

УДК 541.64:678.674

**КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ЭТЕРИФИКАЦИИ ТРИМЕТИЛПРОПАНА
АДИПИНОВОЙ И СЕБАЦИНОВОЙ КИСЛОТАМИ
ПРИ ОБРАЗОВАНИИ ОЛИГОМЕРНЫХ ЭФИРОКИСЛОТ**

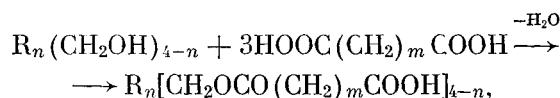
К. А. Андрианов, М. Б. Фромберг, Т. М. Белкина

В последнее время большое внимание уделяется синтезу сетчатых полизифиров с упорядоченной структурой молекул. Такие полимеры получают реакцией поликонденсации различных олигомерных соединений [1, 2]. В предыдущих сообщениях [3, 4] нами были описаны полимеры, при получении которых использовались эфирикислоты, эфироспирты и эпоксидные соединения. Было показано, что такой метод синтеза позволяет получать полимеры с заранее заданными свойствами, выгодно отличающимися от свойств полимеров такого же состава, но неупорядоченного строения. Так, полимеры, полученные из трифункциональных эфирикислот и эпоксида, имеют лучшие электрические свойства по сравнению с полимерами такого же состава, но неупорядоченного строения. Применение олигомерных тетрафункциональных эфирикислот для отверждения эпоксидных соединений позволяет получать полимеры с улучшенными механическими характеристиками [2].

Реакция образования олигомерных эфирикислот изучена мало, вместе с тем применение их для синтеза полимеров упорядоченного строения дает определенные преимущества. Поэтому изучение этой реакции представляет не только теоретический, но и практический интерес.

Нами была изучена кинетика реакции образования эфирикислот на примере взаимодействия триметилолпропана с адипиновой и себациновой кислотами.

Как было показано ранее [1, 3], олигомерные эфирикислоты могут быть получены при взаимодействии многоатомного спирта и двухосновной кислоты по схеме:



где $R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$; $n = 0, 1, m = 2, 3, 4, 7, 8$.

Реакция идет в таком направлении, если дикарбоновая кислота взята не менее чем в двойном (против стехиометрического соотношения) избытке, т. е. в данном случае при мольном соотношении 1 : 6.

Для сравнения была исследована также реакция поликонденсации триметилолпропана и адипиновой кислоты в эквивалентном соотношении, когда в результате реакции образуется нерастворимый полизифир-гель.

Для расчета порядка реакции был выбран графический метод [5]. Были вычислены величины степени завершенности реакции на различных стадиях реакции (рис. 1) и построены графики зависимости $-\ln(1 - P) = f(t)$; $(1 - P)^{-1} = f(t)$ и $(1 - P)^{-2} = f(t)$, где P — степень завершен-

ности реакции; t — время (рис. 2 а и б и рис. 3). Как видно из рис. 2, а и б, образование эфирокислот протекает как реакция первого порядка.

Взаимодействие эквивалентных количеств триметилолпропана и адипиновой кислоты протекает согласно реакции второго порядка (рис. 3).

Кинетика реакции образования эфирокислот была изучена при 153, 160, 170 и 190°, и полизэфира — при 140, 165 и 182°. Константы скоростей

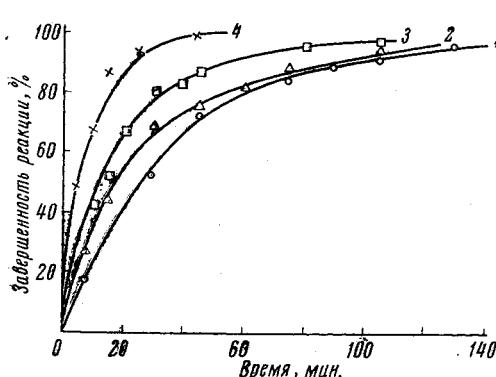


Рис. 1. Степень завершенности реакции образования триадипината триметилолпропана при различных температурах:

1 — 153, 2 — 160, 3 — 170, 4 — 190°

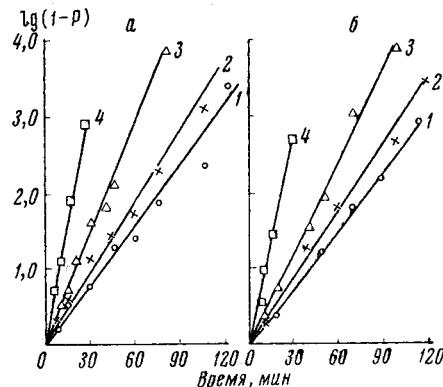


Рис. 2. Кинетика реакции образования триадипината триметилолпропана (а) и трисебацинатата триметилолпропана (б) при различных температурах:

1 — 153, 2 — 160, 3 — 170, 4 — 190°

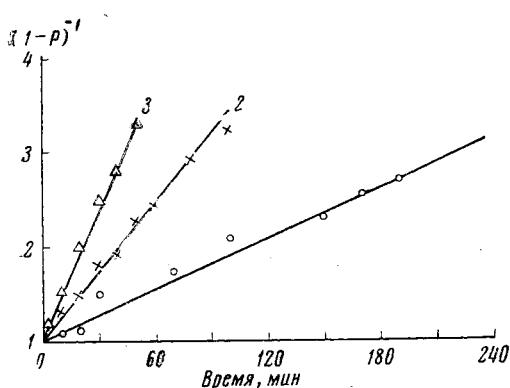


Рис. 3

Рис. 3. Кинетика реакции образования полизэфира при взаимодействии эквивалентных количеств триметилолпропана и адипиновой кислоты при различных температурах:

1 — 140, 2 — 165, 3 — 182°

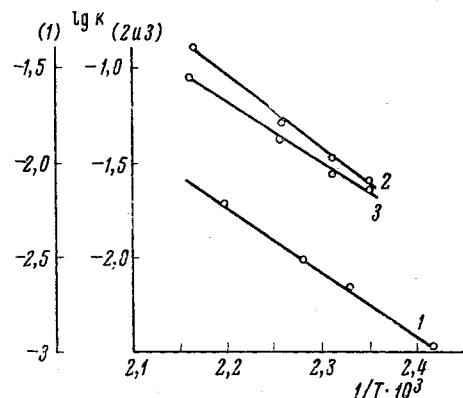


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость $\lg k$ от $1/T$ реакции образования эфирокислот и полизэфира: 1 — полизэфир; 2 — триадипинат триметилолпропана; 3 — трисебацинат триметилолпропана

реакций, вычисленные соответственно из уравнений реакций первого порядка $k = -1/t \ln(1-P) \text{ мин}^{-1}$ и второго порядка $k = [(1-P)^{-1} - 1]/c_0 t (\text{мг-экв/г})^{-1} \text{ мин}^{-1}$, приведены в табл. 1.

На рис. 4 изображены графики зависимости $\lg k$ от $1/T$, из которых следует, что эта зависимость — линейная. Это подтверждает подчинение данных реакций в исследуемом интервале температур уравнению Аррениуса.

После обработки экспериментальных данных методом наименьших квадратов были получены следующие уравнения констант скорости реак-

ции образования эфирокислот и полиэфира: для триадипината триметилолпропана $\lg k = 7,1206 - 3,7189 \cdot 10^3 / T$, для трисебацината триметилолпропана $\lg k = 5,4928 - 3,0390 \cdot 10^3 / T$ и для полиэфира — политриметилолпропанадипината $\lg k = 5,3250 - 3,4332 \cdot 10^3 / T$. Значения констант, вычисленных по этим уравнениям, удовлетворительно совпадают с найденными экспериментально (табл. 2).

Таблица 1
Константы скоростей реакций образования
эфирокислот и полиэфира

Temperatura, °C	Константы скорости реакции		
	$k_{ср} \cdot 10^2, \text{мин}^{-1}$		$k_{ср} \cdot 10^3, (\text{мг-экв/г})^{-1} \text{мин}^{-1}$
	триадипинат триметилол- пропана	трисебацинат триметилол- пропана	
153	2,57	2,46	—
160	3,37	2,82	—
170	5,09	4,14	—
190	12,60	8,77	—
140	—	—	1,14
165	—	—	2,90
182	—	—	5,85

Температурные коэффициенты реакций приведены в табл. 3, они равны в среднем 1,4—1,5.

Энергии активации (при соответствующих факторах вероятности) реакции образования эфирокислот и полиэфира, вычисленные из вышепри-

Таблица 2
Константы скорости реакции образования эфирокислот и полиэфира

Temperatura, °C	Константы скорости реакции					
	$k \cdot 10^2, \text{мин}^{-1}$				$k \cdot 10^3, (\text{мг-экв/г})^{-1} \text{мин}^{-1}$	
	триадипинат триметилол- пропана		трисебацинат триметилол- пропана		полиэфир	
найдено	вычислено	вычислено	найдено	вычислено	вычислено	найдено
153	2,47	2,57	2,29	2,46	—	—
160	3,42	3,37	2,99	2,82	—	—
170	5,33	5,09	4,40	4,14	—	—
190	12,24	12,60	8,48	8,77	—	—
140	—	—	—	—	1,04	1,14
165	—	—	—	—	3,14	2,90
182	—	—	—	—	6,05	5,85

Таблица 3
Температурные коэффициенты реакций

Соотношение температур, °C	Триадипинат триметилол- пропана	Трисебацинат триметилол- пропана	Полиэфир
150/140	—	—	1,56
160/150	1,6	1,47	1,51
170/160	1,55	1,47	1,52
180/170	1,56	1,38	1,48
190/180	1,47	1,39	—

веденных уравнений, даны ниже:

	E, ккал/моль	Фактор вероятности
Триадипинат trimethylolpropana	17,1	$1,32 \cdot 10^7$
Трисебацинат trimethylolpropana	13,8	$4,47 \cdot 10^5$
Полиэфир	15,7	$2,11 \cdot 10^5$

Большее значение фактора вероятности при образовании эфирокислоты триадипината trimethylolpropана, чем при получении соответствующего по составу полимера — политrimethylolpropанадипината, объясняется, по-видимому, каталитическим действием избытка двухосновной кислоты.

Меньшая величина фактора вероятности реакции образования трисебацината trimethylolpropана по сравнению с триадипинатом trimethylolpropана показывает, что с увеличением расстояния между карбоксильными группами двухосновных кислот падает их реакционная способность.

Степень завершенности реакции практически не меняется с повышением температуры; реакция проходит полностью в довольно мягких условиях при $150-170^\circ$ (рис. 1). Основное направление реакции определяется соотношением исходных компонентов, а не температурой реакции, о чем свидетельствует небольшая разница энергии активации реакций образования эфирокислоты и соответствующего полимера.

Выводы

1. Изучена кинетика реакции образования эфирокислот при взаимодействии trimethylolpropана с adipиновой и себациновой кислотами.
2. Образование эфирокислот протекает как реакция первого порядка. Вычислены уравнения константы скоростей реакции.
3. Завершенность реакции в исследуемом интервале температур не зависит от температуры.

Всесоюзный электротехнический институт
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
28 XI 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, В. Н. Емельянов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1963, 1267.
2. К. А. Андрианов, В. Н. Емельянов, Докл. АН СССР, 161, 99, 1965.
3. К. А. Андрианов, М. Б. Фромберг, Т. М. Белкина, Высокомолек. соед., 7, 1456, 1965.
4. К. А. Андрианов, М. Б. Фромберг, Т. М. Белкина, Высокомолек. соед., А9, 1787, 1967.
5. Э. Гуггенгейм, Физико-химические расчеты, Изд-во иностр. лит., 1958, стр. 442.

KINETICS OF ETEROFICATION OF TRIMETHYLOLPROPANE WITH ADIPIC AND SEBACIC ACIDS AT PREPARATION OF OLIGOMERIC ESTEROACIDS

K. A. Andrianov, M. B. Fromberg, T. M. Belkina

Summary

Kinetics of formation of trifunctional estero-acids triadipate and trisебацинат of trimethylolpropane has been studied. The reaction is of the first order and its rate is decreased with increase of branching length in estero acid. The rate constants and activation energies have been calculated.