

Из таблицы видно, что ПЭ высокой плотности, получаемый на модифицированной катализитической системе, имеет на порядок меньшую разветвленность и в ~4 раза меньшую ненасыщенность, чем ПЭ, полученный на системе  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}-\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ .

Охтинское Научно-производственное  
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию  
2 II 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

3. Н. Поляков, В. М. Заплетняк, З. В. Архипова, В. И. Пилиповский, Р. Е. Прокофьева, С. Я. Хайкин, А. В. Ставреев, Л. С. Варфоломеева, И. Н. Андреева, В. А. Григорьев, Полимеры-71, Сборник докладов на симпозиуме, Варна, 1972, стр. 203.
- И. Н. Андреева, Б. И. Сажин, Л. С. Варфоломеева, В. Л. Максимов, Р. Е. Прокофьева, А. В. Ставреев, С. Я. Хайкин, О. К. Харитонова, Пласт. массы, 1970, № 5, 23.

УДК 541.64:547(39+46)

### ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТОВ. СИСТЕМА АДИПИНОВАЯ КИСЛОТА ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ — МЕТАКРИЛОВАЯ КИСЛОТА

Любимова Г. В., Трофимова Г. М., Новиков Д. Д.,  
Гусев М. Н., Берлин А. А.

Большинство из известных в настоящее время олигоэфиракрилатов (ОЭА) получают одновременным взаимодействием двухосновной карбоновой кислоты, обычно фталевой или адииновой (АДК), полиола и  $\alpha,\beta$ -ненасыщенной алифатической одноосновной кислоты, обычно метакриловой (МАК), взятых в мольном соотношении  $n$ :  $(n+1)$ :  $[n(F-2)+F]$ , где  $F$  — функциональность полиола,  $n$  — целое число [1]. Такую реакцию принято называть конденсационной теломеризацией, а одноосновной ненасыщенной кислоте обычно отводят роль телогена, от концентрации которого зависит средняя длина цепи ОЭА. Однако, поскольку реакцию ведут при избытке полиола, то процесс синтеза ОЭА следует рассматривать как случай олигоэтерификации, в которой ограничение длины молекул достигается одновременным действием двух факторов: присутствием монофункционального реагента и стехиометрическим разбалансом между полифункциональными реагентами.

Цель данной работы — исследование кинетики реакции образования ОЭА и попытка использования полученных данных для оценки вклада каждого из вышеназванных факторов в ограничение длины молекул. Для исследования была выбрана система АДК — диэтиленгликоль (ДЭГ) — МАК, поскольку взаимодействие АДК и ДЭГ относится к числу наиболее хорошо изученных реакций.

МАК высшего сорта и обработанный металлическим натрием ДЭГ марки ч. дважды перегоняли в вакууме. Согласно данным ГЖХ продукты содержали соответственно 99,9 и 98,7% основного вещества. АДК марки ч. перекристаллизовывали из воды, т. пл. 151,2°. Катализатор — *n*-толуолсульфокислоту (ПТСК) использовали в виде моногидрата, т. пл. 104°. Растворители очищали известными методами.

Реакцию вели методом азеотропной этерификации в растворе. Поскольку ранее было показано, что в присутствии неполярных растворителей процесс может осложниться этерификацией самой ПТСК [2] в данной работе использовали дихлорэтан в количестве, равном суммарному весу реагентов. При этом концентрация ПТСК оставалась неизменной в течение всего процесса. Выделившуюся воду компенсировали равным количеством растворителя, так что объем системы не менялся. На-

чалом реакции считали момент внесения ПТСК в нагретую до кипения реакционную смесь.

При получении олигоэфиров с концевыми гидроксильными группами (ОЭ) пробы реакционной смеси растворяли в изопропаноле и потенциометрическим титрованием раствором КОН в изопропаноле раздельно определяли содержание ПТСК и карбоксильных групп АДК и ееmonoэфиров. При получении ОЭА пробы делили на две части. Первую анализировали вышеуказанным способом, определяя кроме ПТСК, также суммарную концентрацию карбоксильных групп АДК, ее monoэфиров и МАК. Во второй части методом ГЖХ определяли содержание свободной МАК. Использовали прибор Хром-4 (ЧССР) с колонками длиной 1200 и диаметром 3 мм, твердый носитель Хромосорб Р (размер зерен 0,25–0,35 мм), пропитанный 15% Апиезона L. Условия анализа: температура испарителя 230°, термостата 150°, газ-носитель азот 30 мл/мин, детектор пламенно-ионизационный, скорость подачи водорода 45 мл/мин, воздуха 250 мл/мин, объем проб 1–5 мкл, время удерживания МАК 11 мин, внутренний стандарт дурол. Хроматограммы содержали лишь пики МАК, растворителя и стандарта. Через 10–15 анализов колонки регенерировали, нагревая 5 час при 240° и одновременно пропуская азот со скоростью 30 мл/мин. Анализ проб, взятых в ходе реакции МАК с ДЭГ, одновременно методами потенциометрического титрования и ГЖХ показал, что потеря МАК за счет реакции в хроматографе не превышает 5%. Содержание свободных АДК и диэтиленгликоля в реакционных смесях определяли методом ГПХ. Прибор Waters Associated G-200, колонки, наполненные стирогелем 60, 100, 250, 500 Å, растворитель тетрагидрофуран, скорость подачи 1 мл/мин.

При получении олигоэфиров реакционную смесь после завершения реакции выдерживали 24 час при  $T \leq 0^\circ$ , отфильтровывали выделившуюся ПТСК и отгоняли растворитель в вакууме. При получении ОЭА реакционную смесь обрабатывали в соответствии с работой [1]. Основные характеристики полученных продуктов приведены в таблице.

На рис. 1 приведена типичная зависимость доли всех прореагировавших карбоксильных групп, а также карбоксильных групп отдельно АДК и МАК от времени. Можно видеть, что по сравнению с МАК реакционноспособность карбоксильных групп АДК значительно выше и их реакция протекает до большей конверсии. Анаморфоза временной зависимости доли всех прореагировавших карбоксильных групп в координатах реакции второго порядка приведена на рис. 2, из которого следует, что за исключением начальной стадии процесс образования ОЭА в целом удовлетворительно описывается соответствующим уравнением.

Для более подробного изучения брутто-процесс целесообразно разложить на две основные составляющие реакции: взаимодействие карбоксильных групп АДК (первая реакция) и МАК (вторая реакция) с гидроксильными группами, и, рассмотрев их как систему двух параллельно-конкурирующих реакций второго порядка, определить константу скорости каждой. Однако оказалось, что соотношение констант скорости этих реакций  $k'/k''$ , равное вначале 8–11 (в зависимости от соотношения реагентов и концентрации ПТСК), в ходе реакции не остается постоянным, но постепенно уменьшается (рис. 3). Для выяснения причин этого явления были отдельно изучены реакции ДЭГ с АДК и ДЭГ с МАК. Результаты представлены на рис. 2, из которого следует, что если первая реакция протекает с уменьшением константы скорости, то вторая наоборот с увеличением. Характер кривых на рис. 2 не менялся при варьировании соотношения реагентов и концентраций ПТСК (рис. 3).

Следует отметить, что имеющиеся литературные данные по кинетике катализируемой ароматическими сульфокислотами полимерификации АДК имеют противоречивый характер, хотя везде подчеркивается общий второй порядок реакции. Так, согласно данным Флори реакция протекает с увеличением константы скорости вплоть до 90%-ных глубин превращения [3]. Поуп и Уильямс наблюдали как увеличение константы скорости в ходе реакции, так и ее уменьшение при переходе к более высоким температурам [4]. Ряд авторов указывает на постоянство константы скорости на всем протяжении реакции [5, 6], а в работе [7] при исследовании этирификации АДК избытками гликоля было показано, что реакция всегда протекает с уменьшением константы вне зависимости от соотношения реагентов и температуры.

Нами было определено содержание свободных ДЭГ и АДК на различных стадиях их взаимодействия. Оказалось, что если в случае ДЭГ оно соответствовало рассчитанному исходя из одинаковой реакционноспособности обеих функциональных групп, то в случае АДК уменьшение ее содержания происходит значительно быстрее теоретического. Такое же

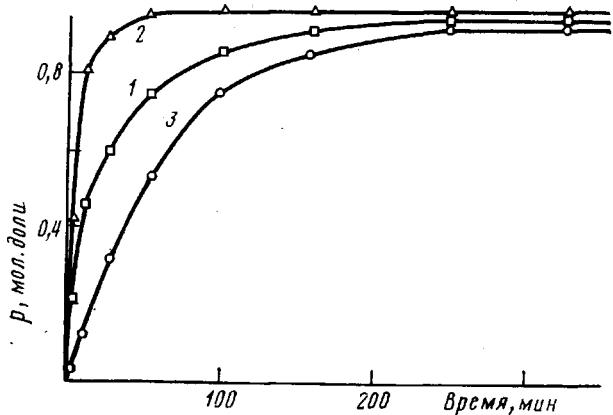


Рис. 1. Зависимость доли прореагировавших карбоксильных групп от времени при мольном соотношении АДК:ДЭГ:МАК=1:2:2. Концентрация ПТСК 0,4 M; 1 – суммарная доля, 2 – АДК, 3 – МАК

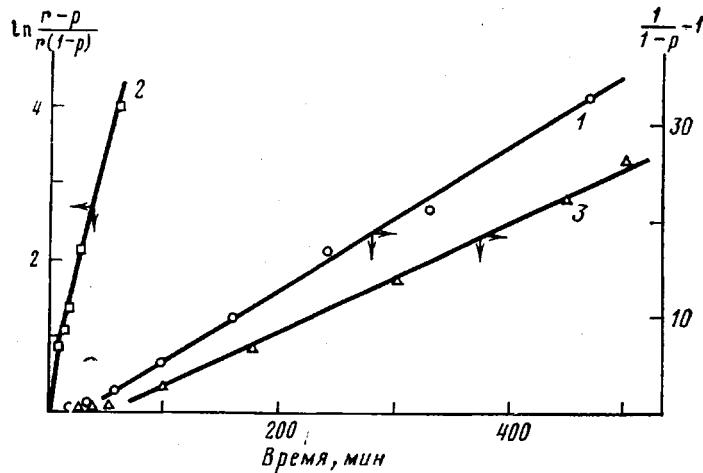


Рис. 2. Кинетика реакции образования ОЭА при мольном соотношении АДК:ДЭГ:МАК=1:2:2 (1) и реакции АДК с ДЭГ при мольном соотношении 1:2 (2) и ДЭГ с МАК при мольном соотношении 1:2 (3). Концентрация ПТСК 0,4 M;  $r=2$

явление наблюдали при повышенных температурах авторы работы [4], и кривая на рис. 2 соответствует кривой, полученной ими в этом случае.

Как указывалось выше, взаимодействие ДЭГ с МАК происходит с увеличением константы скорости, причем до весьма больших глубин превращения (рис. 3). Поскольку процесс ведут с азеотропной отгонкой воды, то по мере протекания реакции происходит некоторое увеличение температуры реакционной среды, обычно  $2-4^\circ$  в зависимости от соотношения реагентов. Однако, даже при учете температурного коэффициента реакции ( $1,7-1,8/10^\circ$ ) увеличение константы скорости все равно имеет место.

Можно предположить, что нелинейность на начальных стадиях связана со значительными изменениями свойств среды в ходе реакции, которые не столь заметны в реакции АДК с ДЭГ ввиду существенных избытков последнего. Однако влияние среды на скорости реакции этерификации остается до сих пор не выясненным и его исследование не входило в задачи данной работы.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что взаимосвязь между основными реакциями образования ОЭА имеет достаточно сложный характер. Тем не менее, значительно более высокая реакционноспособность АДК по сравнению с МАК приводит к тому, что построение

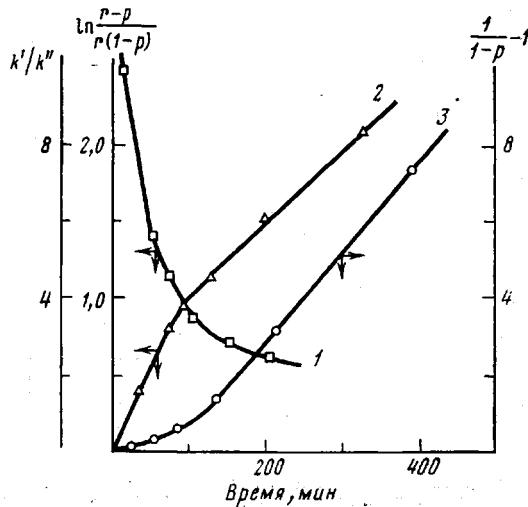


Рис. 3. Изменение соотношения констант скорости  $k'/k''$  в ходе реакции АДК: ДЭГ: МАК = 1 : 2 : 2 (1). Кинетика реакции АДК: ДЭГ = 1 : 2 (2) и начальной стадии реакции ДЭГ: МАК = 1 : 2 (3). Концентрация ПТСК 0,1 M;  $r=2$

олигоэфирного блока практически заканчивается при сравнительно малых конверсиях МАК. Следовательно средняя длина цепи ОЭА определяется стехиометрическим разбалансом между АДК и ДЭГ, а МАК преимущественно этерифицирует остающиеся свободными гидроксильные группы. Это подтверждается данными таблицы, из которой следует, что молекулярные массы олигоэфира и ОЭА, полученных при одинаковом соотношении АДК и ДЭГ, отличаются на суммарную массу двух метакрильных остатков. Молекулярные массы образцов ОЭА-1, приготовленных как одностадийным методом, так и двухстадийным, т. е. метакрилированием олигоэфира-1, одинаковы. Из таблицы также следует, что использование небольших избытков МАК (10%) способствует более полной этерификации концевых гидроксильных групп, но практически не отражается на молекулярном весе ОЭА.

Анализ известных уравнений, учитывающих влияние соотношения исходных полифункциональных реагентов на среднечисленную степень полимеризации  $\bar{X}_n$  линейных и разветвленных полиэфиров показывает, что  $\bar{X}_n$  ОЭА наиболее хорошо описывается уравнением Карозерса

$$\bar{X}_n = \frac{2}{2 - f_{cp} p} \dots, \quad (1)$$

где  $f_{cp}$  для случая нестехиометрического соотношения реагентов равна отношению удвоенного количества функциональных групп веществ, содержащихся в меньшинстве, к общему числу молекул в системе. Однако следует учитывать тот факт, что поскольку реакцию на практике никогда не доводят до конца, то конверсия карбоксильных групп кислот разного типа будет различной. Далее, при неполной конверсии уравнение (1) позволит определить  $\bar{X}_n$  не собственно ОЭА, а реакционной смеси, включающей

остатки непрореагировавшей одноосновной ненасыщенной кислоты, которую всегда отделяют от готовых продуктов. При учете указанных факторов уравнение (1) примет следующий вид:

$$\bar{X}_n = \frac{2}{2 - \frac{4Bp' + 2Cp''}{A+B+Cp''}} = \frac{A+B+Cp''}{A+B(1-2p')} \dots \quad (2)$$

где А, В, С — количество исходных молекул полиола, двухосновной и одноосновной кислот;  $p'$  и  $p''$  — конверсия карбоксильных групп мономеров

#### Основные физико-химические характеристики синтезированных олигоэфиров

Олигоэфир	Исходное мольное соотношение АДК : ДЭГ : МАК	$\bar{M}_n$ теор.	$\bar{M}^*_n$ эксп.	Гидроксильное число		Бромное число	
				теор.	эксп.	теор.	эксп.
ОЭ-1	1:2:0	322	316	7,1	10,5	—	—
ОЭ-3	3:4:0	754	727	4,3	4,5	—	—
ОЭ-5	5:6:0	1186	1070	2,6	2,8	—	—
ОЭА-1 **							
Одностадийный метод	1:2:2	458	442	—	—	69,8	67,7
	1:2:2,2	458	453	—	—	69,8	70,2
Двухстадийный метод	1:2:2	458	438	—	—	69,8	66,2
ОЭА-3	3:4:2	890	840	—	—	35,9	35,7
ОЭА-5	5:6:2	1322	1190	—	—	24,2	22,9

\* Среднечисленный молекулярный вес определен методом обратной эбулиоскопии.

\*\* При получении ОЭА в реакционную смесь вводили ингибитор — фенотиазин в количестве 0,05% от массы МАК.

В и С. Среднечисленная молекулярная масса ОЭА будет равна

$$\bar{M}_n = \frac{Aw_A + Bw_B + Cw_C p''}{A+B(1-2p')} \dots \quad (3)$$

где  $w_A$ ,  $w_B$ ,  $w_C$  — молекулярная масса входящих в молекулу ОЭА остатков мономеров А, В, С. Уравнения (2) и (3) описывают  $\bar{X}_n$  и  $\bar{M}_n$  ОЭА, полученных при любых соотношениях реагентов.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
5 II 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. A. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полиэфиракрилаты, «Наука», 1967, стр. 42.
2. B. I. Charelishvili, A. A. Berlin, G. V. Lyubimova, M. N. Gusev, React. Kinet. Catal. Letters, 9, 245, 1978.
3. P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 61, 3334, 1939.
4. M. T. Pope, K. J. Williams, J. Chem. Soc., 1959, 3579.
5. N. Ivanoff, Bull. Soc. chim. France, 1950, 347.
6. Tang Au-chin, Yao Kuo-sui, J. Polymer Sci., 35, 219, 1959.
7. Chen Chong Liu, Kuo Huang Hsieh, J. Appl. Polymer Sci., 21, 2711, 1977.