

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ПОЛИЭТЕРИФИКАЦИИ КСИЛИТАНА И 5-ХЛОРИДРИНКСИЛИТАНА С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ

М. Ж. Бейсебаев, Х. М. Мирфаизов, Б. А. Жубанов

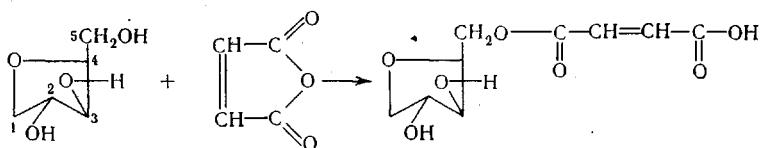
Исследование кинетики полиэтерификации многоатомных спиртов с малеиновым ангидридом посвящено значительное количество работ [1, 2]. Однако полиэтерификация ксилитана и его производных относится к числу реакций, которые мало исследованы с кинетической стороны.

В настоящей статье приведены результаты исследования кинетики реакции полиэтерификации ксилитана и его хлоргидрина с малеиновым ангидридом.

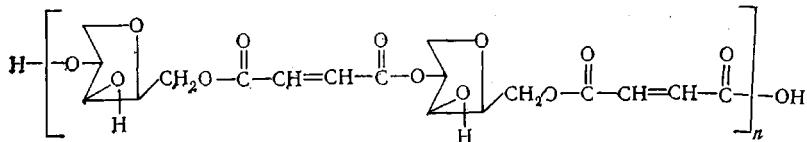
Ксилитан свежеперегнанный имел т. кип. $205^{\circ}/5 \text{ tor}$ и $n_D^{20} 1,4970$; 5-хлоргидринксилитан (23,04% Cl) получали из ксилитана по методике [3]; малеиновый ангидрид (ч.д.а.), т. пл. 53° .

Кинетические исследования проводили при эквимольном соотношении исходных веществ в расплаве до точки гелеобразования в токе аргона с улавливанием побочных продуктов. Началом реакции считали момент опускания реакционной колбы в масляную баню, нагретую до необходимой температуры. Через определенные промежутки времени отбирали пробы, в которых определяли кислотные числа титрованием в ацетоне спиртовым раствором 0,1 л. KOH. Из значений кислотных чисел вычисляли степень завершенности реакции P , по которой рассчитывали коэффициент полимеризации ($K_p = 1/(1 - P)$). Константы скорости реакции определяли по тангенсу угла прямой в координатах K_p — время. Энергия активации рассчитана по тангенсу угла наклона прямой, построенной в аррениусовых координатах.

Общим для ксилитана и его хлоргидрина является наиболее интенсивное протекание реакции в течение первых минут с постепенным замедлением. При этом установлено, что реакция малеинового ангидрида с ксилитаном по сравнению с его хлоргидрином в начальный момент протекает со значительным экзотермическим эффектом без выделения воды с уменьшением кислотных чисел до половины первоначальных значений. Это обусловлено образованием кислого эфира малеиновой кислоты, который представляет собой желтую вязкую массу

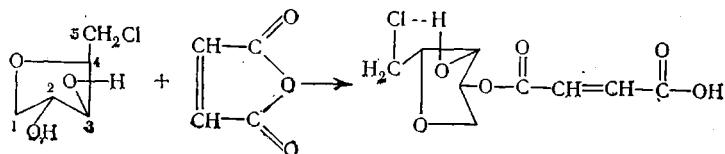


Рост цепи проходит за счет межмолекулярной реакции кислых моноэфиров ксилитана, образующих полиэфиры следующего строения

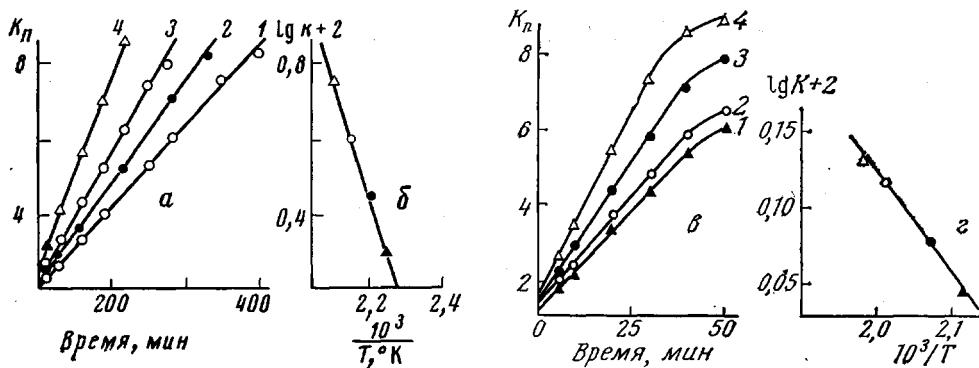


Протекание реакции за счет вторичной гидроксильной группы у атома C_2 объясняется ее стерически более выгодным состоянием, так как гидроксильная группа C_3 , находясь в заслоенной конформации с углеродным атомом C_5 , более фиксирована и проявляет меньшую активность. В 5-хлоргидринксилитане гидроксильная группа C_3 , очевидно, проявляет еще меньшую реакционную способность из-за влияния атома хлора. Причем вза-

действие малеинового ангидрида с 5-хлоргидринксилитаном начинается в интервале температур 98—100° с образованием воскоподобного продукта, который устойчив вплоть до 190—200° и является кислым моноэфиром 5-хлоргидринксилитана



Ступенчатость реакции в данном случае выражена более явно, чем в случае ксилитана, когда промежуточные продукты не были выделены. Далее рост цепи проходит за счет гидроксильных групп С₃ и свободных карбоксильных групп кислых моноэфиров 5-хлоргидринксилитана.



Кинетические кривые реакции полиэтерификации ксилитана (а, б) и 5-хлоргидринксилитана (в, г) с малеиновым ангидридом

а: 1 — 170, 2 — 180, 3 — 190 и 4 — 200°; б: 1 — 200, 2 — 210, 3 — 190 и 4 — 230°

Как видно из рисунка, в процессе этерификации при различных температурах K_p линейно возрастает с увеличением продолжительности реакции, свидетельствуя о втором порядке реакции. При этерификации 5-хлоргидринксилитана зависимости K_p от времени являются прямолинейными до степени завершенности реакции порядка 0,80—0,87 в зависимости от температуры. Далее скорость реакции заметно уменьшается и реакция заканчивается гелеобразованием, которое в отличие от реакции малеинового ангидрида с ксилитаном протекает более медленно. Эффективная энергия активации реакции малеинового ангидрида с ксилитаном равна 14,6 (170—200°), а для 5-хлоргидринксилитана 31,9 ккал/моль (200—230°) (рисунок).

Полученные полиэфиры ксилитана имеют молекулярную массу 580—600, а его хлоргидрина — 1020—1060, т. е. они являются олигомерами.

Казахский химико-технологический институт

Поступила в редакцию
17 III 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Равновесная поликонденсация, «Наука», 1968.
2. Г. С. Петров, К. Н. Власова, Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1952.
3. Г. Ю. Устюжанин, Г. Л. Ефимов, Э. М. Коган, Н. С. Тихомирова-Сидорова, С. Н. Данилов, Ж. общ. химии, 32, 3617, 1962.