

з діїзоціанатами, яку при цьому набувають поліефіри [6]. Треба також відмітити, що вакуумна (друга) стадія виготовлення цих поліефірів мало вивчена.

Таблиця 1

Залежність тривалості синтезу поліетиленадипінату від величини поверхні контакту заліза з вихідними продуктами

Загальна поверхня заліза, см ²	Тривалість синтезу, год	Параметри продуктів синтезу		
		Кислотне число	Гідроксильне число	Молекулярна вага
0	20	0,8	56,0	1980
5	15	0,8	54,8	2020
10	11	0,6	57,2	1940
20	10,5	0,6	58,2	1910
40	10	0,5	59,0	1900

Попередні досліди показали, що синтези лінійних та злегка розгалужених поліефірів проходять в однакових умовах. У зв'язку з цим ми провели вивчення кінетики процесу тільки на лінійних поліефірах.

Дослідження кінетики поліконденсації адипінової кислоти і діетиленгліколю, взятих у еквімолярному відношенні, проводились в інтервалі температур 170—230°C шляхом періодичного визначення (через кожні 20 хв) кислотного числа. Металічне залізо вводили в такій же кількості, як при проведенні досліду № 3 (табл. 1). Замінюючи 30% вихідних продуктів еквівалентною кількістю діефіру, вивчали його вплив на хід процесу поліконденсації. У всіх дослідах загальна вага компонентів становила 225 г.

Для того, щоб при відборі чергової проби під час вакуумної стадії зберегти умови ведення процесу, ми проводили реакцію у спеціально виготовленій з цією метою установці, показаній на рис. 1.

Проби брали під вакуумом таким чином. При закритому вакуумному крані 9 і підключеному до вакуумної системи триходовому крані 4 нахилили прилад так, щоб відвідна трубка 8 заповнилася реакційною масою. Поворотом пробки 7 вакуумного крана 9 з'єднували її з колбою 2 і проба стікала в прийомну пробірку 11 через спускний патрубок 10. Після відбору проби пробку 7 вакуумного крана 9 повертали у вихідне положення, триходовий кран 4 з'єднували з атмосферою і знімали пробоприймач 11. Після приєднання нового пробоприймача прилад готовий до чергового відбору проби.

Під час першої стадії процесу система відбору проб була постійно з'єднана з атмосферою через кран 4.

Розрахунок констант швидкостей першої стадії процесу поліконденсації адипінової кислоти і діетиленгліколю як у присутності металічного заліза (рис. 2) і циклічного діефіру (рис. 3), так і без них (рис. 4), за рівняннями реакції першого, другого і третього порядків показав, що константи швидкості реакції другого порядку зберігають постійне значення. При цьому застосовували таке рівняння кінетики реакції другого порядку:

$$\frac{1}{1-p} = kc_0t + 1,$$

де $p = \frac{N_0 - N}{N_0}$ — ступінь завершеності реакції;

N_0 — число вихідних карбоксильних або гідроксильних груп;
 N — число вільних карбоксильних або гідроксильних груп на момент часу t ;
 k — константа швидкості реакції, л/М сек;
 C_0 — початкова концентрація, М/л;
 t — час, сек.

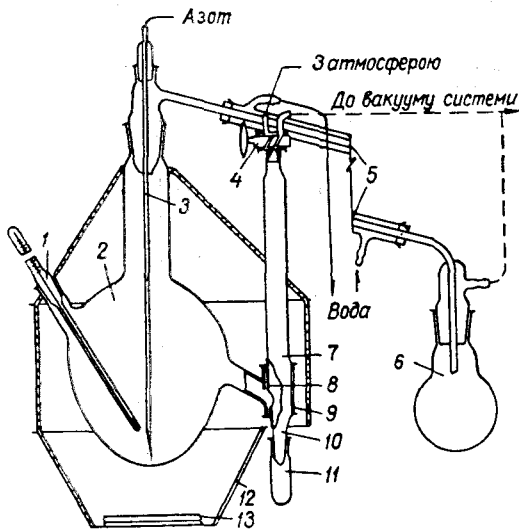


Рис. 1. Установка для дослідження кінетики поліконденсації.

1 — хімічний термометр; 2 — конденсаційна колба; 3 — капіляр; 4 — триходовий кран; 5 — холодильник; 6 — приймач; 7 — пробка вакуумного крана; 8 — відвідна трубка; 9 — вакуумний кран; 10 — зливний патрубков; 11 — пробогріймач; 12 — корпус повітряної бані; 13 — електроплитка.

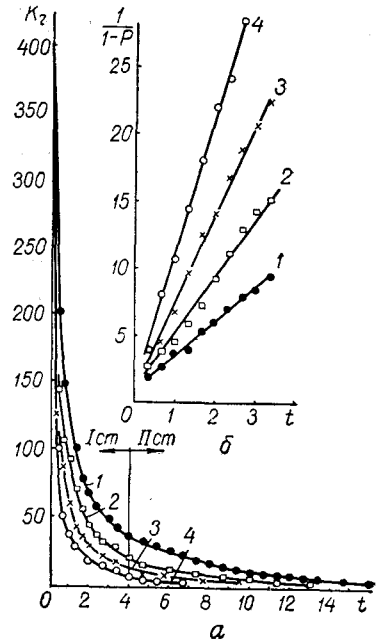


Рис. 2. Кінетика процесу поліконденсації адипінової кислоти і діетиленгліколю в присутності металічного заліза.

а — зміна кислотного числа, мг КОН/г полієфіру; б — випрямлені криві зміни кислотного числа в ході синтезу (криві: 1 — 170°; 2 — 190°; 3 — 210°; 4 — 230°).

З рис. 2, 3 і 4 видно, що в досліджуваному інтервалі температур криві, які зображують зміну кислотного числа під час першої стадії процесу, випрямляються в координатах $\frac{1}{1-p}$. Тут ступінь завершеності реакції визначали за формулою

$$p = \frac{N_0 - N}{N_0} = \frac{K_{r_0} K_{r_t}}{K_{r_0}}$$

де K_{r_0} — початкове кислотне число;
 K_{r_t} — кислотне число на момент часу t .

Перетин всіма прямими осі ординат в точці, яка відповідає 1 ($p=0$, а значить $K_{r_t} = K_{r_0}$) (рис. 2, б; 3, б; 4, б) також підтверджує доцільність застосування формули (1).

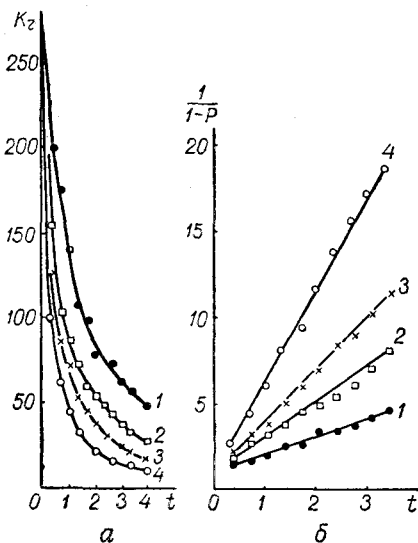


Рис. 3. Кінетика процесу поліконденсації адипінової кислоти і діетиленгліколю при їх частковій заміні (30%) циклічним дієфіром.

(Позначення такі, як на рис. 2).

Тангенс кута нахилу цих прямих до осі абсцис являє собою добуток константи швидкості k при даній температурі на початкову концентрацію c_0 .

При визначенні порядку реакції другої стадії процесу поліконденсації виявилось, що кінетичні криві (рис. 4, *a*) випрямляються в координатах $\lg \frac{1}{1-p} - t$ (рис. 4, *б*) і що вираз для константи швидкості реакції може бути записаний у вигляді:

$$k = 2,3 \lg \frac{1}{1-p} / t. \quad (3)$$

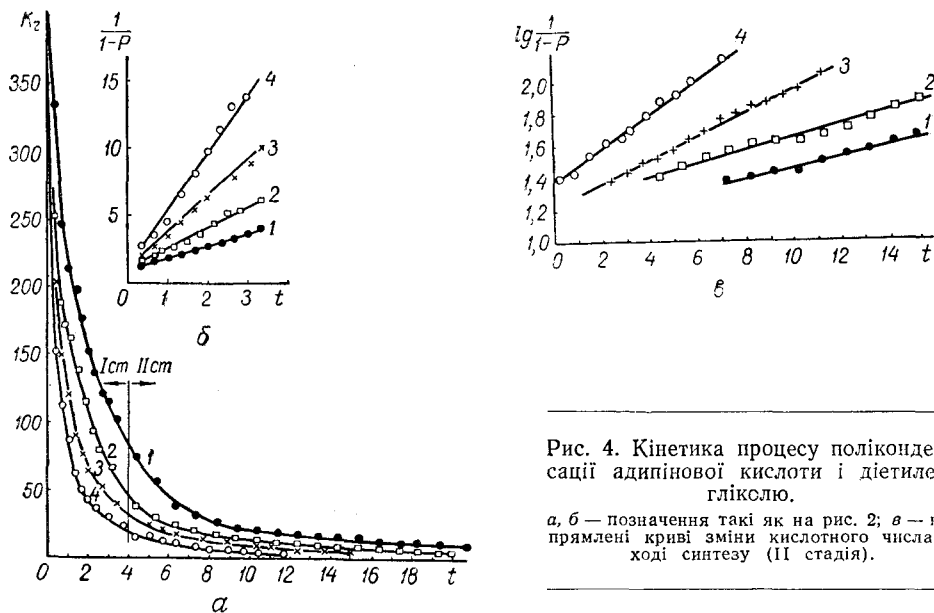


Рис. 4. Кінетика процесу поліконденсації адипінової кислоти і діетиленгліколю.

a, б — позначення такі як на рис. 2; *a* — випрямлені криві зміни кислотного числа в ході синтезу (II стадія).

Це рівняння кінетики реакції першого порядку. Постійність констант швидкості, обчислених за даним рівнянням, спостерігається починаючи з ступеня завершеності реакції $\approx 0,95$, що відповідає кислотному числу 20.

Із сказаного видно, що для першої стадії процесу поліконденсації адипінової кислоти і діетиленгліколю, незалежно від того, проводиться вона у присутності каталізатора чи без нього, характерний бімолекулярний механізм протікання. Друга стадія процесу, починаючи з 90—95% -ного перетворення, проходить як реакція першого порядку.

В табл. 2 наведено константи швидкості вивчених реакцій в тем-

Таблиця 2

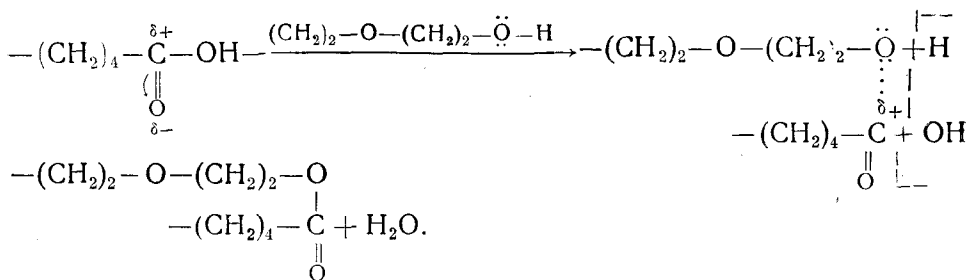
Константи швидкості реакції адипінової кислоти з діетиленгліколем

Синтез полідіетиленадипінату	Стадія процесу	Константи швидкості, л/М, сек, 10^{-5} при температурі, °С			
		170	190	210	230
В присутності металічного заліза	I	17,8	29,7	49,0	71,6
В присутності циклічного діефіру	I	7,9	15,3	22,0	37,2
Без каталізатора	I	5,9	10,3	18,7	28,7
Без каталізатора	II	852*	1057*	1917*	2667*

* Розмірність $\text{сек}^{-1} \times 10^{-5}$.

пературному інтервалі 170—230°C. Як видно з даних табл. 2, часткова заміна вихідних продуктів циклічним дієфіром приводить до збільшення константи швидкості реакції на 25—50%. Проведення процесу поліконденсації в присутності заліза сприяє її збільшенню в 2,5—3,0 рази.

При реакції поліконденсації діетиленгліколю і адипінової кислоти, механізм якої бімолекулярний, проходить нуклеофільна атака діолу і утворення нового зв'язку за рахунок приєднання до додатньо зарядженого атома вуглецю вільної пари електронів кисню гідроксильної групи. Одночасно в перехідному стані проходить відщеплення атома водню гідроксильної групи діолу та гідроксилу карбоксильної групи кислоти з утворенням води. Цю реакцію можна зобразити такою схемою:



Значне збільшення швидкості реакції в присутності заліза свідчить про каталітичну дію цього металу на даний процес. Тут, мабуть, як каталізатор виступає комплексна залізна сіль адипінової кислоти, яку одержують при дії кислоти на залізо, що знаходиться в реакційній суміші. Атом заліза, можливо, збільшує додатній заряд вуглецю карбоксильної групи і полегшує його взаємодію з киснем діолу.

Для вивчення кінетики розчинення заліза в ході реакції та її залежності від концентрації карбоксильних груп ми визначали вміст заліза в реакційній суміші і кислотне число через певні проміжки часу. Залізо визначали тригонометричним методом. При кількості заліза меншій 0,1% застосовувався колориметричний метод.

В табл. 3 наведено результати аналізів. З них видно, що протягом перших 80 хв вміст заліза в реакційній суміші збільшувався. Згодом

Таблиця 3

Зміна вмісту заліза в реакційній суміші в ході процесу поліконденсації

№ п.п.	Час, хв	Кислотне число	Вміст заліза, %	№ п.п.	Час, хв	Кислотне число	Вміст заліза, %
1	0	403,0	0	7	120	19,3	0,244
2	20	100,4	0,055	8	140	17,3	0,179
3	40	51,1	0,227	9	160	15,9	0,147
4	60	39,0	0,297	10	180	12,8	0,089
5	80	30,4	0,322	11	200	11,6	0,081
6	100	23,6	0,305	12	500	2,0	0,010

він зменшувався практично пропорційно зниженню кислотного числа. Отже, поряд з розчиненням заліза проходить його осадження з розчину. Наявність вільного дрібнодисперсного порошку заліза в пробах (починаючи з третьої) і збільшення його кількості в міру зменшення зв'язаного заліза підтверджують це припущення. На початку реакції переважало розчинення заліза; проте при зменшенні кількості карбоксильних груп (з якими реагує залізо) став переважати процес оса-

дження, зумовлений взаємодією залізної солі адипінової кислоти з діетиленгліколем.

Прискорення поліконденсації циклічним діефіром проявляється під час першої стадії процесу (рис. 3). Можна вважати, що основна роль діефіру не полягає в його каталітичній дії на цю реакцію, а скорочення часу, необхідного для досягнення оптимального кислотного числа, зумовлюється тим, що заміна частини вихідних продуктів еквівалентною кількістю діефіру веде до зниження початкового кислотного числа. Крім того, при розкритті кілець діефіру під дією діолу, яке настає при $\approx 100^\circ\text{C}$, має місце їх гідролітична полімеризація, що також сприяє прискоренню процесу.

Як показано вище, починаючи з ступеня завершеності 0,9—0,95, процес поліконденсації, здійснюваний у вакуумі (II стадія), проходить за принципом бімолекулярного механізму. Це, мабуть, пояснюється перевагою на цій стадії деструктивних процесів, в результаті яких відбувається дальше видовження ланцюгів макромолекул.

Температурні коефіцієнти всіх наведених реакцій знаходяться в інтервалі 1,2—1,55. Зміна констант швидкостей реакцій в залежності від температури (табл. 2) відбувається відповідно до рівняння Ареніуса, як це видно з рис. 5.

Експериментальні дані, оброблені методом найменших квадратів, дозволили вивести рівняння Ареніуса для цих реакцій (табл. 4). За одержаними рівняннями розрахували енергії активації та передекспоненціальні множники.

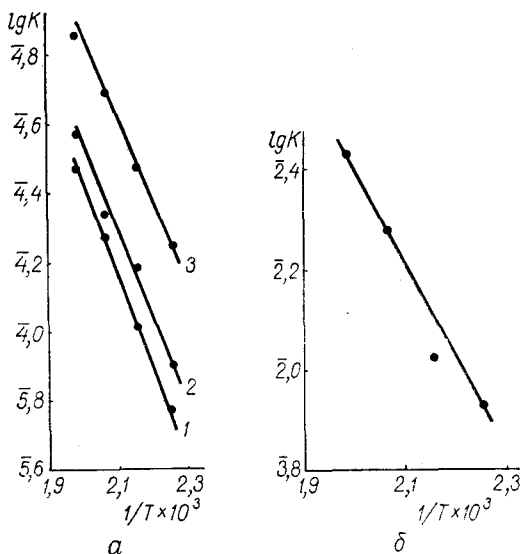


Рис. 5. Залежність логарифму константи швидкості реакції від оберненого значення абсолютної температури.

a — перша стадія синтезу поліефіру: 1 — без добавок (рис. 4), 2 — в присутності циклічного діефіру (рис. 3), 3 — в присутності металічного заліза (рис. 2). *б* — друга стадія синтезу поліефіру (рис. 4).

Таблиця 4

Рівняння Ареніуса і деякі константи реакції поліконденсації адипінової кислоти і діетиленгліколю

Синтез полідіетиленадипінату	Стадія процесу	Рівняння Ареніуса	Енергія активації, кал/мол	Передекспоненціальний множник $л/М \cdot сек \cdot 10^2$
В присутності металічного заліза	I	$\ln k = 3,13 - \frac{5198}{T}$	10400	0,229
В присутності циклічного діефіру	I	$\ln k = 3,15 - \frac{5555}{T}$	11040	0,234
Без каталізатора	I	$\ln k = 3,91 - \frac{6042}{T}$	12000	0,501
Без каталізатора	II	$\ln k = 5,20 - \frac{4447}{T}$	9000	1,820 *

* Примітка. Розмірність $сек^{-1} \cdot 10^2$.

Як видно з даних таблиці, проведення поліконденсації в присутності заліза і дієфіру має результатом зниження енергії активації. З величини передекспоненціального множника можна зробити висновок про те, що поліконденсація адипінової кислоти і діетиленгліколю належить до повільних реакцій.

Проведені дослідження дають можливість зробити такі висновки. Досліджено вплив ряду металів (компонентів нержавіючої сталі) на синтез полідіетиленадипінату. Встановлено також, що металічне залізо прискорює процес поліконденсації поліолу та дикарбонової кислоти. Можна припустити, що як каталізатор виступає комплексна залізна сіль адипінової кислоти, яка утворюється під час синтезу.

Виявлено, що циклічний дієфір адипінової кислоти і діетиленгліколю — компонент вакуумного відгону — прискорює реакцію поліконденсації.

Разом з тим встановлено, що реакція поліконденсації діетиленгліколю та адипінової кислоти, проведена в присутності або без каталізаторів, є реакцією нуклеофільного заміщення другого порядку до ступеня завершеності реакції 0,95. Почавши із ступеня завершеності 0,95, вказані реакції, проведені у вакуумі, мають молекулярний механізм.

ЛІТЕРАТУРА

1. С. И. Школьник, В. М. Шиманский, Б. Ю. Гординский. Новые полиэферы для производства полиэфируретановых красочных валиков. «Полиграфия», № 6, 1966.
2. Автор. свид. № 176 403.
3. Б. Ю. Гординский, В. М. Шиманский, А. Ф. Гаевский, С. И. Школьник. Труды УНИИПП, вып. 7, 1963.
4. Б. Ю. Гординский, В. М. Шиманский, А. Ф. Гаевский, С. И. Школьник. «Пластические массы», № 9, 1965.
5. Б. А. Максarov. Труды конференции по электроизолирующим материалам. М.—Л., 1930, стр. 128.
6. Автор. свид. № 138 370.
7. В. М. Шиманский. Заводская лаборатория, XXXIV, № 9, 1148, 1968.

S. SHKOLNIK, V. SHYMANSKY, R. SEMCHUK

ON THE CINETICS AND CHEMISM OF POLYCONDENSATION PROCESS OF ADIPINIC ACID AND DIETHYLENGLYCOL IN THE PRESENCE OF SOME ADDITIVES

Summary

The influence of metals as components of stainless steel on the synthesis of polyethylenadipinate was investigated. It was stated, that the metallic iron speeds up the process of polyol (diethylen glycol and glycerol) and dicarboic acid polycondensation. It is supposed that a catalyst is the complex ferric salt of adipinic acid, which generates during the synthesis. Stated was also, that the cyclic diether of adipinic acid and diethylen glycol, which is a product of vacuum distillation, accelerates the reaction of polycondensation. The cinetics of polycondensation reaction of diethylen glycol and adipinic acid carried out in the presence and absence of catalysts in the temperature range 170—230°C was studied. It was found, that this reaction and the reaction of obtaining the slightly branched polyethers obey the lows of second order reactions up to the degree of completion of 0,95. Above this value the reactions carried in vacuum go off according to the monomolecular mechanism. Reaction activation energy in the absence of catalyst is equal to 12 cal/mol and in its presence 10,4 cal/mol.