

УДК 541.64:678.674

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИЭФИРОВ НА ОСНОВЕ  
ДИХЛОРГИДРИНА ПЕНТАЭРИТРИТА

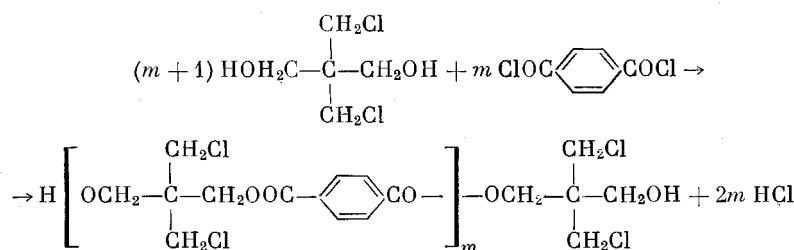
**И. П. Лосев, О. В. Смирнова, Е. Я. Робас,  
Г. С. Колесников**

Известно, что хлорсодержащие полиэфиры обладают хорошими электроизоляционными свойствами и пониженной горючестью.

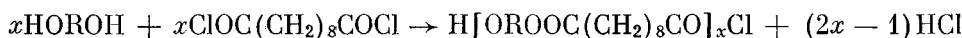
Описано [1] получение отверждающихся смол пространственного строения на основе дихлоргидрина пентаэритрита (ДХГПЭ) и малеинового и фталевого ангидридов; эти смолы применяют как связующее для стеклопластиков. ДХГПЭ, являющийся хлорсодержащим диолом, может быть использован для синтеза линейных полиэфиров, обладающих указанными выше свойствами.

Нами были получены полиэфиры взаимодействием ДХГПЭ с дихлорангидридами янтарной, адипиновой, себациновой и терефталевой кислот в среде бензола. Полиэфир на основе ДХГПЭ и дихлорангидрида терефталевой кислоты (ДХТК) представляет собой твердое хрупкое вещество, остальные полиэфиры — вязкие жидкости.

Был получен смешанный полиэфир из ДХГПЭ и дихлорангидридов терефталевой и себациновой кислот. Реакцию проводили в две стадии. Сначала получали низкомолекулярный полиэфир из ДХГПЭ и ДХТК, содержащий концевые гидроксильные группы, затем его обрабатывали дихлорангидридом себациновой кислоты (ДХСК), в результате чего получали смешанный полиэфир линейного строения. Реакции можно изобразить схемами:



Обозначим полученный полиэфир  $\text{HOROH}$ , тогда его взаимодействие с ДХСК можно изобразить схемой



Проведение реакции в одну стадию, т. е. при прибавлении к ДХГПЭ раствора смеси ДХТК и ДХСК привело к образованию полиэфира низкого молекулярного веса. Кроме того, проведение реакции в две стадии дает возможность получить продукт, в котором полиэфирные фрагменты на основе терефталевой кислоты соединены единичными сложноэфирными

звеньями, в образовании которых принимают участие остатки себациновой кислоты.

Таким образом, при принятом методе синтеза образуется смешанный полиэфир, отличающийся от статистического смешанного полиэфира распределением остатков кислот в полимерной цепи.

### Экспериментальная часть

Для получения низкомолекулярного полиэфира из ДХГПЭ и ДХТК с гидроксильными группами на концах был использован ДХГПЭ, полученный по ранее описанной методике [2]. После очистки и сушики над  $P_2O_5$  до постоянного веса он имел т. пл. 77—78°. По литературным данным т. пл. 65; 79—80; 83; 95° [3]; 68—70° (2).

Найдено, %: С 33,72; 33,46; Н 6,26; 6,16; Cl 40,20; 40,46.  
 $C_5H_{10}O_2Cl_2$ . Вычислено, %: С 34,70; Н 5,82; Cl 40,98.

ДХТК получен по известной методике [4].

Найдено, %: С 47,58; 47,51; Н 2,27; 2,08; Cl 33,11; 32,95.  
 $C_8H_{14}O_2Cl_2$ . Вычислено, %: С 48,20; Н 2,04; Cl 34,48.

Реакцию ДХГПЭ и ДХТК проводили в токе азота в колбе, снабженной ловушкой Дина — Старка и обратным холодильником. В колбу помещали раствор ДХГПЭ в бензоле или толуоле и отгоняли азеотроп растворителя с водой, содержащаяся в ДХГПЭ. Затем к раствору ДХГПЭ добавляли по каплям раствор ДХТК в бензоле или толуоле. Выделяющийся хлористый водород улавливали раствором щелочи. Все опыты проводили при температуре кипения раствора исходных веществ в бензоле или толуоле; длительность реакции составила 4 часа. Затем растворитель отгоняли и продукт реакции выдерживали в вакууме в течение 2 час. при 100° при остаточном давлении 3—5 мм для удаления низкомолекулярных продуктов.

### Результаты и их обсуждение

Была исследована зависимость величины молекулярного веса, кислотного числа и содержания гидроксильных групп в полиэфире от соотношения исходных компонентов. Полученные результаты представлены на рис. 1.

Из рис. 1 (кривая 1) видно, что с увеличением мольной доли ДХГПЭ в реакционной смеси кислотное число полиэфира быстро уменьшается и

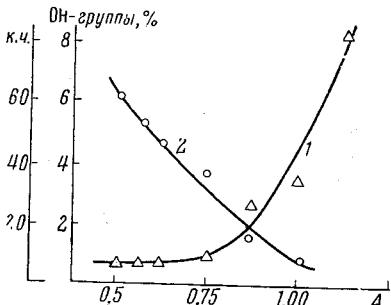


Рис. 1. Влияние мольного соотношения ДХТК : ДХГПЭ (A) на:

1 — кислотное число (к. ч.); 2 — содержание групп OH

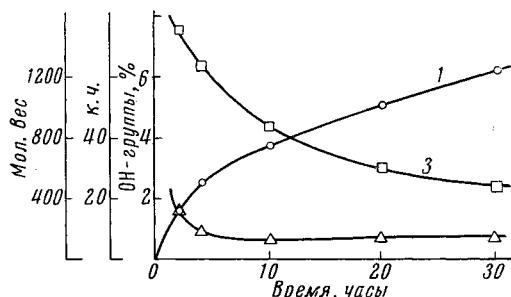
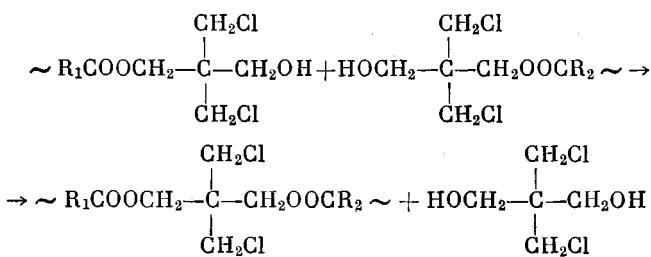


Рис. 2. Влияние продолжительности реакции ДХТК и ДХГПЭ на:

1 — молекулярный вес; 2 — кислотное число (к. ч.); 3 — содержание групп OH

при мольном соотношении ДХТК : ДХГПЭ, равном 0,75—0,50, остается практически постоянным. Следовательно, для получения полиэфира с минимальным кислотным числом нужно брать ДХТК и ДХГПЭ в мольном соотношении 0,5—0,75 : 1. Была исследована также зависимость молекулярного веса, кислотного числа и содержания гидроксильных групп в полиэфире от продолжительности реакции (рис. 2). Условия опытов были такие же, как и в предыдущей серии опытов. В качестве растворителя

был взят толуол, мольное соотношение ДХГПЭ и ДХТК было равно 2 : 1. Изучение течения реакции во времени (рис. 2) показало, что сначала взаимодействуют между собой исходные компоненты, в результате чего интенсивно выделяется HCl, и кислотное число реакционной смеси быстро уменьшается. По истечении 4 час. кислотное число реакционной смеси полиэфира достигает минимальной величины и далее практически не изменяется. Это свидетельствует о том, что весь ДХТК вступил в реакцию и образовался низкомолекулярный полиэфир, содержащий концевые гидроксильные группы вследствие большого избытка ДХГПЭ в реакционной смеси. Содержание групп OH в полиэфире продолжает уменьшаться с увеличением продолжительности реакции; одновременно продолжается повышение молекулярного веса полиэфира. Это свидетельствует о том, что молекулярный вес полиэфира увеличивается в результате взаимодействия молекул полиэфира низкого молекулярного веса по следующей схеме:



В этом случае одна молекула полиэфира выступает в качестве спирта по отношению к другой молекуле [5].

Таким образом, для получения низкомолекулярного полиэфира из ДХГПЭ и ДХТК с концевыми гидроксильными группами и с минимальным кислотным числом необходимо, чтобы мольное соотношение ДХТК : ДХГПЭ было равно 0,5—0,75; а продолжительность реакции составляла не менее 4 час.

**Получение смешанного полиэфира из ДХГПЭ, ДХТК и ДХСК.** Сначала смешанный полиэфир получали в условиях, аналогичных получению исходного низкомолекулярного полиэфира. Все опыты проводились при температуре кипения раствора исходных веществ в бензоле; длительность реакции составляла 4 часа. Затем растворитель отгоняли, и продукт реакции выдерживали в вакууме в течение 2 час. при 100° и остаточном давлении 3—5 мм для удаления низкомолекулярных веществ. В ходе реакции была исследована зависимость величины молекулярного веса, кислотного числа и содержания гидроксильных групп в полиэфире от соотношения исходных компонентов (рис. 3) и продолжительности реакции (рис. 4).

Из рис. 3 видно, что смешанный полиэфир наибольшего молекулярного веса образуется при мольном соотношении исходных компонентов 1 : 1. Увеличение мольной доли одного из них приводит к понижению молекулярного веса. Все дальнейшие опыты проводили при эквимолекулярном соотношении компонентов.

Изучение течения реакции во времени показало (рис. 4), что она проходит аналогично взаимодействию ДХГПЭ и ДХТК. В начале процесса основным является взаимодействие гидроксильных групп исходного полиэфира с ДХСК; при этом интенсивно выделяется HCl, а кислотное число быстро уменьшается. По истечении 4 час. весь ДХСК практически вступает в реакцию и образуется низкомолекулярный смешанный полиэфир. Дальнейшее увеличение молекулярного веса происходит за счет взаимодействия молекул образовавшегося полимера; эта реакция протекает при повышенной температуре. В соответствии с этим и учитывая литературные данные об условиях синтеза полиарилатов [6], изучение кинетики реакции проводили в среде дитолилиметана.

Кинетика реакции поликонденсации низкомолекулярного полиэфира с концевыми гидроксильными группами из ДХГПЭ и ДХТК с ДХСК. Представляло интерес изучение кинетики реакции поликонденсации, где одним из компонентов является низкомолекулярный полиэфир с концевыми гидроксильными группами, а другим — дихлорангидрид кислоты, поскольку кинетика поликонденсации олигомеров с дихлорангидридами в литературе, насколько нам известно, не описана.

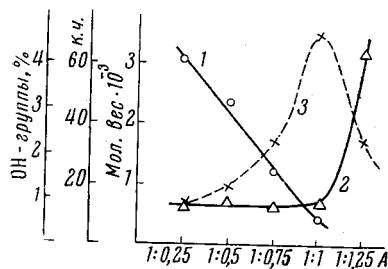


Рис. 3. Влияние мольного соотношения групп OH в исходном полиэфире к ДХСК (A) на:

1 — содержание групп OH в смешанном полиэфире; 2 — кислотное число (к. ч.);  
3 — молекулярный вес

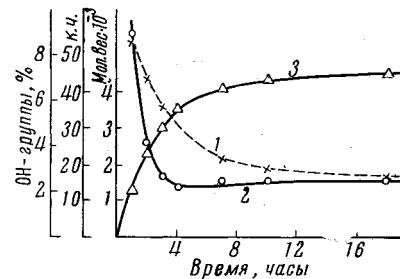


Рис. 4. Влияние продолжительности реакции на:

1 — содержание групп OH в смешанном полиэфире; 2 — кислотное число (к. ч.);  
3 — молекулярный вес

Течение реакции поликонденсации изучали по скорости выделения хлористого водорода, как описано в [7]. В качестве исходных продуктов брали низкомолекулярный полиэфир, синтезированный из ДХГПЭ и ДХТК, с содержанием 2,6% гидроксильных групп и кислотным числом

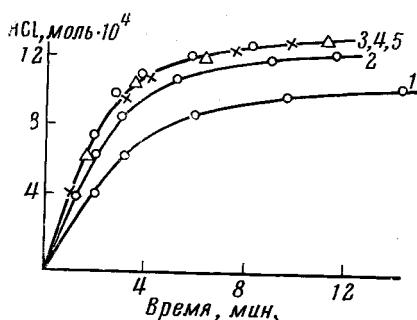


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость количества выделившегося HCl от продолжительности реакции при различных расходах азота (л/мин):

1 — 0,31; 2 — 0,49; 3 — 0,55; 4 — 0,62; 5 — 0,68

Рис. 6. 1—3 — воспроизводимость соответствующих опытов

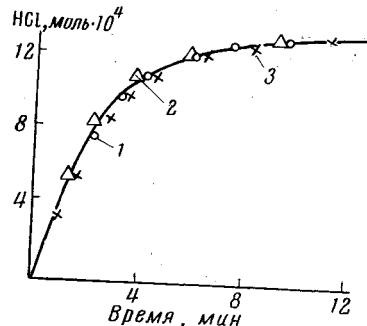


Рис. 6

8,5, и ДХСК; мольное соотношение хлорангидридных и гидроксильных групп было равно 1 : 1. Реакцию вели в дитолилметане. В качестве газа, транспортирующего образующийся HCl из реакционной смеси, применяли сухой азот. Была определена скорость пропускания азота через реакционную смесь, при которой HCl удаляли полностью (см. рис. 5). Опыты, результаты которых представлены на рис. 5, проводили при концентрации исходных компонентов 0,11 моль/л и 170°.

Из рис. 5 видно, что при скорости пропускания азота через реакционную смесь, равной 0,55 л/мин и выше до 0,68 л/мин из реакционной смеси выделяется постоянное количество HCl.

Все опыты в дальнейшем проводились при расходе азота 0,55—0,65 л/мин. Чтобы убедиться в воспроизводимости опытов, были проведены при одинаковых условиях, указанных выше, три опыта и определена зависимость количества выделившегося HCl от продолжительности реакции (рис. 6). Как видно из рис. 6, воспроизводимость опытов удовлетворительная.

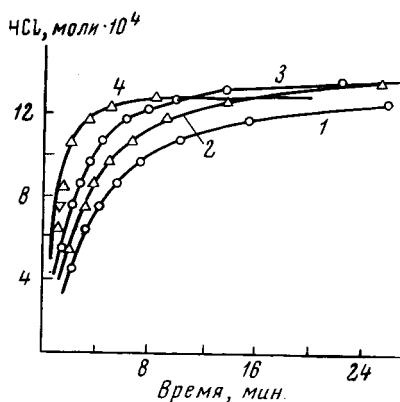


Рис. 7. Влияние концентрации исходных компонентов на скорость реакции низкомолекулярного полизифира с ДХСК (моль/л):  
1 — 0,067; 2 — 0,08; 3 — 0,11; 4 — 0,16

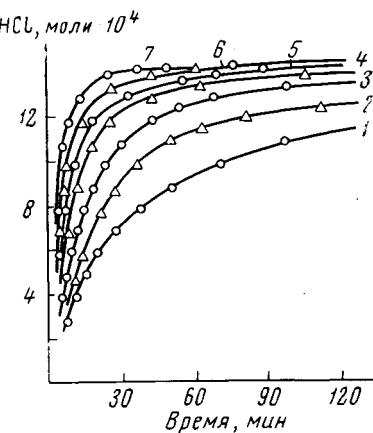


Рис. 8. Зависимость выхода HCl от температуры и продолжительности реакции:  
1 — 110; 2 — 120; 3 — 130; 4 — 140; 5 — 150; 6 — 160; 7 — 170°

Было изучено влияние концентрации исходных компонентов и температуры на скорость реакции (рис. 7 и 8). Из рис. 7 видно, что скорость реакции растет с увеличением концентрации реагирующих веществ (при сохранении эквимолекулярного соотношения взаимодействующих групп).

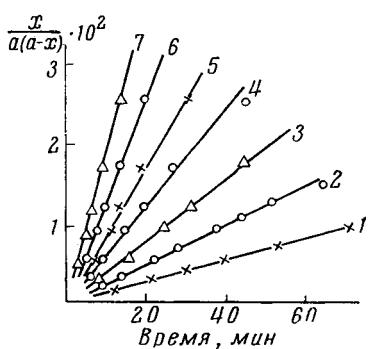


Рис. 9. Зависимость  $x / a(a - x)$  от продолжительности реакции:  
1 — 110; 2 — 120; 3 — 130; 4 — 140; 5 — 150; 6 — 160; 7 — 170°

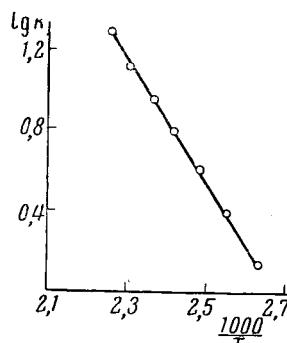


Рис. 10. Зависимость  $\lg k$  от  $1/T$

При концентрации 0,16 моль/л скорость реакции сначала увеличивается и быстро становится постоянной. За оптимальную концентрацию была взята концентрация 0,08 моль/л, при которой реакция идет с достаточно большой скоростью и вязкость реакционной смеси не оказывается заметно на скорости реакции.

При повышении температуры реакции скорость ее растет (рис. 8). Обработка экспериментальных данных позволила сделать вывод, что ре-

акция низкомолекулярного полиэфира с концевыми гидроксильными группами, синтезированного из ДХГПЭ и ДХТК, с ДХСК протекает как реакция второго порядка до 80%-ного превращения, независимо от температуры (см. рис. 9).

Экспериментальные точки в аррениусовских координатах укладываются на прямую линию (рис. 10). Энергия активации, найденная из угла наклона этой прямой, составляет  $14,5 \text{ ккал/моль}$ , предэкспоненциальный множитель равен  $1,35 \cdot 10^{-14} \text{ м.л./сек.}$ .

### Выводы

1. Получен низкомолекулярный полиэфир с концевыми гидроксильными группами взаимодействием дихлорангидрида пентаэритрита и дихлорангидрида терефталевой кислоты.

2. Синтезирован смешанный полиэфир на основе указанного выше низкомолекулярного полиэфира и дихлорангидрида себациновой кислоты.

3. Исследована кинетика реакции поликонденсации низкомолекулярного полиэфира с концевыми гидроксильными группами, синтезированного из дихлоргидрина пентаэритрита и дихлорангидрида терефталевой кислоты, с дихлорангидридом себациновой кислоты в интервале температур  $110\text{--}170^\circ$ .

4. Установлено, что до 80%-ного превращения реакция подчиняется закономерностям реакции второго порядка. Определены константы скорости и энергия активации реакции.

Московский химико-технологический  
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию  
29 VI 1966

### ЛИТЕРАТУРА

1. И. М. Альшиц, Г. А. Штрайхман и др., Хим. пром-сть, 1961, № 3, 174.
2. П. З. Ли, З. В. Михайлов, Пласт. массы, 1960, № 4, 15.
3. E. Beuglow, The pentaerythrins, N. Y. Reinhold; London, Chapman and Hall, 1958.
4. М. Л. Кербер, Диссертация, 1962.
5. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Гетероцепные полиэфиры, Изд-во АН СССР, 1958, стр. 132.
6. В. В. Коршак, С. В. Виноградова и др., Высокомолек. соед., 3, 66, 1961.
7. Л. А. Дацкевич, В. Д. Майдорода, И. П. Лосев, Сб. Гетероцепные высокомолекулярные соединения, изд-во «Наука», 1964, стр. 73.

### SYNTHESIS AND STUDY OF POLYESTERS BASED ON DICHLOROHYDRINE OF PENTAERITHRIT

I. P. Losev, O. V. Smirnova, E. Ya. Robas, H. S. Kolesnikov

#### Summary

Low molecular polyester with end hydroxyl groups has been obtained by the reaction of dichlorides of pentaerithrit and terephthalic acid. Mixed polyester based on the before mentioned polyester and sebacic acid dichloride has been prepared and the reaction kinetics at  $110\text{--}170^\circ\text{C}$  has been studied. Up to 80% of conversion the reaction follows the second order kinetics. The rate constants and activation energy have been determined.