

УДК 541.64:542.954

О КОНДЕНСАЦИОННОМ РАВНОВЕСИИ ПРИ СИНТЕЗЕ В РАСПЛАВЕ СЛОЖНЫХ ПОЛИЭФИРОВ НА ОСНОВЕ АЦЕТОКСИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

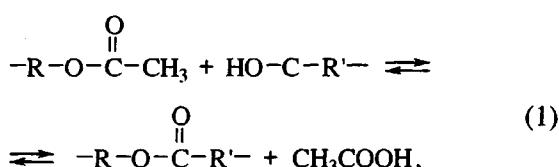
© 1995 г. Л. Н. Мизеровский*, В. Г. Силантьева**, А. В. Волохина***

*Ивановская государственная химико-технологическая академия
153460 Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7**Институт химии неводных растворов Российской академии наук
153045 Иваново, ул. Академическая, 1***Научно-производственное объединение "Химволокно"
141009 Мытищи Московской обл., ул. Колонцова, 5

Поступила в редакцию 24.10.94 г.

С использованием методики исследования равновесной поликонденсации, предполагающей определение только одного параметра – равновесного количества перешедшего в газовую фазу низкомолекулярного продукта реакции, показано, что специфической особенностью синтеза ЖК-полиэфиров по реакции переацилирования ацетоксикарбоновых кислот являются сочетание малой константы равновесия с очень низкой растворимостью паров CH_3COOH в расплаве полиэфира.

Лежащую в основе синтеза термотропных полиэфиров реакцию полипереацилирования по схеме



где R и R' – ароматические радикалы, с достаточным основанием можно рассматривать как процесс с очень небольшой константой равновесия. Поэтому достижение в ходе этой реакции высоких значений степени поликонденсации линейных цепей возможно только при условии резкого уменьшения давления паров CH_3COOH над расплавом полимера.

Вместе с тем применительно к относительно быстрым реакциям поликонденсации, к которым можно отнести и реакцию (1), режим практической необратимости, создаваемый за счет поддержания в реакторе остаточного давления на уровне 100 Па [1], технологически невыгоден, так как может приводить к невоспроизводимости молекулярно-массовых характеристик и соответственно свойств образующегося полимера.

Вполне строгое решение проблемы оптимизации условий реакции в рассматриваемом плане предполагает знание температурных зависимостей констант конденсационного равновесия и растворимости паров CH_3COOH в расплаве полиэфира. Однако в силу очень плохой растворимости последнего прямое экспериментальное

определение этих величин традиционными методами [2 - 4] по существу невозможно.

В этой связи мы предприняли описанную ниже попытку анализа равновесия (1) без определения равновесных концентраций концевых групп макромолекул и CH_3COOH в поликонденсатах. Для этого использовали особенности протекания реакции в условиях, когда объем расплава много меньше объема контактирующей с ним газовой фазы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали сополиконденсацию 4-ацетоксибензойной и 6-ацетокси-2-нафтойной кислот (мольное отношение 0.7 : 0.3) при 623 К.

В работе использовали реактор (рис. 1), состоящий из стакана 1 с гнездом для микропробирки 2, крышки 3 с игольчатыми вентилями 4, 5 и накидной гайки 6. Все детали реактора выполнены из стали 1Х18Н9Т. Реактор, помещенный в терmostat 7, имеющий омический обогрев и регулирование температуры с помощью термопары и потенциометра М339К с точностью ± 2 К, трубкой 8 соединяется с сосудом 9, снабженным электродами 10 и выходным патрубком 11. Объем реактора $108.5 \pm 0.1 \text{ см}^3$, микропробирки $\sim 2 \text{ см}^3$. Перемешивание раствора в сосуде 9 осуществляли магнитной мешалкой 12.

Методика эксперимента заключалась в следующем. Точную навеску исходных мономеров (от 100 до 250 мг), плотно утрамбованную в микропробирке, помещали в гнездо стакана 1, который закрывали крышкой 3, герметизировали с по-

мощью накидной гайки 6 и алюминиевой прокладки и вакуумировали до остаточного давления ~300 Па через игольчатый вентиль 5, в то время как открытый вентиль 4 был соединен с закрытым баллоном инертного газа.

После проверки герметичности реактора вентили 4 и 5 закрывали, его соединяли с сосудом 9, содержащим точную навеску титрованного раствора NaOH, и помещали в термостат, температура которого соответствовала заданной.

По прошествии времени, необходимого для достижения поликонденсационного равновесия (в предварительных опытах было установлено, что при выбранной нами температуре синтеза это время составляло ~3 ч), нагревание термостата отключали, линию, соединяющую реактор с баллоном азота, заполняли последним и путем последовательного открывания вентилей 4 и 5 пары CH₃COOH из реактора переносились током азота в раствор NaOH. Поглощение кислоты контролировали кондуктометрически с помощью моста переменного тока P5058 и электродов 10. Процесс считали законченным, если сопротивление раствора оставалось постоянным в течение 20 мин.

Далее сосуд отсоединяли от реактора и раствор в нем титровали потенциометрически 0.04 N раствором HCl. Общее количество CH₃COOH, перешедшей в ходе реакции в газовую фазу, рассчитывали из соотношения

$$N_r^\infty = \frac{(V_0 - V) N_{HCl}}{1000} \text{ (моли),}$$

где V₀ и V – объемы 0.04 N_{HCl}, пошедшие на титрование раствора NaOH в сосуде 9 в холостом и рабочем опыте соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В принятых условиях эксперимента степень смещения равновесия (1) вправо определяется соотношением массы исходных мономеров и объема реактора и, естественно, возрастает с его уменьшением. Вместе с тем очевидно, что как бы ни было мало это соотношение (в наших экспериментах оно изменялось от 6 × 10⁻⁴ до 1.4 × 10⁻³) экспериментально определяемая величина N_r[∞], строго говоря, не равна общему количеству CH₃COOH, выделившейся в ходе реакции, поэтому отношение α = N_r[∞]/N₀, где N₀ – количество молей CH₃COOH, которое может выделиться из данной навески мономеров при полном завершении реакции, следует назвать кажущейся степенью завершенности реакции. В принципе она тем больше должна отличаться от истинной, чем больше объем расплава полимера в момент достижения равновесия, т.е. чем больше навеска исходных мономеров.

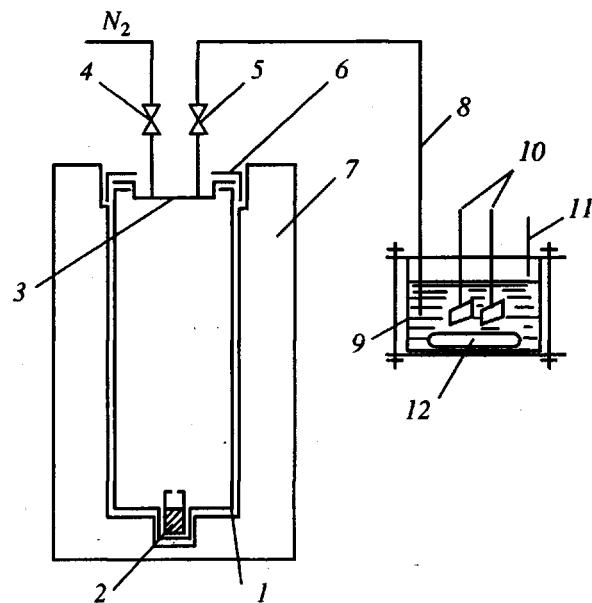


Рис. 1. Принципиальная схема установки для исследования поликонденсационного равновесия. Пояснения в тексте.

Поскольку температура синтеза существенно превышала 523 К – предельную температуру существования ассоциатов молекул CH₃COOH в газовой фазе [5], – равновесное парциальное давление паров CH₃COOH над расплавом полизифира было рассчитано из соотношения

$$P_\infty = N_r^\infty \frac{RT}{V},$$

в котором V – объем реактора.

Экспериментально установленная зависимость N_r[∞] от начальной массы мономеров m₀ и результаты ее обработки в координатах α = f(P_∞) показаны на рис. 2.

Даже если не принимать во внимание тот факт, что α может быть меньше действительной степени завершенности реакции, из полученных данных следует, что проводить реакцию (1) при остаточном давлении порядка 100 Па прямой необходимости нет и в том случае, когда нужно получить высокомолекулярный полизифир.

Это означает, что либо константа равновесия (1) достаточна велика, либо, что кажется более вероятным, мала растворимость паров CH₃COOH в расплаве полизифира.

Сопоставление полученных данных с практикой синтеза термопрочных полизифиров в расплаве с применением довольно глубокого вакуума наводит на мысль, что необходимость понижения давления в этом случае вызывается причинами не термодинамического, а кинетического плана,

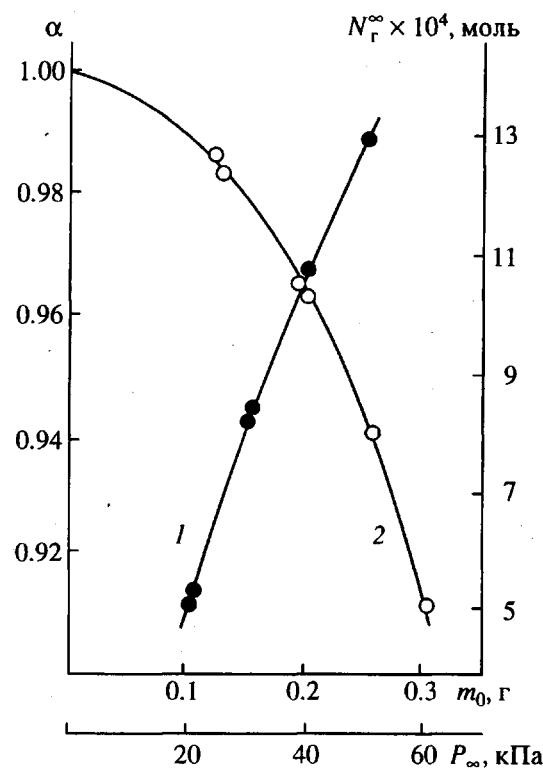


Рис. 2. Зависимость равновесного выхода CH_3COOH от начальной массы мономеров (1) и кажущейся степени завершенности реакции α от парциального давления паров CH_3COOH (2) при 623 К.

связанными, по-видимому, с трудностью удаления пузырьков пара CH_3COOH из очень вязкого расплава полиэфира. Причем повышение давления паров CH_3COOH внутри пузырьков должно приводить к увеличению ее растворимости в окружающем их расплаве и, как следствие этого, к понижению фактической скорости реакции.

Рассмотрим теперь возможность оценки на основе получаемых в описанном эксперименте данных константы конденсационного равновесия K и растворимости паров CH_3COOH в расплаве полиэфира C_∞ , моль/г. Принципиальное значение с этой точки зрения имеет решение вопроса о характере зависимости равновесной концентрации CH_3COOH в расплаве от ее концентрации в газовой фазе.

Допустим, что в общем случае эта зависимость выражается степенным уравнением

$$C_\infty = k_0 \left[\frac{N_r^\infty}{V} \right]^n. \quad (2)$$

Поскольку априори невозможно предсказать величину показателя степени n , выражение (2)

целесообразно заменить уравнением

$$C_\infty = k_0 \left[\frac{N_r^\infty}{V} \right]^{n-1} \frac{N_r^\infty}{V} = k_1 \frac{N_r^\infty}{V} = k_1' N_r^\infty, \quad (3)$$

где $k_1 = k_0 \left[\frac{N_r^\infty}{V} \right]^{n-1}$, а $k_1' = \frac{k_1}{V}$, и использовать его в качестве первого приближения при анализе равновесия (1).

Если масса расплава в момент достижения конденсационного равновесия m_∞ , то количество молей растворенной в ней CH_3COOH N_p^∞ равно

$$N_p^\infty = k_1' N_r^\infty m_\infty.$$

С учетом того, что

$$m_\infty = m_0 - 60(N_r^\infty + N_p^\infty) = \frac{m_0 - m_r^\infty}{1 + k_1' m_r^\infty},$$

где $m_r = 60 N_r^\infty$ – масса CH_3COOH , находящаяся в газовой фазе при достижении конденсационного равновесия, выражение для N_p^∞ принимает вид

$$N_p^\infty = k_1' N_r^\infty \frac{m_0 - m_r^\infty}{1 + k_1' m_r^\infty}. \quad (4)$$

Записав выражение для константы конденсационного равновесия (1) в виде равенства

$$K = \frac{(N_r^\infty + N_p^\infty) N_p^\infty}{[N_0 - (N_r^\infty + N_p^\infty)]^2} \quad (5)$$

и подставив в него значения N_p^∞ из уравнения (4), получим соотношение

$$K = \frac{k_1' (N_r^\infty)^2 \frac{m_0 - m_r^\infty}{1 + k_1' m_r^\infty} \left[1 + k_1' \frac{m_0 - m_r^\infty}{1 + k_1' m_r^\infty} \right]}{\left[N_0 - N_r^\infty \left[1 + k_1' \frac{m_0 - m_r^\infty}{1 + k_1' m_r^\infty} \right] \right]^2},$$

которое при допущении, что $k_1' m_r^\infty \ll 1$, переходит в уравнение

$$K = \frac{k_1' (m_0 - m_r^\infty) [(1 + k_1' (m_0 - m_r^\infty))] }{\left[\frac{1 - \alpha}{\alpha} - k_1' (m_0 - m_r^\infty) \right]^2}, \quad (6)$$

связывающее константу конденсационного равновесия с экспериментально определяемыми величинами m_0 , m_r^∞ , α и константой k_1' .

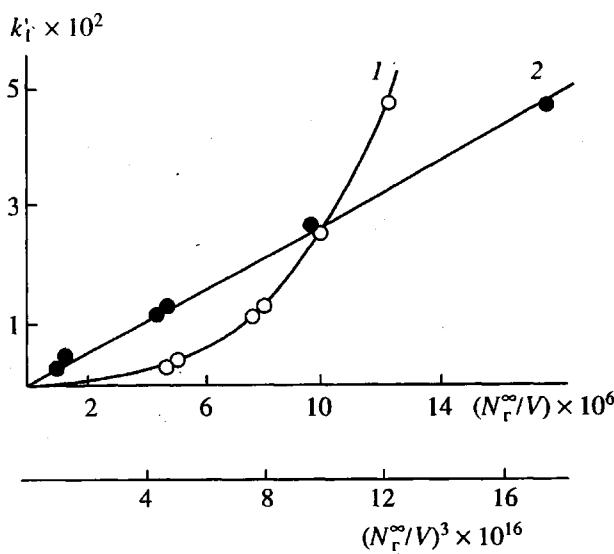


Рис. 3. Зависимости константы k'_1 от концентрации CH_3COOH в газовой фазе в первой (1) и третьей степени (2).

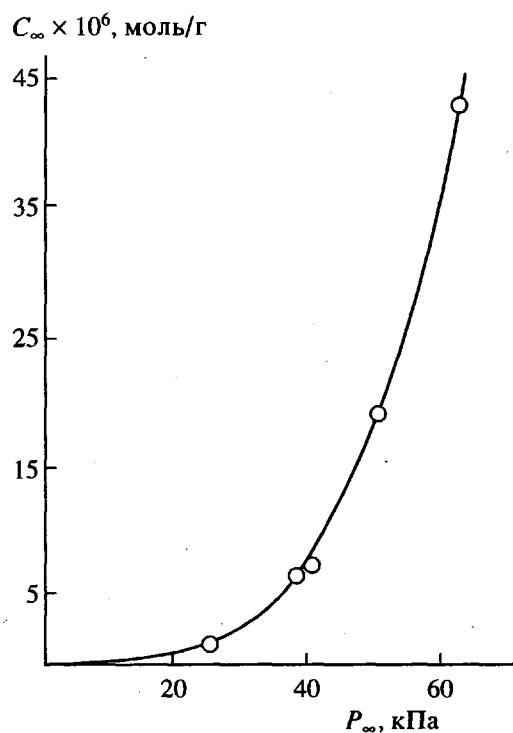


Рис. 4. Зависимость растворимости паров CH_3COOH в расплаве полиэфира от их парциального давления при 623 К.

Из общих соображений ясно, что в рассматриваемой реакции константа равновесия не должна существенно отличаться от единицы, и, следовательно, представление о характере зависимости k'_1 от концентрации CH_3COOH в газовой фазе

можно получить, рассчитав эту величину из уравнения (6) при нескольких значениях m_0 и соответствующих им величин m_r^{∞} и α , полагая $K = 1$.

Результаты таких расчетов приведены на рис. 3 в координатах $k'_1 = f(N_r^{\infty}/V)$ и $k'_1 = f(N_r^{\infty}/V)^3$.

Нетрудно видеть, что последняя функция является строго линейной и приводит к соотношениям

$$C_{\infty} = k_0 \left[\frac{N_r^{\infty}}{V} \right]^4 = k_0 (N_r^{\infty})^4, \quad (7)$$

$$N_p^{\infty} \approx k_0 (N_r^{\infty})^4 (m_0 - m_r^{\infty}), \quad (8)$$

$$K = \frac{k_0 (N_r^{\infty})^3 (m_0 - m_r^{\infty}) [1 + k_0 (N_r^{\infty})^3 (m_0 - m_r^{\infty})]}{\left[\frac{1 - \alpha}{\alpha} - k_0 (N_r^{\infty})^3 (m_0 - m_r^{\infty}) \right]^2}. \quad (9)$$

Решив последнее уравнение методом, предложенным в свое время Майо и Льюисом [6] для определения констант сополимеризации, мы нашли, что $K \approx 0.67$, а $k_0 = 1.5 \times 10^7 \text{ г}^{-1} \text{ моль}^{-3}$.

Расчет растворимости паров CH_3COOH в расплаве полиэфира по уравнению (7), показывает (рис. 4), что, хотя с изменением P_{∞} от 25 до 62 кПа она возрастает в 40 раз, абсолютные значения C_{∞} столь малы, что в описанных выше экспериментах $N_r^{\infty} \gg N_p^{\infty}$, а параметр α фактически равен истинной степени завершенности реакции.

Таким образом, можно считать, что реакция (1) действительно характеризуется очень низкой константой равновесия, а принципиальная возможность регулирования степени ее завершенности путем поддержания парциального давления паров CH_3COOH на определенном уровне связана с исключительно малой растворимостью последних в расплаве полиэфира.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волохина А.В. // Хим. волокна. 1990. № 3. С. 42.
2. Reimschuessel H.K. // J. Polym. Sci. 1959. V. 41. № 12. P. 457.
3. Ogata N. // Macromol. Chem. 1960. B. 42. S. 52.
4. Мизеровский Л.Н., Колесников А.А. // Высокомолек. соед. Б. 1974. Т. 16. № 5. С. 379.
5. Химическая энциклопедия. М.: Сов. энциклопедия, 1967. Т. 5. С. 334.
6. Цурута Тейзи. Реакции получения синтетических полимеров. М.: Госхимиздат, 1963. С. 72.

Condensation Equilibria During the Synthesis in Melt of Acetoxydicarboxylic Acid-Based Polyesters

L. N. Mizerovskii*, V. G. Silant'eva**, and A. V. Volokhina***

* State Academy of Chemical Technology
pr. F. Engel'sa 7, Ivanovo, 153460 Russia

** Institute of the Chemistry of Nonaqueous Solutions, Russian Academy of Sciences
Akademicheskaya ul. 1, Ivanovo, 153045 Russia

*** Research and Production Association "Khimvolokno"
ul. Kolontsova 5, Mytishchi, Moscow Region, 141009 Russia

Abstract – A method is proposed for the study of equilibrium polycondensation reactions, which is based on monitoring a single parameter representing the equilibrium amount of a low-molecular-mass reaction product passing into the gas phase. The synthesis of liquid-crystalline polyesters by transacylation of acetoxydicarboxylic acids is characterized by low equilibrium constant and very low solubility of CH_3COOH vapors in the melt of polyester.