

6. Зезин А. Б., Кабанов Н. М., Кокорин А. И., Рогачева В. Б. Тройные полимер-металлические комплексы на основе полиакриловой кислоты, линейного полиэтиленимина и меди. – Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 1, с. 118.
7. Колоцей И. Н., Попов В. Г., Давыдова С. Л., Кабанов В. А. О влиянии гелеобразных носителей на поведение металлокомплексных катализаторов полимеризации. – Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 5, с. 368.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт органического синтеза

Поступила в редакцию
23.VII.1980

УДК 541.64 : 542.954

ЗАКОНОМЕРНОСТИ СИНТЕЗА ПЕНТАФТАЛЕВЫХ ПОЛИЭФИРОВ

*Паникян Г. В., Шабанова А. Г., Ратов А. Н.,
Сладков А. М.*

Изучение процессов, протекающих при синтезе полиэфиров, актуально в связи с появлением новых мономеров, в частности фракций синтетических жирных кислот C_7-C_9 , $C_{10}-C_{13}$, $C_{10}-C_{16}$, $C_{16}-C_{18}$ и т. д. Традиционно пентафталевые полиэфиры получают при температуре выше 200° [1–3]. Закономерности взаимодействия пентаэритрита с жирными кислотами в присутствии фталевого ангидрида при температуре ниже 200° не установлены. Выявление этих закономерностей необходимо для создания научно обоснованной технологии синтеза, исключающей потери компонентов за счет их сублимации и испарения.

Настоящая работа посвящена изучению этерификации пентаэритрита (ПН) смесью фталевого ангидрида (ФА) и пеларгоновой кислоты (ПК) при ступенчатом подъеме температуры.

Этерификацию осуществляли блочным методом в четырехгорлой колбе, снабженной термометром, мешалкой с гидравлическим затвором и обратным холодильником с ловушкой Дина – Старка. Термостатирование проводили на силиконовой бане ($\pm 1^\circ$). Периодически отбирали пробы для определения содержания функциональных групп в полимере. В качестве исходных компонентов использовали пентаэритрит (ПН) марки ч., МРТУ 6-09-4957-68, т. пл. 260,5°; ФА марки ч.д.а, ГОСТ 5869-67, т. пл. 130,8°; ПК марки ч., ТУ 6-09-531270, т. пл. 12,5°. Мольное соотношение ПН : ФА : ПК = 1 : 0,644 : 1,234.

Изменение содержания функциональных групп в системе в процессе синтеза определяли методом ПМР. Спектры ПМР регистрировали на спектрометре РС-60 при рабочей частоте 60 МГц. Химические сдвиги протонов измеряли относительно сигнала протонов гексаметилдисилоксана ($\delta=0,06$ м.д). Растворителями служили дейтеродиметилсульфоксид и хлорбензол.

В спектрах ПМР анализируемых продуктов, растворенных в дейтерированном ДМСО, наблюдаются следующие сигналы протонов: 0,85 м.д – метильные группы ПК; 1,25 м.д – метиленовые группы алифатических пепеи; 2,25 м.д – метиленовые группы в α -положении к карбоксильным группам; 2,4 м.д – примеси в ДМСО; 3,4 м.д – метиленовые группы CH_2OH в ПН; 3,96 м.д – метиленовые группы, входящие в состав сложноэфирных групп $-\text{CH}_2\text{OCO}-\text{Alk}$; 4,2 м.д – метиленовые группы, входящие в состав сложноэфирных групп $-\text{CH}_2\text{OCOAr}$. В области сигналов этих групп наблюдается также сигнал протонов групп OH, который затрудняет количественное определение площадей метиленовых групп. Этот сигнал смещается в слабое поле при слабом подкислении раствора трифтормукусной кислотой. При 7,5 м.д наблюдается сигнал протонов ароматических колец ФА. Более четкое разделение сигналов определяемых групп достигается регистрацией спектров при повышенной температуре (60°) и использованием в качестве растворителя хлорбензола. Химические сдвиги метиленовых протонов определяемых групп в хлорбензоле имеют следующие значения: 4,21 м.д – $-\text{CH}_2\text{OCOAlk}$, 4,45 м.д – $-\text{CH}_2\text{OCOAr}$, 3,67 м.д – $-\text{CH}_2\text{OH}$ в ПН.

По спектрам полизифиров в хлорбензоле определяли количественное содержание различных метиленовых групп ПН в полимере. Расчет проводили по формуле

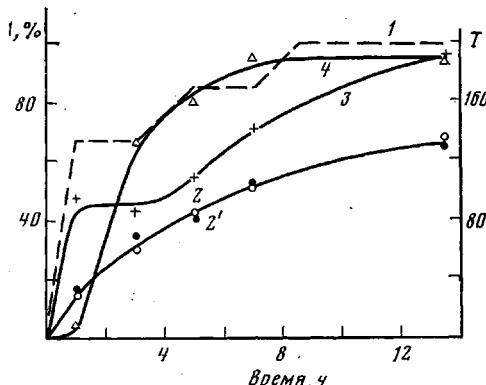
$$N_i = \frac{S_i}{\sum_{i=1}^3 S_i} \cdot 100 \%,$$

где $N_{1,2,3}$ — процентное содержание CH_2 -групп, входящих в состав групп $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{OCOAlk}$ и $-\text{CH}_2\text{OCOAr}$; $S_{1,2,3}$ — интегральные площади сигналов при 3,67, 4,21 и 4,45 м.д соответственно.

По содержанию метиленовых групп ПН рассчитывали долю гидроксильных групп ПН и карбоксильных групп ПК и ФА, вступивших в этерификацию. Результаты проведенных расчетов представлены на рис. 1.

Из приведенных данных видно, что в ходе нагревания реакционной массы до 135° происходит раскрытие ангидридного цикла ФА и образованиеmonoэфира фталевой кислоты и ПН (половина СООН-групп фталевой кислоты оказывается связанный). В процессе выдержки при 135° карбо-

Рис. 1. Изменение в процессе синтеза полизифира температурного режима (1), общего количества прореагировавших гидроксильных групп (2, 2'), а также количества прореагировавших карбоксильных групп ФА (3) и ПК (4) (2 — по Верлею [5], 2' — методом ПМР). А — количество прореагировавших функциональных групп (% от исходного)



ксильные группы monoэфира в дальнейшую этерификацию не вступают, и образование сложноэфирных связей идет за счет присоединения жирной кислоты. Только при повышении температуры до 170° наблюдается полиэтерификация с участием второй карбоксильной группы эфиров. К моменту окончания выдержки при 170° жирные кислоты связываются практически количественно, а для завершения полиэтерификации и получения гидроксилсодержащего полизифира требуется повышать температуру до 200° . С учетом рассмотренной схемы синтеза можно предположить, что основная цепь полизифира имеет малоразветвленное, преимущественно линейное строение.

Закономерности, обнаруженные методом ПМР, подтверждают результаты, полученные при изучении скорости этерификации дециловым спиртом жирных кислот и monoэфира фталевой кислоты и децилового спирта при 140 и 170° .

В качестве спиртового компонента использовали дециловый спирт как относительно низколетучий и хорошо смешивающийся с жирными кислотами, в качестве жирных кислот — пеларгоновую и пальмитиновую. Этетерификацию осуществляли по описанной выше методике. Пробы отбирали после стабилизации температурного режима ($\pm 1^\circ$).

Сравнить скорости этерификации пентаэритрита пеларгоновой кислотой и monoэфиром фталевой кислоты не представлялось возможным из-за гетерогенности реакционной смеси на основе ПН и пеларгоновой кислоты до 220° .

Во всех случаях этерификация, как самокатализируемый процесс, подчинялась закономерностям для реакций третьего порядка [4]

$$-\frac{dc}{dt} = k[c]^3 \quad 2kt = \frac{1}{[c]^2} - \text{const}$$

Результаты экспериментов представлены на рис. 2.

Скорость реакции этерификации децилового спирта жирными кислотами при 140° оказывается несколько выше, чем моноэфиром фталевой кислоты. При 170° жирные кислоты оказываются менее активными. Это, по-видимому, можно объяснить меньшей доступностью при относительно низких температурах карбоксильной группы моноэфира фталевой кислоты и децилового спирта в силу пространственных затруднений.

Можно ожидать, что при использовании ПН как спиртового компонента доступность карбоксильной группы моноэфира из-за разветвленного строения самого ПН окажется еще более низкой.

Таким образом, изучена последовательность процессов, протекающих при синтезе пентафталата, модифицированного пеларгоновой кислотой.

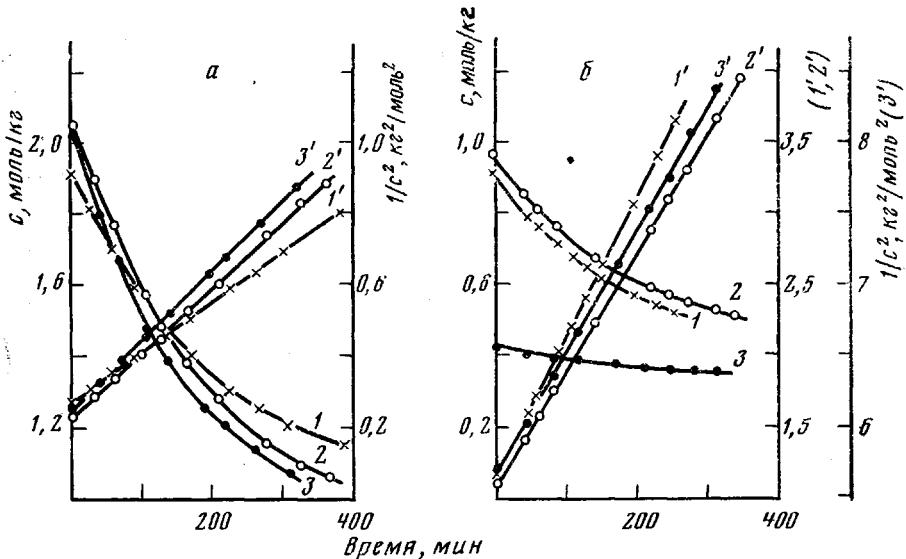


Рис. 2. Изменение концентрации c карбоксильных групп ($1-3$) и $1/c^2$ ($1'-3'$) в процессе этерификации децилового спирта моноэфиром фталевой кислоты ($1, 1'$), пеларгоновой ($2, 2'$) и пальмитиновой ($3, 3'$) кислотами при 140° (а) и при 170° (б)

Показано, что при совместной загрузке ПН, ФА и жирной кислоты и ступенчатом подъеме температуры образуется моноэфир фталевой кислоты, а затем происходит присоединение жирной кислоты. Поликонденсация имеющихся в системе аддуктов протекает лишь при температурах 170° и выше.

ЛИТЕРАТУРА

1. Паттон Т. К. Технология алкидных смол / пер. с англ. под ред. Беляевой К. П. М.: Химия, 1970, с. 16.
2. Соломон Д. Г. Химия органических пленкообразователей / пер. с англ. под ред. Гуля В. Е. М.: Химия, 1971, с. 98.
3. Охрименко И. С., Верхоланцев В. В. Химия и технология пленкообразующих веществ. Л.: Химия, 1978, с. 203.
4. Оудиал Дж. Основы химии полимеров. М.: Мир, 1974, с. 53.
5. Ермолаева Т. А., Сметанкина Т. А., Шабанова А. Г., Щедролосева Г. В., Сладков А. М. Методы анализа и контроля производства в химической промышленности. М.: НИИТЭХим, 1976, вып. 3, с. 52.

Поступила в редакцию
24.VII.1980