

УДК 541.64:547.422

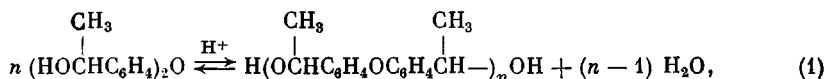
**КИНЕТИКА ГОМОПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ДВУВТОРИЧНОГО
АРОМАТИЧЕСКОГО ГЛИКОЛЯ В ПРИСУТСТВИИ
КИСЛОГО КАТАЛИЗАТОРА**

*Зайцев Б. А., Федорова А. В., Киселева Р. Ф.,
Храмова Г. И.*

Определены условия образования и некоторые свойства олигомерных простых эфиров, которые получены при поликонденсации *bis*-[4-(1-оксиэтил)фенил]оксида. Исследована кинетика гомополиконденсации этого соединения в неполярных ароматических растворителях при различных температурах. Установлено, что для поликонденсации *bis*-[4-(1-оксиэтил)фенил]оксида справедливо уравнение скорости каталитической реакции второго порядка, причем энергия активации этого процесса составляет ~44 кДж/моль.

Простые полиэфиры практически не получают поликонденсацией диолов из-за образования низкомолекулярных продуктов и протекания побочных реакций [1, 2]. Ранее нами было показано, что при кипячении 5–15%-ных растворов двувторичных ароматических диолов в ароматическом растворителе в присутствии *n*-толуолсульфокислоты (ТСК) легко образуются олигомерные простые эфиры (ОПЭ) [3, 4]. Вместе с тем установлено, что при кипячении в течение 5–10 ч 5%-ного раствора *n*-ксилиленгликоля в бензole при идентичных условиях ОПЭ не образуется¹. Полиэфиры могут быть получены поликонденсацией *n*-ксилиленгликоля, а также *n*-*bis*-(1-оксиэтил)бензола при повышенных температурах (150–300°) в присутствии кислых катализаторов [5].

В настоящей работе исследована кинетика поликонденсации *bis*-[4-(1-оксиэтил)фенил]оксида (БОФО) в ароматических растворителях (бензол, толуол, *o*-ксилол) при различных концентрациях *c_k* катализатора (ТСК) и при азеотропной отгонке воды



количество (%) которой может быть определено по формуле

$$A_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n-1}{2n} \cdot 100 \quad (2)$$

при $n \rightarrow \infty$ и $A \rightarrow 50\%$.

Строение ОПЭ установлено при помощи функционального и элементного анализа, ИК-спектроскопии, а также данных эксклюзионной жидкостной хроматографии и паровой осмометрии (табл. 1). Увеличению молекуларной массы ОПЭ выше 5000 препятствуют последующие реакции каталитической дегидратации, протекающие в идентичных условиях, но с гораздо меньшей скоростью [3]. ОПЭ – сравнительно легкоплавкие вещества, растворимые в хлорированных и ароматических углеводородах. Они были расфракционированы дробным осаждением этиловым спиртом из растворов в хлороформе. Свойства отдельных фракций также приведены в табл. 1.

¹ Не образуются также сложные эфиры *n*-ксилиленгликоля (метакрилаты), несмотря на 2,5–3,5-кратный мольный избыток метакриловой кислоты; только при увеличении концентрации ТСК до ~2·10⁻² моль/л и продолжительности кипячения до 15 ч образуются небольшие количества (15–20%) метакрилатов.

Таблица 1

Условия образования и свойства олигомерных простых эфиров, полученных поликонденсацией БОФО

Опыт (проба), №	Условия синтеза				Содержание ОН-групп в ОПЭ, %	\bar{M}_n^*	Степень полимери- зации	$T_{размягч}^{**}$	n_D^l	Элементный анализ								
	раство- ритель	продолжи- тельность, мин	концентрация, моль/л							найдено, %	вычислено ***, %							
			ОН-групп	ТСК $c_R \cdot 10^3$						С	Н	С	Н					
1(3)	Бензол	10	0,8564	14,540	2,9	1220	5,0	65–70	1,5800 ⁷⁰	79,6	6,9	79,3	6,8					
2(9)	»	33	0,7890	8,036	1,2	1500	6,2	65–73	1,5850 ⁷⁰	80,8	6,9	80,3	6,8					
2(11)	»	68	0,7890	8,036	0,8	3400	14,1	50–55	1,5953 ⁵⁰	81,3	6,0	81,0	6,7					
3(12)	»	130	0,7931	2,692	1,0	1640	6,8	63–70	1,5885 ⁷⁰	80,8	7,0	80,2	6,6					
4	»	22	0,3097	1,682	2,2	960	3,9	~57	1,5835 ⁶⁰	79,1	6,8	—	—					
5	»	8	0,3093	5,251	2,7	910	3,7	~55	—	79,6	7,0	79,4	6,7					
6	»	5	0,3091	10,494	—	950	3,9	~49	1,5875 ⁶⁰	79,5	6,8	80,1	6,8					
7(16)	Толуол	240	0,7890	0,536	1,8	890	3,6	~30	1,5740 ⁸⁰	80,3	7,0	79,9	6,7					
8(14)	<i>o</i> -Ксиол	100	0,7890	0,536	3,1	580	2,3	57–60	1,5705 ⁸⁰	—	—	—	—					

* Определена паровым осмометром фирмы Хитачи – Перкин – Эльмер (модель 115).

** Определена в заплавленном капилляре.

*** Для дегидратированного ОПЭ ($C_6H_4O_2$)_n вычислено, %: С 80,0; Н 6,7.

Таблица 2

Кинетика поликонденсации БОФО

Опыт, №	Проба, №	Продолжительность, мин	Содержание OH-групп, %	p	$\frac{1}{1-p}$	$N^a \cdot 10^{-3}$	k_r , л/моль·с
1 ^б	1	4	3,4	0,741	3,87	0,31	0,96
	2	9	2,3	0,825	5,72	0,46	0,70
	5	24	1,0	0,927	13,85	1,11	0,72
	6	34	0,7	0,947	18,80	1,51	0,70
	7	44	0,5	0,962	26,32	2,11	0,77
	8	54	0,4	0,969	32,90	2,64	0,79
2 ^в	1	3	7,1	0,460	1,85	0,29	0,75
	2	9	3,8	0,714	3,50	0,55	0,73
	3	11	2,7	0,795	4,87	0,77	0,93
	4	14	2,4	0,818	5,48	0,86	0,84
	5	17	2,1	0,838	6,16	0,97	0,80
	6	27	1,3	0,901	10,10	1,59	0,89
	7	33	1,2	0,906	10,66	1,68	0,77
	8	38	1,1	0,916	11,96	1,89	0,78
3 ^г	2	9	6,6	0,498	1,99	0,93	0,83
	4	12	6,0	0,544	2,19	1,03	0,78
	5	17	5,4	0,590	2,44	1,14	0,66
	6	22	4,8	0,635	2,74	1,28	0,62
	7	27	3,7	0,719	3,56	1,67	0,74
	8	32	3,4	0,742	3,88	1,82	0,70
	9	37	2,8	0,787	4,70	2,20	0,78
	11	100	1,3	0,901	10,12	4,74	0,70
	12	130	1,0	0,924	13,16	6,16	0,72
12 ^д	1	3	4,6	0,651	2,86	1,35	4,9
	2	6	2,7	0,795	4,87	2,31	5,1
	3	11	1,6	0,878	8,23	3,89	5,9
	4	16	1,1	0,916	11,96	5,66	5,4
	5	21	1,0	0,924	13,16	6,23	4,6
	6	26	0,8	0,939	16,45	7,78	4,7
	8	41	0,5	0,962	26,32	12,45	4,9
	9	51	0,4	0,970	32,90	15,56	5,1
13 ^е	1	4,5	5,3	0,597	2,48	5,69	12,6
	2	7	3,8	0,711	3,46	7,94	13,4
	3	9,5	3,5	0,734	3,76	8,62	11,1
	4	12	2,7	0,795	4,87	11,17	12,3
	5	17	2,2	0,833	5,98	13,71	11,2
	6	22	1,5	0,886	8,77	20,11	13,5
	8	32	1,3	0,901	10,12	23,20	10,9
	9	42	1,0	0,924	13,16	30,16	11,1
	11	72	0,6	0,954	21,93	50,27	11,0

^a $N = 1/c^0_{OH} \cdot c_K \cdot (1 - p)$.^б $c^0_{OH} = 0,8564$ моль/л; $c_K = 14,54 \cdot 10^{-3}$ моль/л; растворитель бензол.^в $c^0_{OH} = 0,7890$ моль/л; $c_K = 8,036 \cdot 10^{-3}$ моль/л; растворитель бензол.^г $c^0_{OH} = 0,7931$ моль/л; $c_K = 2,692 \cdot 10^{-3}$ моль/л; растворитель бензол.^д $c^0_{OH} = 0,7891$ моль/л; $c_K = 2,679 \cdot 10^{-3}$ моль/л; растворитель толуол.^е $c^0_{OH} = 0,8006$ моль/л; $c_K = 0,545 \cdot 10^{-3}$ моль/л; растворитель о-ксиол.

Для получения чистых ОПЭ необходимо было располагать методами обнаружения начала расщепления (дегидратации). Поскольку, как было отмечено выше, количество выделяющейся воды не должно превышать 50% (от теоретически возможного), самым быстрым и удобным методом является измерение ее количества при поликонденсации. Однако последующий процесс расщепления ОПЭ также представляет собой дегидратацию. Поэтому более надежным методом контроля деструктивных реакций является определение ненасыщенности продукта посредством озонолиза, ИК-спектроскопии, а также обнаружение низкомолекулярных продуктов с помощью эксклюзионной жидкостной хроматографии. Следует также отметить, что

при степени завершенности поликонденсации $p > 0,9$ концевые группы $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ постепенно превращаются в винильные в результате дегидратации.

БОФО ($T_{\text{пл}}=89-90^\circ$) получали ацетилированием дифенилового эфира хлористым ацетилом в растворе хлористого метилена в присутствии AlCl_3 с последующим гидрированием бис-(4-ацетилфенил)оксида водородом на скелетном никелевом катализаторе [6]. *n*-Ксилиенгликоль ($T_{\text{пл}}=117-118^\circ$) получали восстановлением дихлорангирида терефталевой кислоты LiAlH_4 .

Для исследования кинетики гомополиконденсации ТСК (в виде моногидрата) растворяли в ароматическом растворителе при температуре на $\sim 5^\circ$ ниже $T_{\text{кип}}$. Затем к раствору быстро прибавляли при перемешивании горячий раствор БОФО в том же растворителе и нагревали смесь в колбе, снабженной механической мешалкой, ловушкой Дина и Старка, обратным холодильником и термометром. Через определенные промежутки времени отбирали пробы реакционной смеси объемом ~ 50 мл, промывали их водой, 5%-ным раствором NaHCO_3 , и еще раз водой, растворитель отгоняли². Содержание OH-групп в пробах определяли ацетилированием ОПЭ в растворе пиридина уксусным ангидридом [7]. Контроль за началом деструкции ОПЭ осуществляли методами ЭЖХ и озонолиза (анализ ненасыщенности ОПЭ). Результаты изучения кинетики поликонденсации БОФО приведены в табл. 2.

Для большинства исследованных катализитических поликонденсационных процессов установлен второй порядок [2]. В случае поликонденсации БОФО в присутствии сильной кислоты (ТСК) рассмотрение кинетики можно провести аналогично предпринятыму Флори рассмотрению кинетики катализитической полиэтерификации дикарбоновых кислот и гликолей [1].

Можно полагать, что равновесие процесса смещено в сторону образования ОПЭ, так как выделяющаяся вода непрерывно удаляется из сферы реакции посредством азеотропной отгонки. Считая, что в соответствии со строением БОФО OH-группы взаимонезависимы³ и что активность их не зависит от длины присоединенной к OH-группе части молекулы (принцип Флори), уравнение расхода гидроксильных групп в поликонденсации может быть представлено в виде

$$-\frac{dc}{dt} = c_k k C^2 \quad (3)$$

где c и c_k — концентрации OH-групп и катализатора (ТСК), k — константа скорости поликонденсации. Если пренебречь незначительным изменением концентрации реагирующих веществ вследствие выделения небольшого количества воды, то можно принять [1], что $c = c_{\text{ОН}}^0(1-p)$, где p — степень завершенности поликонденсации, а $c_{\text{ОН}}^0$ — начальная концентрация OH-групп. Имея в виду, что концентрация катализатора постоянна, после интегрирования уравнения (3) получим

$$\frac{c_{\text{ОН}}^0 \cdot c_k \cdot kt}{1-p} = \frac{1}{1-p} - 1, \quad (4)$$

где t — продолжительность реакции.

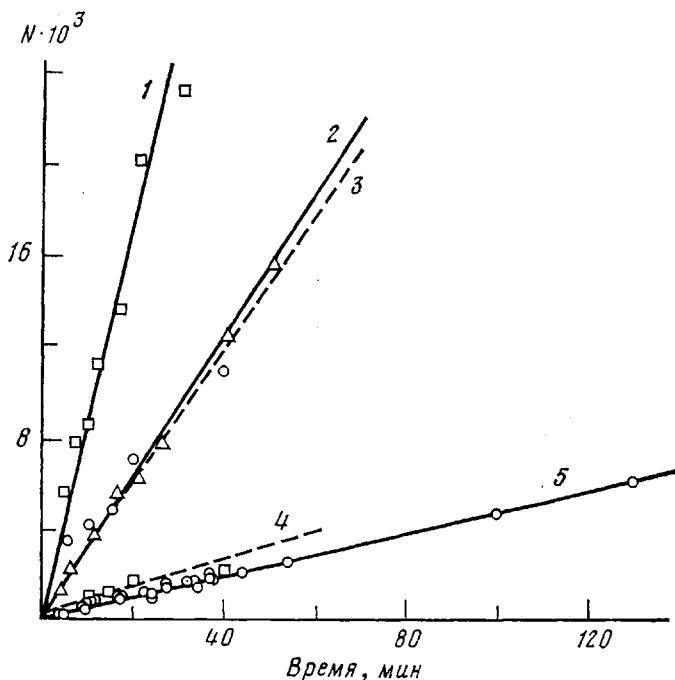
Нами исследована кинетика поликонденсации БОФО в зависимости от концентрации ТСК и температуры, определяемой температурой кипения соответствующего неполярного ароматического растворителя (бензола, толуола или *o*-ксиола). Результаты изучения кинетики приведены в табл. 2. Проверена справедливость применения уравнения (4). Это уравнение не учитывает обратимости реакции и, следовательно, может быть применено лишь к необратимым процессам или же к любым процессам, но при небольшой степени превращения [8]. Однако, как было указано выше, поликонденсация БОФО проведена в условиях, когда равновесие смещено в сторону образования ОПЭ, а степень завершенности процесса p и коэффициент полимеризации невелики. Кроме того, повышение p , а следовательно, и молекулярной массы ОПЭ затруднительно из-за деструктивных

² Первые пробы, содержащие значительные количества БОФО, перед промыванием водой разбавляли ~ 20 мл диэтилового эфира во избежание кристаллизации БОФО.

³ Можно полагать, что OH-группы, не имеющие непосредственной связи с ароматическими ядрами, являются в первом приближении взаимонезависимыми: вступление в реакцию одной из OH-групп не вызывает изменения активности другой [8].

процессов и не является необходимым, так как ОПЭ, отличающиеся низкой термостабильностью, представляют собой промежуточные продукты синтеза мономерно-олигомерной системы и не имеют самостоятельного значения.

Результаты экспериментальной проверки уравнения (4) представлены на рисунке. Для всех опытов, проведенных в бензole при различных концентрациях ТСК, точки, соответствующие пробам реакционных смесей, располагаются на одной прямой (после учета различий в концентрациях БОФО и ТСК для отдельных опытов). Линейная зависимость сохраняется также для опытов, проведенных в толуоле и *o*-ксилоле (рисунок). Таким



Кинетика гомополиконденсации БОФО в неполярных ароматических растворителях при различных температурах: 1 – в *o*-ксилоле при 141–144° (опыт 13); 2 – в толуоле при 107–110° (опыт 12); 3 – в *o*-ксилоле при 106–109 (опыты 19–23); 4 – в *o*-ксилоле (опыт 18) и толуоле (опыты 14–17) при 76–78°; 5 – в бензоле при 75–80° (опыты 1–3)

образом, подтверждается не только соответствие поликонденсации БОФО реакции второго порядка, но также и характерная для гомогенных катализитических процессов [1, 2, 8] пропорциональность между скоростью поликонденсации и концентрацией катализатора (ТСК).

Средние значения констант скоростей каталитической поликонденсации, проведенной при кипячении БОФО в бензоле, толуоле и *o*-ксилоле, составляют $0,76 \pm 0,05$, $4,1 \pm 0,6$ и $12 \pm 1,5$ л/моль·с соответственно. Можно было предполагать, что замена одного малополярного растворителя на другой при постоянстве прочих условий поликонденсации не окажет существенного влияния на величину константы скорости. Для проверки этого предположения проведены дополнительные опыты при пониженном давлении в *o*-ксилоле при 106–109° (как в опыте 12 (растворитель толуол)), 77–78° (как в опытах 1–3, растворитель бензол) и в толуоле при 76–78° (как в опытах 1–3, растворитель бензол) (табл. 3). Из данных табл. 2 и 3 и рисунка следует, что при 76–78° средние значения константы скорости соответственно равны 0,8 (бензол), 1,0 (толуол) и 1,1 л/моль·с (*o*-ксилол). При 106–108° они возрастают до 5,1 (толуол) и 4,6 л/моль·с (*o*-ксилол). Таким образом, различия в величинах констант скорости, определенных при одной температуре в разных растворителях, незначительно.

Таблица 3

**Кинетика поликонденсации БОФО в неполярных растворителях
при пониженном давлении**

Опыт, №	Раство- ритель	Концентра- ция, моль/л		Темпера- тура ки- пения смеси, °С	Остаточ- ное дав- ление в системе, кПа	Полиом- инистель- ность, мин	Содер- жание ОН- групп, %	p	$1/(1-p)$	k , моль/с
		$c^{\circ}\text{OH}$	$c_K \cdot 10^3$							
14	Толуол	0,7934	2,693	76–78	32–35	10	5,4	0,590	2,437	1,1
15		0,7934	2,693	76–78	32–35	15	4,8	0,632	2,722	0,9
16		0,7934	2,693	76–78	32–35	20	3,7	0,719	3,557	1,0
17		0,7934	2,693	76–78	32–35	40	3,0	0,772	4,387	0,7
18		0,7885	2,676	77–78	13–15	15	4,2	0,681	3,133	1,1
19		0,7885	0,669	106–109	32–37	5	7,0	0,468	1,880	5,6
20		0,7885	0,669	106–108	35–37	10	6,0	0,544	2,194	3,8
21		0,7885	0,669	106–108	31–33	15	5,0	0,620	2,632	3,5
22		0,7885	0,669	107–109	32–35	20	3,6	0,728	3,761	4,4
23		0,7885	0,669	108–109	35–37	40	2,3	0,825	5,721	3,7

превосходят погрешности их определения. Энергия активации поликонденсации БОФО, проведенной в *o*-ксилоле и в толуоле при различных температурах, составляет ~44 кДж/моль; аналогичные величины наблюдаются часто для реакций равновесной поликонденсации [2].

ЛИТЕРАТУРА

1. Flory P. J. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca – N. Y.: Cornell University Press, 1953, p. 12, 68.
2. Коршак В. В., Виноградова С. В. Равновесная поликонденсация. М.: Наука, 1968, с. 38, 132.
3. Зайцев Б. А., Киселева Р. Ф. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 8, с. 1783.
4. Зайцев Б. А., Храмова Г. И., Данциг Л. Л. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 12, с. 2467.
5. Rhood M. J., Flory P. J. J. Amer. Chem. Soc., 1950, v. 72, № 5, p. 2216.
6. Зайцев Б. А., Данциг Л. Л., Храмова Г. И., Штрайхман Г. А. Ж. прикл. химии, 1977, т. 50, № 2, с. 411.
7. Торопцева А. М., Белгородская К. В., Бондаренко В. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия, 1972, с. 125.
8. Соколов Л. Б. Поликонденсационный метод синтеза полимеров. М.: Химия, 1966, с. 35, 65.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
8.II.1982

KINETICS OF HOMOPOLYCONDENSATION OF BISECONDARY AROMATIC GLYCOL IN THE PRESENCE OF ACIDIC CATALYST

Zaitsev B. A., Fedorova A. V., Kiseleva R. F., Khramova G. I.

Summary

The conditions of formation and some properties of oligomer ethers synthesized by polycondensation of *bis*-[4-(1-oxyethyl)phenyl]oxide are discussed. The kinetics of homopolycondensation of this compound in non-polar aromatic solvents at various temperatures has been studied. The equation of the rate of catalytic reaction of second order is shown to be valid for this process with activation energy being equal to ~44 kJ/mol.