

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXV

1983

№ 5

УДК 541.64:542.954

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТОВ

*Колегов В. И., Козлова Т. С., Артемичев В. М.,
Родионова О. И.*

Изучена кинетика основных реакций, протекающих при получении олигоэфиракрилата МГФ-9 в условиях, близких к принятым условиям синтеза этого олигомера. Теоретически описан процесс образования олигоэфиракрилатов, образующихся при конденсации гликолов с ангидридами двухосновных кислот и с одноосновными кислотами, получены математические выражения для ММР. Рассчитано ММР МГФ-9 и других олигоэфиракрилатов и проведено сравнение с литературными данными.

Олигоэфиракрилаты (ОЭА) являются промышленно важными реакционноспособными олигомерами. Обычно их получают методом конденсационной теломеризации в растворе [1], основанным на введении в конденсацию наряду с ди- или полифункциональными реагентами (спиртами и карбоновыми кислотами) регуляторов роста цепи — телогенов. Телогенами часто служат монокарбоновые кислоты акрилового ряда. Механизм процесса образования и фракционный состав образующихся ОЭА изучен мало. В литературе опубликовано немного работ, в которых рассмотрены отдельные аспекты кинетики образования [2—4] и фракционный состав некоторых ОЭА [5—7]. Цель настоящей работы — исследование кинетики основных реакций при синтезе α,ω -метакрил-(бис-триэтиленгликоль)фталата, имеющего условное название МГФ-9, теоретическое описание процесса образования ОЭА при конденсации гликолов с ангидридами двухосновных кислот и с одноосновными кислотами, расчет ММР МГФ-9 и некоторых других ОЭА.

Кинетику конденсации фталевого ангидрида (ФА), фталевой (ФК) и метакриловой (МАК) кислот с триэтиленгликолем (ТЭГ) изучали в толуоле в присутствии серной кислоты в качестве катализатора. Исходные компоненты, растворитель и катализатор загружали в количествах, близких к принятым условиям синтеза ОЭА МГФ-9, т. е. соотношение растворителя к реагирующим компонентам составляло 0,8 : 1 (по весу), количество серной кислоты — 0,75 вес.% от всей реакционной массы, включая растворитель. Образующуюся при этерификации воду удаляли из сферы реакции азеотропной отгонкой с примененным растворителем. Опыты проводили при температуре кипения реакционной массы $110 \pm 2^\circ$.

По мере протекания реакции через определенные промежутки времени отбирали пробы. Для определения концентраций ФК, МАК и карбоксильных групп, принадлежащих кислым эфирам, образующимся при взаимодействии ФА и ТЭГ, пробы титровали стандартной щелочью (КОН). Концентрации рассчитывали из определенных таким образом кислотных чисел и плотности реакционной массы, измеренной после окончания синтеза, и выражали в моль/л. Относительная погрешность в определении кислотных чисел не превышала 5%.

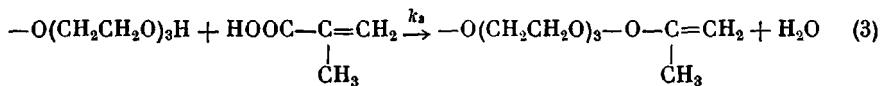
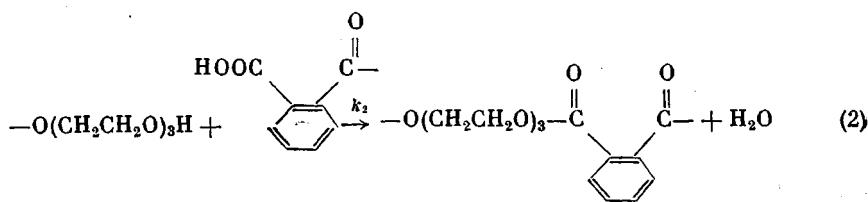
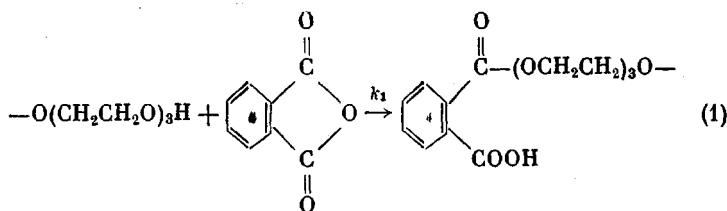
При взаимодействии ФА и ТЭГ концентрацию свободного ФА определяли с помощью титрования проб параллельно водной и спиртовой щелочью (NaOH) по методу, предложенному в работе [8].

Исходные концентрации ФА или ФК, выраженные в моль/л, определяли только расчетным путем вследствие малой растворимости исходных компонентов в данных условиях. Исходную концентрацию МАК определяли также и опытным путем: измерением исходного кислотного числа реакционной массы.

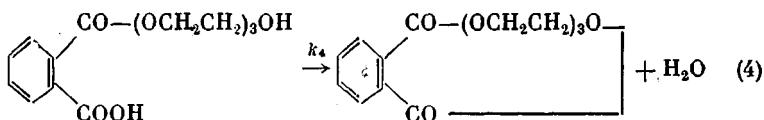
Все химические реагенты, использованные в работе, были марки ч. д. а. или х. ч.

Кинетика основных реакций при синтезе МГФ-9. Олигоэфиракрилаты МГФ-9 обычно получают этерификацией ТЭГ фталевым ангидридом в присутствии МАК при мольном соотношении ТЭГ : ФА : МАК = 2 : 1 : 2,2. В реакционной смеси при этом происходит взаимодействие ТЭГ и концевых гидроксильных групп, принадлежащих растворящим олигомерным це-

пым, с ФА (реакция (1)), карбоксильными группами (реакция (2)), обра- зующимися после вступления в реакцию ФА, и МАК (реакция (3))



Кислые эфиры ТЭГ и ФА могут превращаться [9] в циклические соединения



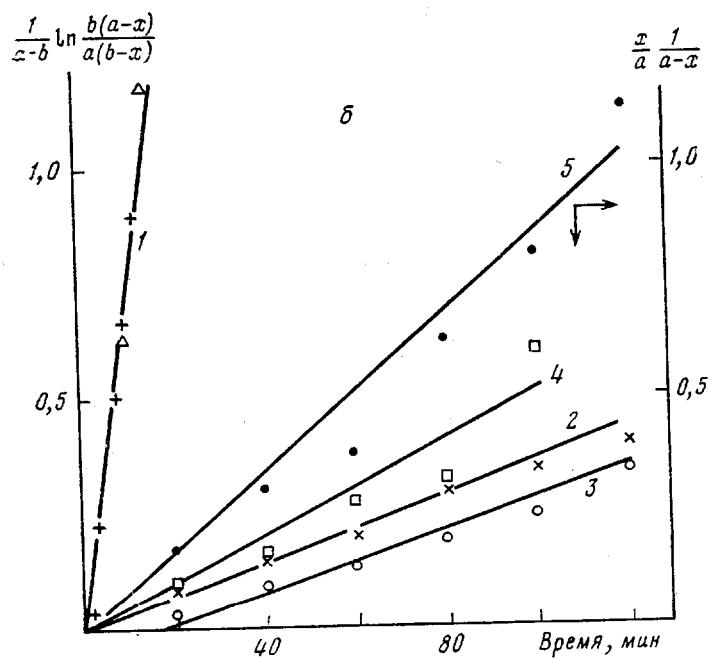
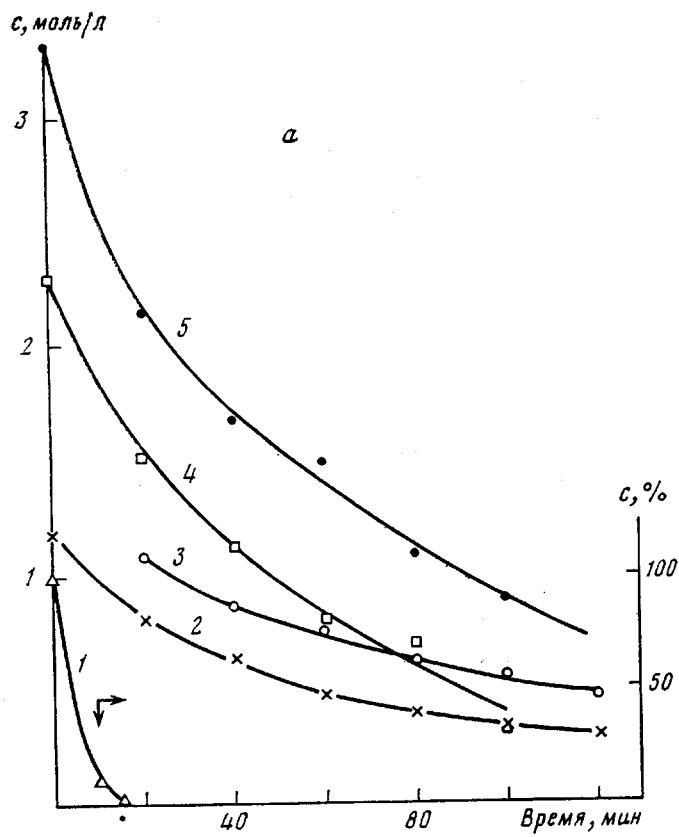
Циклические соединения могут образовываться и из оксикислот большей длины, хотя и с меньшей вероятностью.

Помимо этих реакций в реакционной системе также происходят обратные реакции. Обнаружено, что ТЭГ в присутствии H_2SO_4 отщепляет воду и дает непредельное соединение, а в присутствии воды образует моногидроэтиленгликоль и диэтиленгликоль [10]. При взаимодействии МАК и ТЭГ протекают также реакции разрыва и образования простых эфирных связей, приводящие к получению диэфиров гликолей с различным числом оксиэтиленовых звеньев [4]. При поликонденсации возможны и реакции межцепного обмена (ацидолиз, алкоголяз).

В настоящей работе изучены реакции (1)–(3) с помощью постадийного проведения конденсации ФА, ФК и МАК с ТЭГ. На рисунке показана кинетика начальных стадий этих реакций.

В работах [8, 11] установлено, что реакции образования кислых эфиров при взаимодействии ФА с этиленгликолем в расплаве и полиэтерификация кислых эфиров являются бимолекулярными реакциями. Реакция полиэтерификации двухосновных кислот с гликолями в расплаве в присутствии инородной кислоты в качестве катализатора имеет второй порядок [12, 13]. Поэтому константы скоростей исследуемых реакций рассчитывали здесь по бимолекулярному механизму. Величиной a обозначена начальная концентрация гидроксильных групп, b – ангидридных или карбоксильных групп, x – количество прореагировавших функциональных групп или мономеров (рисунок, б).

Из рисунка, а (кривая 1) видно, что при взаимодействии ФА с ТЭГ в мольном соотношении 1 : 2, обычно используемом при получении МГФ-9, уже через 15–20 мин кислотное число по ФА практически становится равным нулю. Константа скорости взаимодействия ФА с гидроксильными группами ТЭГ, полученная из прямой 1 на рисунке, б, имеет величину $k_1=0,07\pm0,01$ л/моль·мин. Для сравнения мы оценили величину k_1 при 110° из значений констант скоростей и температурных коэффициентов, полученных для реакции образования кислых эфиров в расплаве из ФА и



Кинетические кривые реакций этерификации (а) и их анаморфозы (б).
 1 - ТЭГ : ФА = 1 : 1 (крестики), 2 : 1 (треугольники), 2 - ТЭГ : ФК = 2 : 1,
 3 - ТЭГ : ФА = 2 : 1, 4 - ТЭГ : МАК = 1 : 1, 5 - ТЭГ : МАК = 1 : 2

этиленгликоля при 150° [8] и ФА и глицерина при 140° [14], и получили для нее значения 0,0796 и 0,053 л/моль·мин соответственно. Видно, что соответствие с рассчитанными из литературных данных величинами k_1 хорошее.

Константа скорости реакции конденсации карбоксильных групп, образующихся после взаимодействия ФА с ТЭГ, с гидроксильными группами (k_2) была получена в результате изучения взаимодействия ФК с ТЭГ (рисунок, б, прямая 2), поскольку в присутствии инородной кислоты полимерификация двухосновных кислот с гликолями описывается реакцией второго порядка [13], а также изучением взаимодействия ФА с ТЭГ, взятыми в соотношении 1 : 2 (рисунок, б, прямая 3). В последнем случае уже через 15–20 мин ФА исчезает, и в реакционной смеси начинается конденсация карбоксильных групп кислого эфира с гидроксильными группами. Поэтому прямая 2 на рисунке, б проведена через экспериментальные точки, полученные через 40 и более минут после начала реакции, и пересекает ось абсцисс через точку, лежащую в промежутке времени 15–20 мин. Константа скорости этой реакции оказалась равной $k_2 = -0,0037 \pm 0,0005$ л/моль·мин.

На рисунке (кривые 4, 5) приведены кинетические данные по взаимодействию МАК с ТЭГ при различных начальных концентрациях и мольных соотношениях мономеров. Видно, что точки ложатся на прямые с несколько большим разбросом и константа скорости взаимодействия МАК с гидроксильными группами (k_3) имеет различные значения: при соотношении ТЭГ : МАК = 1 : 1 $k_3 = 0,00517$ л/моль·мин, при соотношении 1 : 2 $k_3 = 0,0086$ л/моль·мин. Различие в величинах k_3 , возможно, связано с различными начальными концентрациями компонентов (различными относительными концентрациями катализатора) и вступлением в реакцию не только первой, но и второй гидроксильной группы ТЭГ при соотношении компонентов 1 : 2.

Расчет MMP олигоэфиракрилатов. Для расчета MMP ОЭА был применен статистический метод, впервые предложенный Флори [15], впоследствии развитый и примененный к различным вариантам поликонденсационных процессов Кейзом [16]. Предполагая известными вероятности вступления в реакцию (доли прореагировавших) различных функциональных групп, т. е. вероятности образования связей между различными мономерами, вычисляют вероятности образования макромолекул различной длины, а затем рассчитывают численную и массовую функции распределения. Таким образом, для расчета MMP необходимо знать в каждый момент времени количества свободных и прореагировавших функциональных групп и мономеров в реакционной смеси. Эту информацию можно получить, зная механизм образования исследуемых ОЭА.

При синтезе ОЭА, образующихся при конденсации гликолей, ангидридов двухосновных кислот и одноосновных кислот, в реакционной среде протекают те же реакции, что и при получении МГФ-9, уже рассмотренные выше. Поскольку процесс проводили с азеотропной отгонкой выделяющейся воды, обратными реакциями можно пренебречь. По-видимому, в основе механизма исследуемого типа ОЭА лежат реакции (1)–(4), которые и будем учитывать в дальнейших расчетах, пренебрегая остальными побочными реакциями. Обозначим через АА гликоль, имеющей две гидроксильные функциональные группы А, которые могут взаимодействовать с монофункциональной одноосновной кислотой D(3) и ангидридом В(С) (1). Ангидрид двухосновной кислоты В(С) является монофункциональным веществом В, однако после взаимодействия с гликолем на нем образуется карбоксильная группа С, способная к дальнейшему взаимодействию с гидроксильной группой А (реакция (2)). Кислые эфиры АА–ВС могут образовывать циклические вещества АА–ВС (4). Тогда в соответствии со схемой (1)–(4) можно составить систему дифференциальных кинетических уравнений (5) с начальными условиями (6), описывающую изменение во времени в реакционной смеси концентраций свободного гликоля (c_{AA}), ангидрида ($c_{B(C)}$), одноосновной кислоты (c_D), кислого эфира АА–ВС (c_{AC}), циклического продукта (c_n), непрореагировавших гидро-

кисильных (c_A) и карбоксильных (c_C) групп)

$$\begin{aligned}\frac{dc_{AA}}{dt} &= -2k_1c_{AA}c_{B(C)} - 2k_2c_{AA}c_C - 2k_3c_{AA}c_D \\ \frac{dc_{B(C)}}{dt} &= -k_1c_{B(C)}c_A \\ \frac{dc_{AC}}{dt} &= 2k_1c_{AA}c_{B(C)} - k_4c_{AC} - k_2c_{AC}c_A - k_2c_{AC}c_C - k_1c_{AC}c_{B(C)} - k_3c_{AC}c_D\end{aligned}\quad (5)$$

$$\frac{dc_{\Pi}}{dt} = k_4c_{AC}$$

$$\frac{dc_A}{dt} = -k_1c_Ac_{(B)C} - k_2c_{AC}c_C - k_4c_{AC} - k_3c_{AC}c_D$$

$$\frac{dc_C}{dt} = -k_2c_{CC}c_A - k_4c_{AC} + k_1c_{(B)C}c_A$$

$$c_D = c_A - c_C - 2c_{B(C)} - 2c_1 + 2c_2 + c_3$$

$$\begin{aligned}c_{AA}|_{t=0} &= c_1, \quad c_{B(C)}|_{t=0} = c_2, \quad c_{\Pi}|_{t=0} = 0, \quad c_A|_{t=0} = 2c_1, \\ c_C|_{t=0} &= 0, \quad c_{AC}|_{t=0} = 0\end{aligned}\quad (6)$$

Здесь c_1 , c_2 и c_3 обозначают исходные концентрации гликоля AA, ангидрида B(C) и одноосновной кислоты D.

Уравнения (5)–(6) дают возможность рассчитать доли A-групп (α_{Π}), B- и C-групп (β_{Π}), принадлежащих циклическим молекулам, долю прореагировавших D-звеньев (δ), доли прореагировавших A-групп (α), B-групп (β) и C-групп (γ) в линейных молекулах по отношению к общим количествам A-, B- и C-групп (с учетом и потенциальных C-групп в звеньях B(C)) соответственно, принадлежащих линейным молекулам. Эти величины можно выразить следующим образом:

$$\begin{aligned}\alpha_{\Pi} &= \frac{c_{\Pi}}{c_1}, \quad \beta_{\Pi} = \frac{c_{\Pi}}{c_1}, \quad \delta = \frac{c_3 - c_D}{c_3}, \quad \alpha = \frac{2c_1 - c_A - 2c_{\Pi}}{2c_1 - 2c_{\Pi}} \\ \beta &= \frac{c_2 - c_{B(C)} - c_{\Pi}}{c_2 - c_{\Pi}}, \quad \gamma = \frac{c_2 - c_{B(C)} - c_C - c_{\Pi}}{c_2 - c_{\Pi}}\end{aligned}\quad (7)$$

При синтезе ОЭА образуются не только полные эфиры



с различным числом q блоков (BC-AA), но и неполные и кислые эфиры, имеющие на одном или обоих концах звено AA или BC. Состав каждой молекулы можно определить тремя числами (n , m , p), где n и m – число гликольных и ангидридных звеньев, а p – количество остатков одноосновной кислоты на концах молекулы. Обозначим через $M(n, m, p)$ массу, а $F_c(n, m, p)$ и $W_c(n, m, p)$ – численную и массовую доли таких молекул в реакционной смеси, а через M_1 , M_2 , M_3 и M_4 – молекулярную массу гликоля (AA), ангидрида B(C), одноосновной кислоты D и выделяющейся воды. Аналогичные величины для циклического продукта пометим индексом « Π »: M_{Π} , $F_{\Pi c}$, $W_{\Pi c}$. Применив статистические методы расчета ММР конденсационных полимеров [16] и проведя вычисления, которые мы здесь опускаем, получим выражения для среднечисленной ММ (M_{nc}) и ММР ОЭА

$$M_{nc} = \frac{L}{N} \quad (9)$$

Циклический продукт АА-ВС $M_{\text{ц}} = M_1 + M_2 - M_4$; $F_{\text{nc}} = \frac{\alpha_{\text{н}}}{N}$, $W_{\text{nc}} = \frac{M_{\text{н}}}{M_{\text{nc}}} F_{\text{nc}}$

Непрореагировавшая одноосновная кислота D

$$M(0, 0, 1) = M_3, \quad F_c(0, 0, 1) = \frac{(1-\alpha_{\text{н}}) 2\alpha v (1-\delta)}{EN},$$

$$W_c(0, 0, 1) = \frac{M(0, 0, 1)}{M_{\text{nc}}} F_c(0, 0, 1)$$

Непрореагировавший ангидрид В(С)

$$M(0, 1, 0) = M_2, \quad F_c(0, 1, 0) = \frac{(1-\alpha_{\text{н}}) 2\alpha (1-\beta_{\text{н}}) (1-\beta)}{EN},$$

$$W_c(0, 1, 0) = \frac{M(0, 1, 0)}{M_{\text{nc}}} F_c(0, 1, 0)$$

Олигомергомологи с $n=1, 2, 3 \dots$;

$$m = \begin{cases} n-1, & p=0, 1, 2 \\ n, & p=0, 1 \\ n+1, & p=0 \end{cases} \quad (10)$$

$$M(n, m, p) = nM_1 + mM_2 + pM_3 - (n-1+p)M_4$$

$$F_c(n, m, p) = \frac{2!(1-\alpha_{\text{н}})}{(m-n-p+1)! p! (m-n+1)!} (1-\alpha)^{n-m-p+1} \alpha^{m-n+p+1} \times \\ \times \left[\frac{(1-\beta_{\text{н}})(\beta-\gamma)}{E} \right]^{m-n+1} \left(\frac{v\delta}{E} \right)^p \frac{K^{n-1}}{N},$$

$$W_c(n, m, p) = \frac{M(n, m, p)}{M_{\text{nc}}} F_c(n, m, p),$$

тогда

$$L = M_1 + \frac{2(1-\alpha_{\text{н}})\alpha}{E} (M_2 + vM_3) - \frac{2(1-\alpha_{\text{н}})\alpha[(1-\beta_{\text{н}})\gamma + v\delta]}{E} M_4 - \alpha_{\text{н}} M_4 \\ N = (1-\alpha_{\text{н}}) \left(1 - 2\alpha + 2\alpha \frac{1-\beta_{\text{н}}+v}{E} \right) + \alpha_{\text{н}} \quad (11) \\ E = (1-\beta_{\text{н}})(\beta+\gamma) + v\delta, \quad K = \frac{2\alpha(1-\beta_{\text{н}})\gamma}{E}, \quad v = \frac{c_3}{c_2}$$

После окончания синтеза ОЭА в результате нейтрализации и промывки из реакционной массы вымываются растворимые в воде компоненты. Предполагаем, что это вещества, содержащие на концах гидроксильные или карбоксильные группы с относительно небольшой молекулярной массой: непрореагировавшие мономеры и олигомеры состава (1, 0, 1), (1, 1, 0), (1, 1, 1), (1, 2, 0). Их численная ΔF_c и массовая ΔW_c доли

$$\Delta F_c = F_c(0, 0, 1) + F_c(0, 1, 0) + \sum_{m=0}^1 \sum_{p=0}^1 F_c(1, m, p) + F_c(1, 2, 0) \quad (12)$$

$$\Delta W_c = W_c(0, 0, 1) + W_c(0, 1, 0) + \sum_{m=0}^1 \sum_{p=0}^1 W_c(1, m, p) + W_c(1, 2, 0)$$

Для МГФ-9 расчеты дают $\Delta W_c \sim 16-17\%$.

Тогда готовый ОЭА будет состоять из циклического продукта и олигомергомологов состава (1, 0, 2) и (n, m, p) со значениями $n=2, 3, 4 \dots$;

$$m = \begin{cases} n-1, & p=0, 1, 2 \\ n, & p=0, 1 \\ n+1, & p=0 \end{cases}$$

Численное $[F(n, m, p)]$ и массовое $[W(n, m, p)]$ ММР, среднечисленную (M_n) и среднемассовую (M_w) ММ конечного продукта (после нейтрализации и промывки) можно вычислить из соотношений

$$\begin{aligned} F_{\text{n}} &= \frac{F_{\text{nc}}}{1-\Delta F_{\text{c}}} & W_{\text{n}} &= \frac{W_{\text{nc}}}{1-\Delta W_{\text{c}}} \\ F(n, m, p) &= \frac{F_{\text{c}}(n, m, p)}{1-\Delta F_{\text{c}}} & W(n, m, p) &= \frac{W_{\text{c}}(n, m, p)}{1-\Delta W_{\text{c}}} \end{aligned} \quad (13)$$

$$M_n = M_{\text{n}} F_{\text{n}} + M(1, 0, 2) F(1, 0, 2) + \sum_{n=2}^{\infty} \sum_{m=n-1}^{n+1} \sum_{p=0}^{n+1-m} M(n, m, p) F(n, m, p) \quad (14)$$

$$M_w = M_{\text{n}} W_{\text{n}} + M(1, 0, 2) W(1, 0, 2) + \sum_{n=2}^{\infty} \sum_{m=n-1}^{n+1} \sum_{p=0}^{n+1-m} M(n, m, p) W(n, m, p)$$

Вычисления были проведены на ЭВМ. Из решения системы кинетических уравнений (5) методом Рунге-Кутта с использованием метода Фельдберга для автоматического выбора величины шага определяли концентра-

Таблица 1

Молекулярно-массовое распределение МГФ-9

q	n	m	p	M	W	$m_q, \%$	F	$n_q, \%$
Циклы								
0	1	0	2	280	0,054	5,4	0,077	7,7
1	2	1	0	286	0,258	25,8	0,441	44,1
	2	1	1	430	—		0,005	
	2	1	2	498	0,061		0,060	
	2	2	0	566	0,201	30,9	0,174	27,1
	2	2	1	578	0,006		—	
2	2	3	0	646	0,036		0,028	
	3	2	0	726	—		—	
	3	2	1	710	—		—	
	3	2	2	778	0,038		0,024	
	3	3	0	846	0,118	18,5	0,069	10,8
	3	3	1	858	—		0,011	
3	3	4	0	926	0,021		—	
	4	3	0	1006	—		—	
	4	3	1	990	—		—	
	4	3	2	1058	0,020		0,009	
	4	4	0	1126	0,062	9,7	0,027	4,3
	4	4	1	1138	—		—	
4				1206	0,011		—	
				1270–1486	0,048	4,8	0,017	1,7
				1550–1765	0,023	2,3	0,007	0,7
				1830–2045	0,010	1,0	0,003	0,3

ции различных функциональных групп в реакционной смеси в различные моменты времени, которые затем использовали для расчета ММР и средних ММ из выражений (13), (14). В качестве объекта был выбран ОЭА

Таблица 2

Изменение в процессе реакции ММР МГФ-9

t , мин	M_w	M_n	$\frac{M_w}{M_n}$	Количество компонентов, вес. %				
				циклы	m_0	m_1	m_2	m_3
40	533	465	1,146	2	14,3	58,9	15,8	2,9
180	608	477	1,274	4,4	22,5	39,7	18,9	7,6
600	671	489	1,372	5,4	25,8	30,9	18,5	9,7
-	-	520	-	6	19	31	28	7

t , мин	Количество компонентов, вес. %						
	m_4	m_5	m_6	полные эфиры с циклами	ТЭГ~MAK	ФА~MAK	ТЭГ~TЭГ ФА~ФА ТЭГ~ФА
40	0,5	-	-	21	19,7	9,2	50,1
180	2,9	1	-	50	23,1	11,5	15,4
600	4,8	2,3	1	75	13,8	7,7	3,5
-	4	-	-	-	-	-	-

Примечание. Данные, представленные в нижней строке, взяты из работы [6].

Таблица 3

Влияние соотношения мономеров на ММР МГФ-9

Мольное соотношение исходных веществ ($c_2=1$ моль/л)	$M_n, M_w, M_w/M_n$	Циклы, %	$m_0, \%$	$m_1, \%$	$m_2, \%$	$m_3, \%$	$m_4, \%$	$m_5, \%$
Расчетные данные для системы ТЭГ:ФА:МАК								
2:1:2,2	475 647 1,363	5,0	28,8	31,1	17,8	8,9	4,2	1,9
2,35:1:2,9	438 580 1,322	3,8	36,8	31,5	15,7	6,9	2,9	1,1
3:1:4,2	398 503 1,265	2,5	47,9	30,4	12,1	4,4	1,5	0,5

Экспериментальные данные [6] для системы ТЭГ:ДМФ:ММА								
2:1:2,2 2,35:1:2,9 3:1:4,2	- - -	6,0 4,5 1,0	24,5 30,0 32,0	30,0 35,0 39,0	22,0 18,0 10,5	8,5 8,0 6,0	7,5 - -	- - -

МГФ-9, для которого выше получены константы скоростей реакции (1)–(3). Для k_3 выбрали величину 0,00517 л/моль·мин. Константа скорости образования циклического продукта k_4 была подобрана таким образом, чтобы теоретически рассчитываемая из уравнения (13) массовая доля циклического эфира была порядка 5–6 %, как это получено экспериментально [5, 6]. Наилучшее совпадение теории с экспериментом дает $k_4=0,0025$ мин⁻¹.

В табл. 1 приведено ММР ОЭА МГФ-9, рассчитанное для исходного соотношения мономеров $c_1:c_2:c_3=2:1:2$, $c_2=1$ моль/л и $t=600$ мин. Теоретически в МГФ-9 имеется большое число (до 40) олигомеромоло-г различной ММ. В табл. 1 приведены численные и массовые доли только для тех компонентов, количество которых превышает 0,5 %. Их насчитываются не более 17. Современные методы фракционирования не приводят, как правило, к полному разделению компонентов, а наиболее распространенный из них – ГПХ делит олигомеры по ММ. Поэтому олигомеромоло-

Таблица 4

Молекулярно-массовое распределение олигоэфиракрилатов МДФ-1 и МДФ-2

ОЭА	Количество компонентов, вес. %						
	m_0	m_1	m_2	m_3	m_4	m_5	m_6
МДФ-2	10,5	26,8	21,9	15,3	10,0	6,3	3,8
МДФ-1	24,9	32,2	20,3	11,2	5,8	2,9	1,4
МДФ-1 *	23	28	33	11	—	—	—

ОЭА	Количество компонентов, вес. %					
	m_7	m_8	m_9	полные эфиры	$D \sim AA$	$D \sim BC$
МДФ-2	2,3	1,3	0,8	44,9	22,9	18,6
МДФ-1	0,7	—	—	71,7	15,0	9,8
МДФ-1 *	—	—	—	—	—	—

* Данные работы [5].

Таблица 5

Молекулярные характеристики различных ОЭА

ОЭА	$c_1 : c_2 : c_3$ ($c_2=1$ моль/л)	M_n	M_w	M_w/M_n	ОЭА	$c_1 : c_2 : c_3$ ($c_2=1$ моль/л)	M_n	M_w	M_w/M_n
МБФ-1	2 : 1 : 2	422	576	1,365	МДФ-1	2 : 1 : 2	452(407) *	617	1,364
МГФ-1	2 : 1 : 2	368	503	1,365	МДФ-2	1,5 : 1 : 1	596	810	1,359

* Данные работы [5].

ги с ММ, близкими к ММ полных эфиров (схема (8)), мы условно объединили в табл. 1 и в дальнейшем приводим процентное содержание (массовое (m_q) и числовое (n_q)) именно этих групп компонентов. Величины m_q для других ОЭА в табл. 4 и 5 обозначают группы компонентов такого же состава, что и для МГФ-9.

В табл. 2 приведена зависимость ММР МГФ-9 от времени проведения реакции. Видно, что происходит возрастание средних ММ, расширение фракционного состава и увеличение индекса полидисперсности M_w/M_n . Возрастает также доля полных эфиров в ОЭА. Наблюдается удовлетворительное соответствие расчетного ММР с полученным хроматографическим методом [5, 6].

Изменение исходного соотношения мономеров приводит к заметному изменению ММР МГФ-9 (табл. 3). Сравнение вычисленных данных с ММР ОЭА МГФ-9, полученного методом переэтерификации из ТЭГ, диметилфталата и метилметакрилата [6], обнаруживает качественное соответствие при изменении соотношения мономеров.

В табл. 4 и 5 приведены молекулярные характеристики, рассчитанные с помощью значений констант скоростей k_1 , k_2 , k_3 для МГФ-9, $k_4=0$ и $t=600$ мин, для различных ОЭА, полученных конденсацией ФА и МАК с диэтиленгликолем (МДФ-1, МДФ-2), этиленгликолем (МГФ-1), 1,4-бутиленгликолем (МБФ-1). Несмотря на различные ММ гликолей, фракционные составы ОЭА МБФ-1, МГФ-1 и МДФ-1 незначительно отличаются друг от друга, хотя, конечно, молекулярные массы олигомергомологов одинакового состава различаются заметно. Поэтому в табл. 4 приведены данные только для МДФ-1. Сравнение с экспериментальными данными [5] фракционного состава (табл. 4) и M_n (табл. 5) для МДФ-1 показывает удовлетворительное соответствие. Несколько меньшее значение рассчитанной величины M_w/M_n для МДФ-2 по сравнению с МДФ-1 (табл. 5) обусловлено меньшей степенью завершенности за 600 мин процесса син-

теза МДФ-2 вследствие меньших исходных концентраций мономеров. Для всех исследуемых ОЭА величин M_w/M_n имеет значение порядка 1,3–1,4, что согласуется с данными работы [7] для олиго(диэтиленгликольадипинат)диметакрилатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Берлин А. А., Кефели Т. Я., Королев Г. В. Полиэфиракрилаты. М.: Наука, 1967, с. 42.
2. Винник М. И., Кефели Т. Я., Филипповская Ю. М., Берлин А. А. Высокомолек. соед. А, 1969, с. 11, № 8, с. 1833.
3. Любимова Г. В., Трофимова Г. М., Новиков Д. Д., Гусев М. Н., Берлин А. А. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 3, с. 182.
4. Чарелишвили Б. И., Белкин А. А., Гусев М. Н., Брикенштейн А. А., Коровин Л. П., Фомин В. А., Берлин А. А. Пласт. массы, 1980, № 9, с. 43.
5. Берлин А. А., Коровин Л. П., Сумин И. Г. Высокомолек. соед. Б, 1969, т. 11, № 6, с. 424.
6. Киселев В. Я., Коровин Л. П., Фролова Е. А., Филатова Л. А., Уставщиков Б. Ф. В кн.: Химическая технология. Сер. Каучук и резина. Ярославль: Ярославский политехнический ин-т, 1977, с. 12.
7. Любимова Г. В., Трофимова Г. М., Новиков Д. Д., Гусев М. Н. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 7, с. 1602.
8. Школьман Е. Е. Ж. прикл. химии, 1952, т. 25, № 1, с. 70.
9. Берлин А. А., Самарин Е. Ф., Сумин И. Г., Козлова Т. С. Тр. по химии и хим. технол. Горький, 1963, вып. 1, № 9, с. 105.
10. Гуменчук Л. М., Кром Е. Н., Карташов В. Р., Мойкин Г. В. Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1978, т. 21, № 6, с. 844.
11. Школьман Е. Е., Зейдлер И. И. Ж. прикл. химии, 1953, т. 26, № 11, с. 1205.
12. Tang A.-C., Yao K.-S. J. Polymer Sci., 1959, v. 35, № 128, p. 219.
13. Vancso-Szmercsanyi I., Makay-Bödi E. J. Polymer Sci. C, 1968, № 16, p. 3709.
14. Школьман Е. Е., Зейдлер И. И. Ж. прикл. химии, 1950, т. 23, № 1, с. 81.
15. Flory P. J. J. Amer. Chem. Soc., 1936, v. 58, № 9, p. 1877.
16. Case L. C. J. Polymer Sci., 1958, v. 29, № 120, p. 455.

Поступила в редакцию
4.XII.1984

STUDY OF THE PROCESS OF FORMATION OF OLIGOESTERACRYLATES

Kolegov V. I., Kozlova T. S., Artemichev V. M., Rodionova O. I.

Summary

The kinetics of main reactions proceeding during the synthesis of oligoesteracrylate MGF-9 in conditions close to common ones has been studied. The process of formation of oligoesteracrylates as a result of condensation of glycols with anhydrides of dibasic acids and monobasic acids is theoretically described. The mathematical expressions for MMD are derived. MMD of MGF-9 and other oligoesteracrylates are calculated and compared with literature data.