

УДК 541.64 : 547.462.3

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ НАСЫЩЕННЫХ АЛИФАТИЧЕСКИХ
КИСЛОТ НА СКОРОСТЬ ИЗОМЕРИЗАЦИИ МАЛЕИНАТОВ
В ФУМАРАТЫ ПРИ СИНТЕЗЕ СМЕШАННЫХ НЕНАСЫЩЕННЫХ
ПОЛИЭФИРОВ

О. И. Савичева, Л. Н. Седов, Т. С. Храмова,
Я. Г. Урман, И. Я. Слоним

Для получения ненасыщенных полиэфиров в качестве непредельного реагента чаще всего применяют малеиновый ангидрид. Однако в процессе синтеза ненасыщенных полиэфиров на основе малеинового ангидрида (или кислоты) методом поликонденсации в расплаве происходит частичная или полная изомеризация малеинатов в фумараты [1, 2]. Степень *цис-транс*-изомеризации в значительной мере определяет свойства полиэфиров и отверждаемых продуктов на их основе.

Установлено, что полиэфиры, содержащие преимущественно фумаратные звенья, отличаются более высокой вязкостью, большей реакционной способностью и усадкой в процессе отверждения, а в отверженном состоянии — повышенной твердостью и теплостойкостью.

Процесс изомеризации малеиновой кислоты в фумаровую связан с переходом лабильного изомера в энергетически более устойчивое состояние — *транс*-форму. Степень изомеризации малеиновой кислоты определяется условиями этерификации — температурой и продолжительностью реакции [3], кислотностью системы [4], природой исходных реагентов, наличием катализаторов и т. д.

Наиболее подробно исследовано влияние строения гликолов на изомеризацию в процессе полистерификации [5—7]. Хотя явление изомеризации малеинатов было обнаружено давно и изучалось многими исследователями, некоторые его аспекты до настоящего времени не выяснены.

Так, например, недостаточно изучена зависимость степени и скорости изомеризации малеиновой кислоты при полистерификации от состава и строения модифицирующих алифатических двухосновных кислот с метиленовой цепью от C_2 до C_8 *. В литературе по данному вопросу отмечено лишь влияние янтарной (C_2), адипиновой (C_4) и себациновой (C_8) кислот [6].

Нами исследована изомеризация при синтезе полиэфиров из диэтиленгликоля, малеинового ангидрида и модифицирующих кислот с числом групп CH_2 в молекуле от 2 до 8, причем соотношение гликоля и кислотных реагентов было эквимольным а содержание модифицирующего реагента в смеси кислот — 50 мол. %.

Экспериментальная часть

Синтез проводили в расплаве при $200 \pm 2^\circ$ в пробирках при активном перемешивании реакционной массы инертным газом и удалении паров конденсационной воды. Кинетику изомеризации контролировали по изменению содержания фумаровой кислоты в пробах, отобранных в процессе полистерификации через 0; 0,5; 1; 2; 3; 5; 7 час. после установления 200° .

Содержание фумаровой кислоты определяли методом ЯМР на спектрометре ЦЛА [8]; рабочая частота спектрометра 60 $Mg\cdot$. Спектры растворов полиэфиров в диоксане снимали при 50 — 70° . Параллельно проводили определение концентрации карбоксильных групп химическим методом.

* Далее эти кислоты будут обозначаться как C_n , где n — число атомов углерода в метиленовой цепи.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 показано изменение степени изомеризации i малеиновой кислоты в ходе полиэтерификации. Наиболее резкое увеличение i наблюдается в течение первых 2 час. процесса; через 3–5 час. изомеризация практически завершается, причем предельные значения i зависят от состава модифицирующей кислоты.

На рис. 2 (кривая 3) и в таблице показана конверсия малеинатов в фумараты за 5 час. в зависимости от длины цепи модифицирующей кислоты. Степень изомеризации имеет общую тенденцию к росту по мере увеличения длины цепи кисло-

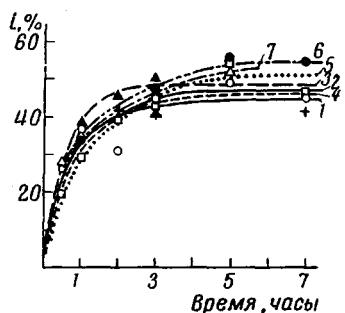


Рис. 1

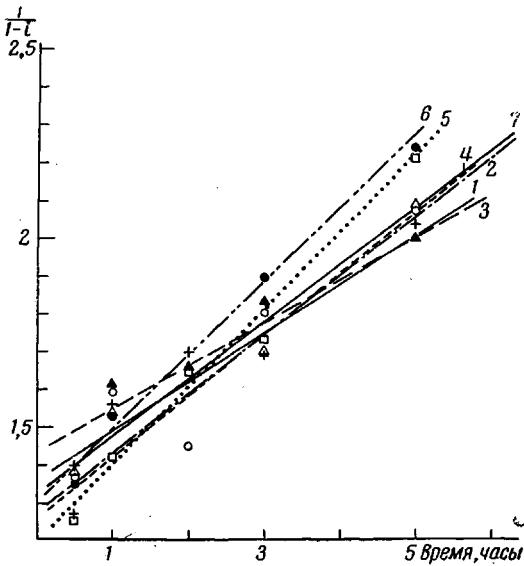


Рис. 3

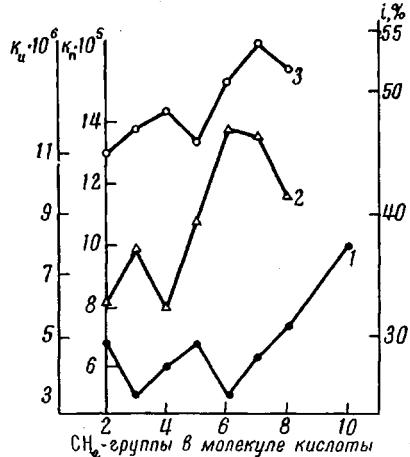


Рис. 2

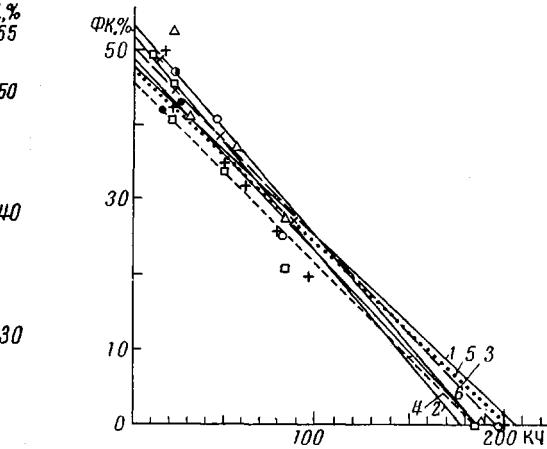


Рис. 4

Рис. 1. Цис-транс-изомеризация при полиэтерификации диэтиленгликоля с малеиновым ангидридом и различными модифицирующими кислотами: C₂ (1); C₃ (2); C₄ (3); C₅ (4); C₆ (5); C₇ (6) и C₈ (7) при 200°

Рис. 2. Зависимость константы скорости поликонденсации k_n (1), константы скорости изомеризации k_i (2) и степени изомеризации i (3) от длины цепи модифицирующей кислоты

Рис. 3. Зависимость $\frac{1}{1-i}$ от времени для различных кислот (обозначения см. на рис. 1)

Рис. 4. Взаимосвязь степени изомеризации и концентрации карбоксильных групп в процессе полиэтерификации диэтиленгликоля с малеиновым ангидридом и различными модифицирующими кислотами (обозначения см. на рис. 1)

ты; однако при использовании янтарной, глутаровой, адициновой и пимелиновой кислот степень изомеризации практически одинакова. В случае применения пробковой, азелайниновой и себациновой кислот достигается более высокая степень изомеризации ($i \geq 50\%$).

Полученные нами данные об увеличении величины i при переходе от янтарной кислоты к себациновой согласуются с результатами работы [6], в которой была изучена изомеризация в процессе получения полиэтиленгликольмалеинатсукцината и полиэтиленгликольмалеинатсебацината.

На рис. 3 показана величина $1 / (1 - i)$ как функция времени (здесь i выражена в долях). Полученная зависимость имеет линейный характер, следовательно, изомеризация в процессе поликонденсации диэтиленгликоля с малеиновым ангидридом и исследованными модифицирующими кис-

Константы скорости поликонденсации k_p диэтиленгликоля с фумаровой кислотой и модифицирующими кислотами, константы скорости изомеризации k_i и степень изомеризации i при взаимодействии диэтиленгликоля с малеиновым ангидридом и модифицирующими кислотами

Модифицирующая кислота	$k_p \cdot 10^6$	$k_i \cdot 10^4$	$i, \%$
	$\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$		
Янтарная — C ₂	6,88	6,14	45,0
Глутаровая — C ₃	5,02	7,92	47,0
Адициновая — C ₄	6,04	5,99	48,5
Пимелиновая — C ₅	6,86	8,75	46,0
Пробковая — C ₆	5,02	11,80	51,0
Азелайниновая — C ₇	6,32	11,55	54,0
Себациновая — C ₈	7,34	9,61	52,0

лотами подчиняется закономерностям реакций второго порядка по крайней мере до степеней превращения, равных $\sim 50\%$. Вывод о порядке реакции согласуется с результатами исследования кинетики изомеризации другими авторами [6].

В таблице и на рис. 2 (кривая 2) приведены значения k_i , рассчитанные графическим путем. Как видно из рис. 2, изменение величины k_i в зависимости от числа CH₂-групп в цепи кислоты имеет в целом характер, противоположный ходу изменения k_p (кривая 1). Так, например, при переходе от янтарной кислоты к глутаровой k_i увеличивается на 25%, что связано, по-видимому, с замедлением полиэтерификации, приводящим к увеличению продолжительности пребывания малеиновой кислоты и ее эфиров в системе с высокой кислотностью [4]. В присутствии же адициновой кислоты величина k_i снижается в результате увеличения скорости полиэтерификации (концентрация карбоксильных групп в реакционной смеси снижается быстрее, чем при синтезе глутарата). Исключение из отмеченной закономерности составляет полиэфир, модифицированный пимелиновой кислотой. В ряду кислот C₂—C₃—C₄—C₅ проявляется влияние «фактора четности». При этом константы скорости изомеризации в присутствии кислот, имеющих четное число CH₂-групп в цепи (янтарная и адициновая), лежат ниже соответствующих констант для кислот с нечетным числом CH₂-групп в молекуле — глутаровой и пимелиновой. Это явление можно объяснить тем, что молекулы полиэфиров, модифицированных кислотами с нечетным числом метиленовых групп, имеют более напряженную форму (аналогия с эфирами малеиновой кислоты [9]), что облегчает переход цис-изомеров в энергетически более выгодную транс-форму. При увеличении длины цепи модифицирующей кислоты (число CH₂-групп более 5) влияние «фактора четности» не проявляется.

Как видно из рис. 4, корреляционная зависимость степени изомеризации от кислотного числа (КЧ) в процессе полиэтерификации описывается линейным уравнением $i = a - b \text{ КЧ}$. Среднее значение коэффициента b составляет 0,26, коэффициента a — 0,49. Следует отметить, что для исследованных модифицирующих кислот коэффициент a отклоняется от средней величины не более чем на 5 %, а коэффициент b — на 11 %. Выведенное уравнение можно использовать для ориентировочных расчетов степени изомеризации при полиэтерификации по известным значениям кислотных чисел, а также для оценки величин предельно достижимой в данных условиях степени изомеризации путем экстраполяции: при $\text{КЧ} \rightarrow 0$ находим, что $i \rightarrow a$.

Выводы

1. Методом ЯМР изучено влияние строения ряда алифатических модифицирующих кислот на степень и скорость изомеризации малеинатов в фумараты в процессе поликонденсации в расплаве при 200°. Рассчитаны константы скорости изомеризации для семи систем.

2. Найдено, что увеличение длины цепи модифицирующей кислоты обычно приводит к повышению степени изомеризации.

3. Установлена корреляционная зависимость степени изомеризации в ходе полиэтерификации от текущей концентрации карбоксильных групп в системе, которую можно использовать для определения текущих и предельных значений степени изомеризации.

Научно-исследовательский
институт пластических масс

Поступила в редакцию
25 VI 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Suzuki, Bull. Chem. Soc. Japan, **10**, 17, 1935.
2. А. Я. Дрийберг, В. В. Жебровский, Ж. прикл. химии, **13**, 40, 1940.
3. V. Zvonar, A. Sternschuss. Plaste und Kautschuk, **7**, 228, 1960.
4. J. Klában, Sborník prací o nenasycených polyesterových pryskyřicích, Pardubice, 1960, str. 45.
5. T. Akita, S. Oishi, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., **58**, 315, 1955.
6. I. Vancsó-Szmercsányi, K. Maros-Gréger, E. Makay-Bödi, J. Polymer Sci., **53**, 241, 1961; I. Vancsó-Szmercsányi, L. Maros, A. Zahran, J. Appl. Polymer Sci., **10**, 513, 1966.
7. L. Curtis, D. Edwards, Industr. and Engng Chem., Product. Res. and Development, **3**, 218, 1964.
8. А. Н. Любимов, И. З. Белицкий, И. Я. Слоним, А. Ф. Вареник, В. И. Федоров, Заводск. лаб., **32**, 1163, 1966.
9. Б. Некрасов, Z. phys. Chem., **128**, 203, 1927.

INFLUENCE OF THE NATURE OF SATURATED ALIPHATIC ACIDS ON THE RATE OF ISOMERIZATION OF MALEATES TO FUMARATES IN THE SYNTHESIS OF UNSATURATED POLYESTERS

O. I. Savtcheva, L. N. Sedov, T. S. Khramova,
Ya. G. Urman, I. Ya. Slonim

Summary

The influence of the structure of some modifying aliphatic acids with different length of the methylene chain from $(\text{CH}_2)_2$ to $(\text{CH}_2)_8$ on the degree and rate of isomerization of maleates to fumarates in the synthesis of unsaturated polyesters has been studied by the NMR method.