

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И АНГИДРИДОВ
С ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИМИ ПЕНТАФТАЛЕВЫМИ
ОЛИГОМЕРАМИ В ПРОЦЕССЕ СИНТЕЗА ВОДОРАЗБАВЛЯЕМЫХ
ПОЛИЭФИРОВ**

Паникян Г. В., Шабанова А. Г., Сладков А. М.

В последние годы большое внимание уделяется созданию для лакокрасочной промышленности водорастворимых полимеров, в том числе карбоксилсодержащих полиэфирных смол, переводимых в водорастворимое состояние нейтрализацией летучими азотистыми основаниями.

В практике синтеза таких смол часто применяют специальный технологический прием: синтезируют гидроксилсодержащий полупродукт с низким кислотным числом и затем обрабатывают его ангидридом дикарбоновой кислоты, останавливая реакцию при необходимом для обеспечения водоразбавляемости значении кислотного числа.

В связи с ограниченным ассортиментом выпускаемых отечественной промышленностью ангидридов представляло интерес изучить возможность использования наряду с ангидридами в качестве карбоксилсодержащих соединений на второй стадии синтеза водоразбавляемых полиэфиров дикарбоновых кислот.

Гидроксилсодержащие полу продукты представляли собой олигоэфиры пентаэритрита и фталевого ангидрида, модифицированные насыщенными жирными кислотами, с кислотными числами 10–13 мг КОН/г гидроксильными числами 207–228 мг КОН/г и молекулярной массой $M_n \sim 1000$ (по расчету).

Из ангидридов дикарбоновых кислот использовали янтарный и фталевый, из дикарбоновых кислот – янтарную, адипиновую и фталевую. Ангидриды и кислоты вводили в количестве 0,49–0,54 моля карбоксильных групп на один моль гидроксильных групп полу продукта.

Температуру этерификации выбирали с учетом возможности декарбоксилирования кислот линейного строения [1]: 140 и 160° для янтарного ангидрида и янтарной и адипиновой кислот и 140, 170, 190° для фталевого ангидрида и фталевой кислоты.

Была изучена возможность гелеобразования при указанных выше температурных режимах. Кислоты линейного строения иmonoэфир янтарного ангидрида, образующийся еще в процессе нагревания реакционной смеси, реагируют с полу продуктом при 140°. Monoэфир фталевого ангидрида вступает в этерификацию лишь при 170°. Фталевая кислота при 140° реагирует достаточно быстро, однако при приближении кислотного числа к значению, соответствующему monoэфиру, реакция практически прекращается и начинается снова с заметной скоростью только при 170°. Гелеобразование наблюдается при степени завершенности реакции несколько меньше расчетной [2], что может быть связано с наличием в составе полу продукта молекул с функциональностью выше средней, использовавшейся в расчете. Повышение температуры на 20° приводит к еще большему увеличению значений критических кислотных чисел и к быстрому их достижению, так что синтез становится практически неуправляемым.

Приведенные выше данные свидетельствуют о различной реакционной способности карбоксильных групп дикарбоновых кислот линейного строения и первой и второй карбоксильных групп фталевой кислоты в их реакции с производными пентаэритрита. Для сравнения реакционной способности этих групп были рассчитаны константы скоростей реакций при 140 и 170° по уравнению для самокатализируемой реакции третьего порядка [3]

$$-\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = k[\text{COOH}]^2[\text{OH}], \quad (1)$$

где $[\text{OH}] = [\text{OH}]_0 - [\text{COOH}]_0 + [\text{COOH}]$;

или в интегральном виде

$$kt = \frac{1}{\{[\text{OH}]_0[\text{COOH}]_0\} - [\text{COOH}]} - \frac{1}{\{[\text{OH}]_0 - [\text{COOH}]_0\}^2}$$

$$\cdot \ln \frac{[\text{OH}]_0 - [\text{COOH}]_0 + [\text{COOH}]}{[\text{COOH}]}$$

Реакция фталевой кислоты с полупродуктом не подчиняется уравнению для реакций третьего порядка, не подчиняется она и уравнениям для реакций других целых порядков. Однако если учесть, что при 140° reak-

Константы скорости этерификации пентафталевого олигоэфира дикарбоновыми кислотами и их монозифирами

| Кислота | $k \cdot 10^{-5} \text{ кг}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{с}$ | |
|--|---|-------------|
| | 140° | 170° |
| Янтарная | 1,1 | — |
| Адипиновая | 1,1 | — |
| Моноэфир янтарного ангидрида и пентафталевого олигоэфира | 1,2 | — |
| Фталевая (первая группа) | 1,2 | — |
| Моноэфир фталевого ангидрида и пентафталевого олигоэфира | Не реагирует | 1,1 |

ционноспособной является лишь одна группа фталевой кислоты, удается определить константу скорости ее реакции соответствующей модификацией уравнения (1)

$$-\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = k[\text{COOH}]_{\Phi_k}[\text{COOH}][\text{OH}],$$

где $[\text{COOH}]_{\Phi_k}$ — содержание способных к этерификации карбоксильных групп, т. е. карбоксильных групп несвязанной фталевой кислоты; $[\text{COOH}]$ — общее содержание карбоксильных групп (учитывает каталитическое действие кислоты)

$$[\text{COOH}]_{\Phi_k} = 2[\text{COOH}] - [\text{COOH}]_0,$$

$$[\text{OH}] = [\text{OH}]_0 - [\text{COOH}]_0 + [\text{COOH}]$$

После подстановки получается табличный интеграл, который ввиду его громоздкости не приведен.

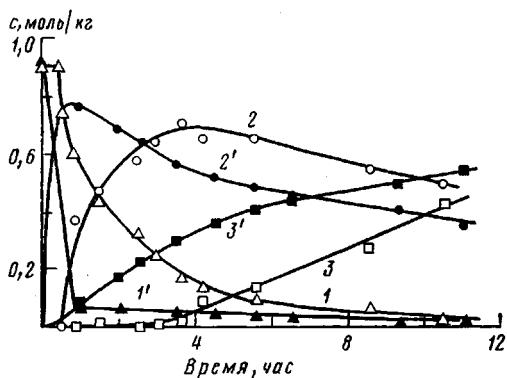
Результаты расчетов сведены в таблицу, из которой видно, что константы скорости реакций дикарбоновых кислот линейного строения и их монозифиров, а также первой группы фталевой кислоты при 140° одинаковы. Вторая группа фталевой кислоты реагирует с полупродуктом при 170° с такой же скоростью, как линейные кислоты при 140° , что, вероятно, вызвано малой ее доступностью для этерификации вследствие стерических затруднений.

Далее было проведено исследование состава полизифиров, образующихся при выбранных режимах синтеза (140° для кислот линейного строения и их ангидридов, 170° для фталевой кислоты и ангидрида). Для этого определяли общее содержание карбоксильных групп в реакционной смеси, содержание несвязанного ангидрида и несвязанной кислоты. Содержание несвязанных ангидридов определяли по разности между результатами потенциометрических титрований полизифира спиртовой щелочью в безводной среде и водной щелочью [4]. В исследованных пробах свободный ангидрид обнаружен не был. Содержание несвязанных кислот определяли потенциометрическим титрованием водных экстрактов растворов полизифиров в хлороформе [4]. По разности между общим содержанием карбоксиль-

ных групп и содержанием свободной кислоты рассчитывали содержаниеmonoэфиров кислот в реакционной смеси. По разности между общим количеством прореагировавших карбоксильных групп и количеством monoэфиров находили количество полных эфиров кислот.

Результаты определений и расчетов для янтарной кислоты и янтарного ангидрида приведены на рисунке. Аналогичные закономерности получены и для других кислот и ангидридов.

Ангидрид связывается с полупродуктом практически количественно уже в процессе нагревания реакционной массы, и при выдержке при 140°



Изменение концентрации несвязанной янтарной кислоты (1, 1'), monoэфира (2, 2') и полного эфира (3, 3') янтарной кислоты и пентафталевого олигоэфира в процессе этерификации пентафталевого олигоэфира янтарной кислотой (1-3) и янтарным ангидридом (1'-3')

происходит превращение образовавшегося monoэфира в полный эфир. Останавливая процесс при различных степенях завершенности реакции, можно получить смолы, состоящие преимущественно из monoэфиров или из смесей monoэфиров и полных эфиров в зависимости от требований к пленкообразователю.

Несмотря на одинаковую реакционную способность первой и второй карбоксильных групп дикарбоновых кислот линейного строения, процессы образования их моно- и полных эфиров также разделяются во времени вследствие их консективности. Первоначально наблюдается образование и накопление monoэфира, при этом полный эфир практически не образуется, затем происходит превращение monoэфира в полный эфир.

На основе найденных закономерностей был разработан технологический процесс синтеза водоразбавляемых полиэфиров с использованием дикарбоновых кислот на второй стадии, что существенно расширило сырьевую базу производства водоразбавляемых лакокрасочных материалов.

Государственный научно-исследовательский
и проектный институт лакокрасочной промышленности

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
28 IX 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Равновесная поликонденсация, «Наука», 1968, стр. 40.
2. P. J. Flory. Chem. Revs, 39, 137, 1945.
3. Дж. Оудиан, Основы химии полимеров, «Мир», 1974, стр. 53.
4. Л. П. Крылова, Г. И. Шемякина, В сб. Оценка качества новых лакокрасочных материалов и опыт применения их в промышленности, «Знание», 1978, стр. 108.