 мономерным звеньям на макромолекулу. Точность метода  $\pm 10\%$ .

Таблица 1

Температурная зависимость скорости поликонденсации  
(Реакция, ТФХ с ЭГ,  $[C_0] = 0,42 \text{ моль/л}$ ) (Реакция СХ с ПД,  $[C_0] = 0,20 \text{ моль/л}$ )

Температура, $^{\circ}\text{C}$	$Q_{\text{зф}}$ , $\text{ккал/моль}$	$k_2 \cdot 10^4$ , $\text{л/моль \cdot сек}$	Температура, $^{\circ}\text{C}$	$Q_{\text{зф}}$ , $\text{ккал/моль}$	$k_2 \cdot 10^3$ , $\text{л/моль \cdot сек}$
52,0	14,6	2,50	44,9	21,5	3,9
56,2	13,0	3,80	51,9	22,3	5,9
59,6	14,3	4,00	62,4	20,6	9,4
65,0	14,2	4,60	72,1	20,8	13,2
67,7	16,2	5,50			
Среднее		$14,4 \pm 0,5$	Среднее		$21,2 \pm 0,8$

Наблюдение за кинетикой начальной стадии поликонденсации СХ с ПД проводили спектрофотометрическим методом [2] на приборе СФ-4 при длине волн  $\lambda = 245 \text{ мкм}$  по уменьшению оптической плотности раствора СХ в диоксане. Концентрация хлорангидрида составляла  $\sim 10^{-3} \text{ моль/л}$ , концентрация ПД изменялась от 0,06 до 0,8 моль/л. Так как реакция проводилась в избытке ПД, наблюдаемая кинетика имитировала первый порядок по СХ. Константу скорости первого порядка  $k_1$  находили графически в координатах  $\lg(D - D_\infty) - t$ , и было показано, что бимолекулярная константа скорости  $k_2 = k_1 / [C_{\text{ПД}}]$  не зависит от концентрации хлорангидрида.

Таблица 2

Зависимость скорости реакции СХ с ПД от концентрации ПД и полярности среды

Температура, $^{\circ}\text{C}$	$[C_{\text{ПД}}]$ , $\text{моль/л}$	$\epsilon$	$k_2 \cdot 10^3$ , $\text{л/моль \cdot сек}$	Температура, $^{\circ}\text{C}$	$[C_{\text{ПД}}]$ , $\text{моль/л}$	$\epsilon$	$k_2 \cdot 10^3$ , $\text{л/моль \cdot сек}$
25	0,254	2,71	1,03	35	0,186	2,58	1,70
25	0,311	2,78	1,23	35	0,233	2,68	1,60
25	0,495	3,05	1,39	35	0,282	2,74	1,97
25	0,541	3,12	1,56	35	0,323	2,80	2,02
25	0,695	3,33	1,73	35	0,477	3,02	2,40
25	0,815	3,49	2,00	35	0,538	3,11	2,71
35	0,061	2,47	1,57	35	0,707	3,35	2,93

Значения констант скорости реакции СХ с ПД при 25 и 35° в зависимости от концентрации диола в диоксане представлены в табл. 2. Рост константы скорости  $k_2$  с увеличением содержания ПД в системе связан, как было показано [2], с двойственным влиянием диола на кинетику реакции. С одной стороны, ПД выступает как реагент, взаимодействующий с хлорангидридом по первому порядку, с другой стороны, как полярный компонент системы, увеличивающий ее диэлектрическую постоянную.

Для того чтобы связать скорость реакции с полярностью среды, нами были измерены диэлектрические постоянные системы диоксан — ПД при различных концентрациях ПД \* (табл. 2).

Зависимость скорости реакции от полярности среды представлена на рис. 3 в координатах уравнения Кирквуда [6].

\* Диэлектрические постоянные измеряли при 35° на частоте  $10^4 \text{ Гц}$ . Значения  $\epsilon$  смеси при 25° рассчитывали на основании данных для 35° по формуле Акерлофа [5].

Соблюдение линейной зависимости между  $\lg k_2$  и  $(\varepsilon - 1) / (2\varepsilon + 1)$  свидетельствует о том, что реакция СХ с ПД представляет собой простое бимолекулярное взаимодействие дипольных молекул, а рост наблюдаемой константы скорости с увеличением содержания диола в системе обусловлен лишь изменением электростатической сольватации исходных молекул и активированного комплекса в зависимости от полярности среды.

Приведенные выше экспериментальные данные могут быть использованы для оценки двух основных, на наш взгляд, факторов, способных влиять на скорость взаимодействия хлорангидридов с диолами в растворе: изменения длины цепи макромолекулы в ходе процесса и свойств реакционной среды.

Хорошее соблюдение уравнения (1) (рис. 2), наблюдающееся при неравновесной поликонденсации хлорангидридов с диолами в растворе (1), говорит о том, что реакция протекает по второму порядку, и константа скорости не меняется по ходу процесса вплоть до 75- и 96%-ного превращения в случае реакций ТФХ с ЭГ и СХ с ПД соответственно.

Сравнительно низкие значения молекулярных весов полимеров и малый выход в условиях эксперимента не позволяют нам, несмотря на неизменность константы скорости в ходе реакции, сделать вывод о том, что константа скорости поликонденсации не зависит от длины цепи макромолекулы. Стремимся доказательством соблюдения в данной реакции принципа Флори было бы измерение кинетики поликонденсации при глубинах превращения, близких к 100%, однако в этом случае используемые в работе методы не дают надлежащей точности.

Другим интересным вопросом, возникающим при изучении поликонденсации в растворе, является выяснение влияния реакционной среды на кинетику реакции. Сопоставление констант скорости поликонденсации с константами скорости начального акта процесса обычно бывает затруднено в связи с тем, что избыток диола, необходимый для обрыва полимерной цепи при изучении начальной стадии поликонденсации, приводит к изменению свойств среды, в частности ее диэлектрической постоянной. Последнее обстоятельство, как было показано (рис. 3 работы [2]), существенно влияет на константу скорости реакции. Поэтому для сопоставления констант скорости поликонденсации и начальной стадии реакции их надо привести к одной диэлектрической постоянной. С этой целью были измерены диэлектрические постоянные реакционной смеси при поликонденсации ТФХ с ЭГ ( $[C_0] = 0,42 \text{ моль/л}, 51^\circ$ ) и СХ с ПД ( $[C_0] = 0,2 \text{ моль/л}, 52^\circ$ ). Найдено, что значения  $\varepsilon$  среды практически не меняются по ходу реакции и соответственно равны 2,67 и 3,28.

Для реакции ТФХ с ЭГ, используя формулу [2]:

$$-\lg k_2 = -6,41 + 7,36 (\varepsilon - 1) / (2\varepsilon + 1),$$

связывающую скорость реакции с полярностью среды, при  $t = 51^\circ$  вычислили константу скорости реакции для  $\varepsilon = 2,67$ ;  $k_2 = 2,7 \cdot 10^{-4} \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$ . При этих условиях экспериментальное значение константы скорости поликонденсации равно  $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$  (табл. 1).

Аналогичное сопоставление констант скорости может быть сделано и в случае взаимодействия СХ с ПД. На рис. 4 приведена температурная зависимость скорости поликонденсации и начальной стадии реакции СХ с ПД при  $\varepsilon = 3,28$ . Идентичность такой зависимости для обеих реакций

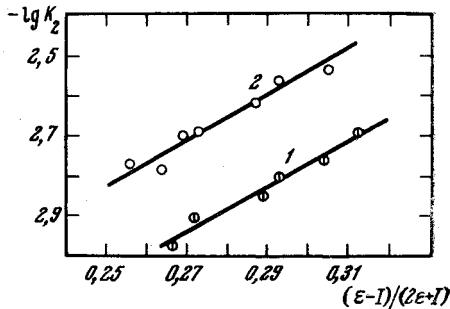
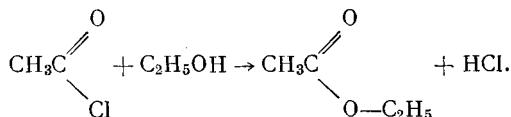


Рис. 3. Зависимость скорости реакции СХ с ПД от полярности среды: 1 —  $25^\circ$ , 2 —  $35^\circ$

свидетельствует о том, что в средах одинаковой полярности константы скорости этих процессов близки.

Наряду с величинами констант скорости поликонденсации в работе были найдены значения тепловых эффектов изученных процессов. К сожалению, вопрос о теплотах поликонденсации освещен в литературе недостаточно полно. Интересно сопоставить полученные значения тепловых эффектов с рассчитанными по энергиям связи для идентичной реакции, протекающей в газовой фазе:



Для проведения расчетов использовали табличные значения теплот образования отдельных соединений и теплот образования групп атомов.

Для вычислений энергий связи  $\text{C}-\text{Cl}$  в хлорангидриде и  $\text{C}-\text{O}$  в сложном эфире мы воспользовались соответствующими значениями энергии связи в хлористом этиле и диэтиловом эфире, считая, что влияние карбоксильного кислорода в обоих случаях будет одинаковым. Вычисленное значение  $Q_{\text{эфф}} \approx 1 \text{ ккал/моль}$ , т. е. реакция между хлорангидридами и спиртами должна быть практически термонейтральной.

Несоответствие рассчитанных и измеренных тепловых эффектов реакции следует, вероятнее всего, отнести за счет явлений сольватации. Особенно сильно эффекты сольватации должны влиять на теплоту образования хлористого водорода, который может частично ионизоваться и диссоциировать в растворе. Увеличение полярности среды способствует такой диссоциации.

Рис. 4. Температурная зависимость скорости реакции  $\text{CX}$  с ПД при  $\epsilon = \text{const}$ :

1 — поликонденсация, 2 — начальная стадия реакции

и в нашем случае, например, это приводит к тому, что при поликонденсации  $\text{CX}$  с ПД ( $\epsilon = 3,28$ ) тепловой эффект почти на 7 ккал/моль выше, чем при реакции ТФХ с ЭГ ( $\epsilon = 2,67$ ). Следует, по-видимому, ожидать, что в более полярных средах тепловые эффекты реакций хлорангидридов с гидроксилсодержащими соединениями будут превышать значения, полученные в наших условиях.

## Выводы

1. Изучена кинетика поликонденсации терефталилхлорида с этиленгликолем и себацилхлорида с пропандиолом при эквимолекулярных концентрациях реагентов в растворе в диоксане и кинетика реакции себацилхлорида с пропандиолом в значительном избытке последнего (начальная стадия поликонденсации).

2. Поликонденсация протекает по второму порядку, и константа скорости в ходе процесса не меняется. Скорость начальной стадии возрастает с увеличением диэлектрической постоянной среды. В средах одинаковой полярности константы скорости поликонденсации и начальной стадии реакции имеют близкие значения.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Итоги науки, Химические науки, т. 7, Химия и технология высокомолекулярных соединений. Гетероцепные соединения, Изд. АН СССР, М., 1961.
  2. С. Г. Энтелис, Г. П. Кондратева, Н. П. Чирков, Высокомолек. соед., 3, 1044, 1470, 1961.
  3. В. В. Евреинов, С. Г. Энтелис, Кинетика и катализ, 5, 922, 1965.
  4. G. Neumayer, Analyt. chim. acta, 20, 519, 1960.
  5. G. Akerlöt, J. Amer. Chem. Soc., 54, 4125, 1932.
  6. С. Глестон, К. Лейблер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, Изд. иностр. лит., 1947, стр. 403.
- 

## KINETICS OF POLYCONDENSATION OF TEREPHTHALYLCHLORIDE AND SEBACYLCHLORIDE WITH DIOLS IN DIOXANE SOLUTION

*R. P. Tiger, V. V. Evreinov, S. G. Entelis*

### Summary

Kinetics of polycondensation of terephthalylchloride with ethyleneglycole and sebacylchloride with propanediol at equimolar reagents ratio in dioxane solution and kinetics of reaction of sebacylchloride with propanediol in the excess of the latter (initial stage of polycondensation) have been studied. The reaction proceeds on the second order and the rate constant does not change up to 75 and 96% of conversion for polycondensation corresponding terephthalyl- and sebacylchloride. The rate of initial stage is increased with higher dielectric constant of the medium. In solutions of equal polarity the rate constants of polycondensation and its initial stage are close to each other. It has been found heats of the reactions.