

СИЛЬВИЯ КИВИРЯХК, А. ФОМИНА

К ВОПРОСУ О КИНЕТИКЕ ПОЛИЭТЕРИФИКАЦИИ НАСЫЩЕННЫХ α , ω -ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Кинетика полиэтерификации изучена многими авторами [1-9], но единого мнения о порядке кинетического уравнения реакции полиэтерификации пока нет. Исследователи главным образом приводят порядки 2 и 2,5, а также порядок 3. В случае тождественных реакционных пар кислота — диол расхождения могут быть вызваны, по всей вероятности, не только условиями проведения реакции, но и тем, какая часть кинетической кривой полиэтерификации рассматривается в качестве главной. Например, Э. Гуггенгейм и Дж. Пру [10], которые сами не исследовали реакцию полиэтерификации, но исходя из экспериментальных данных [2] установили, что начальный период реакции полиэтерификации хорошо согласуется с порядком 2. Сам П. Флори нашел для реакции порядок 3, однако начальный период реакции оставил не определенным.

Авторы всех перечисленных работ определяли порядок реакции так наз. интегральным путем, т. е. пробуя свести свои данные к прямым зависимостям функций $(1/1 - f)$, $(1/1 - f)^2$ или $(1/1 - f)^{3/2}$ от времени, отвечающим реакциям соответственно 2, 3-го или дробного 2,5 порядка. В этих уравнениях степень завершения реакции полиэтерификации f отвечает доле этерифицированных карбоксильных групп ко времени t . То, что такой метод обработки опытных данных невольно содержит некоторую долю субъективности, показывает работа [6]. А. Ч. Тань и К. С. Яо определили для реакции полиэтерификации порядок 2,5, и, кроме того, из опубликованных разными авторами данных, в том числе [2,5], получили очень хорошие прямые зависимости функции $(1/1 - f)^{3/2}$ от времени, соответствующие реакции 2,5 порядка, хотя сами экспериментаторы нашли зависимости для 2-го или для 3-го порядка реакции.

В настоящей работе для определения порядка реакции исследована полиэтерификация насыщенных α , ω -дикарбонновых кислот C_4 — C_{10} с гликолями с применением дифференциального метода [11].

Экспериментальная часть

Исходные компоненты и условия опыта. Проведены следующие реакции поликонденсации:

1) Этиленгликоля и глутаровой, адипиновой, азелаиновой и себаценовой кислот.

2) Диэтиленгликоля и янтарной, глутаровой, адипиновой, азелаиновой и себаценовой кислот.

3) Бутандиола-1,4 и янтарной, глутаровой, адипиновой, пимелиновой, азелаиновой и себаценовой кислот.

Молярное соотношение диол: кислота во всех опытах было 1,3:1.

Поликонденсация проводилась в расплаве, с продувкой инертным газом CO_2 . Температура поликонденсации $160^\circ C$, длительность 4 ч. Ход

поликонденсации контролировался определением кислотных чисел. Пробы на кислотное число отбирались через каждые 15 мин.

Обработка экспериментальных данных и полученные результаты. Степени завершения реакции для всех опытов были рассчитаны по кислотным числам по формуле

$$f = N_0 - N/N_0,$$

где N — кислотное число реакционной смеси в данный момент времени; N_0 — кислотное число исходной смеси.

Степень завершения реакции f позволяет сравнивать скорости разных реакционных пар независимо от абсолютных величин концентрации, в данном случае — от кислотного числа.

Приведенные в табл. 1 данные показывают в общих чертах замедление реакции полиэтерификации с ростом полиметиленовой цепи в дикарбоновой кислоте. Так как с ростом полиметиленовой цепи в ряду насыщенных α, ω -дикарбоновых кислот их кислотность уменьшается [12], то этим, а также данными [9], подтверждается точка зрения А. Ч. Тань и К. С. Яо [6]. Из таблицы видно также и увеличение скорости реакции с удлинением углеродной цепи в полиметиленовых гликолях [2, 9].

Таблица 1

Степень завершения реакции
полиэтерификации (f)
(Время 4 ч, температура 160° С)

Диол	Кислота	f
Этиленгликоль	Глутаровая	0,807
	Адипиновая	0,774
	Азелаиновая	0,754
	Себациновая	0,747
Диэтиленгликоль	Янтарная	0,817
	Глутаровая	0,814
	Адипиновая	0,763
	Азелаиновая	0,707
Бутандиол-1,4	Себацисвая	0,740
	Янтарная	0,860
	Глутаровая	0,859
	Адипиновая	0,841
	Пимелиновая	0,838
	Азелаиновая	0,831
	Себациновая	0,812

Был определен и порядок реакции с помощью функций $(1/1-f)$ и $(1/1-f)^{3/2}$ от времени. Для некоторых реакционных пар степени завершения реакции f дали очень хорошие прямые зависимости $1/1-f$ от времени, например, с этиленгликолем азелаиновая кислота, с диэтиленгликолем глутаровая, адипиновая и азелаиновая кислоты. С другой стороны, для большинства реакционных пар с бутандиолом-1,4 лучшие результаты дала зависимость $(1/1-f)^{3/2}$ от времени, отвечающая реакции 2,5-го порядка.

Далее обработка велась дифференциальным методом.

Методика расчета

Реакция n -го порядка может быть выражена уравнением

$$v = k \cdot c^n.$$

Скорость v в какой-то момент времени представляет собой в графическом изображении тангенс угла наклона касательной кинетической кривой, описывающей зависимость концентрации c от времени t . С помощью измерений наклонов касательных определяется ряд скоростей одной реакции. Строится график зависимости логарифмов этих скоростей от логарифмов соответствующих концентраций, при этом получается прямая линия. Наклон полученной прямой представляет собой порядок реакции n , так как логарифмирование вышеприведенного уравнения дает

Таблица 2

Полиэтерификация диэтилглицоля и азелаиновой кислоты
(Молярное соотношение 1,3:1)

Время, мин	Кислот- ное число	f	c = 1 - f	lg(1 - f)	$\bar{v} = \frac{\Delta(1-f)}{\Delta t}$	lg $\frac{\Delta(1-f)}{\Delta t}$	Группировка по 2		Группировка по 3	
							$\frac{\Delta(1-f)}{\Delta t}$	lg $\frac{\Delta(1-f)}{\Delta t}$	$\frac{\Delta(1-f)}{\Delta t}$	lg $\frac{\Delta(1-f)}{\Delta t}$
0	344									
15	260	0,244	0,756	-0,121	0,070/15	-2,331	0,137/30	-2,340	0,193/45	-2,368
30	236	0,314	0,686	-0,164	0,067/15	-2,350				
45	213	0,381	0,619	-0,208	0,056/15	-2,428	0,096/30	-2,495	0,108/45	-2,620
60	194	0,437	0,563	-0,250	0,040/15	-2,574				
75	180	0,477	0,523	-0,282	0,037/15	-2,608	0,068/30	-2,645		
90	167	0,514	0,486	-0,314	0,031/15	-2,685				
105	156,5	0,545	0,455	-0,342	0,027/16	-2,773	0,050/30	-2,778	0,072/45	-2,795
121	147	0,572	0,428	-0,369	0,023/14	-2,784				
135	139,5	0,595	0,405	-0,393	0,022/15	-2,834	0,042/30	-2,854		
150	132	0,617	0,383	-0,417	0,020/15	-2,875				
165	125	0,637	0,363	-0,440	0,018/15	-2,921	0,033/30	-2,959	0,053/45	-2,929
180	119	0,655	0,345	-0,462	0,015/15	-3,000				
195	114	0,670	0,330	-0,481	0,014/15	-3,021	0,027/30	-3,046	0,037/45	-3,085
210	109	0,684	0,316	-0,500	0,013/15	-3,062				
225	104	0,697	0,303	-0,519	0,010/15	-3,176				
240	99	0,707	0,293	-0,533						

$$\lg v = \lg k + n \lg c.$$

За основу концентраций и соответствующих им скоростей можно принять или разные начальные концентрации и скорости, или взятые с кинетической кривой одного опыта в различные моменты времени. В данной работе применялся второй вариант в несколько видоизмененном виде.

Таблица 3

Порядок реакции поликонденсации бутандиола-1,4
с насыщенными α, ω -дикарбоновыми кислотами C_4-C_{10}

Кислота	Δt , мин			Экстрапо- лировано
	15	30	45	
Янтарная	2,65	—	2,39	2,77
Глутаровая	2,25	2,17	1,98	2,40
Адипиновая	2,10	2,02	1,88	2,21
Пимелиновая	2,11	1,91	1,71	2,31
Азелаиновая	—	1,89	1,78	2,11
Себациновая	2,46	2,12	1,72	2,83

Таблица 4

Порядок реакции поликонденсации диэтиленгликоля
с насыщенными α, ω -дикарбоновыми кислотами C_4-C_{10}

Кислота	Δt , мин			Экстрапо- лировано
	15	30	45	
Янтарная	1,72	1,64	1,53	1,80
Глутаровая	1,96	1,87	1,78	2,05
Адипиновая	1,95	—	1,80	2,03
Азелаиновая	2,01	1,99	1,97	2,03
Себациновая	1,66	1,61	1,58	1,70

Таблица 5

Порядок реакции поликонденсации этиленгликоля
с насыщенными α, ω -дикарбоновыми кислотами C_4-C_{10}

Кислота	Δt , мин			Экстрапо- лировано
	15	30	45	
Глутаровая	2,17	2,19	—	—
Адипиновая	2,44	2,39	2,24	2,56
Азелаиновая	1,92	1,89	1,82	1,98
Себациновая	2,42	—	2,24	2,51

Скорость реакции в каком-то интервале времени (средняя скорость) выражается формулой

$$\bar{v} = \frac{c_1 - c_2}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta c}{\Delta t}.$$

Истинная скорость в каждый момент времени означает изменение концентрации в бесконечно коротком отрезке времени, т. е. когда $\Delta t \rightarrow 0$, и выражается как $v = dc/dt$.

Наклон касательной кинетической кривой, получаемой из графика, соответствует последнему равенству, но его определение, с достаточной точностью, является сложной задачей. Вследствие этого вычисляли средние скорости $\bar{v} = \Delta c / \Delta t$ для единицы времени $\Delta t = 15$ мин, используя изменение концентрации, определенное по ходу реакции. Для определения порядка реакции дифференциальным методом пригодно любое выражение концентрации; в данном случае использовали величину $1-f$, представляющую собой долю оставшихся кислотных групп.

Единица времени $\Delta t = 15$ мин слишком велика и определяет только среднюю скорость, а не предельную величину скорости при $\Delta t \rightarrow 0$. Поэтому для дальнейших расчетов единицы времени (Δt) и соответствующие им значения концентраций (Δc) группировали по 2 и по 3. При этом надеялись и на сглаживание ошибок определения. Таким образом вычислялись средние скорости для единиц времени $\Delta t = 15, 30$ и 45 мин. На основе полученных средних скоростей и концентраций, соответствующих началам

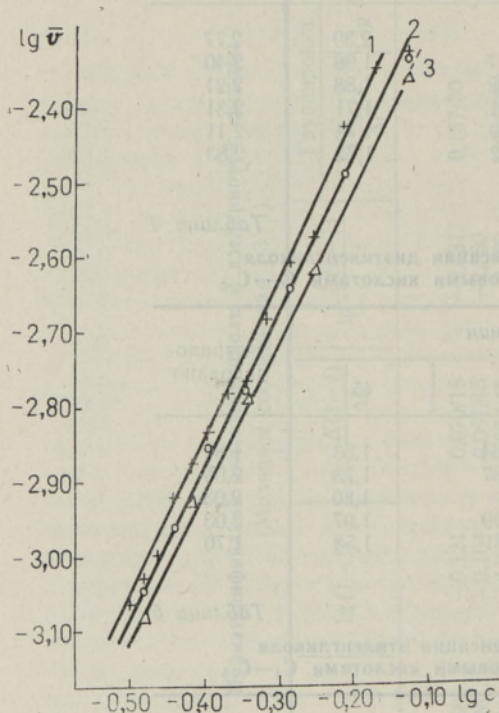


Рис. 1. Определение порядка реакции n полиэтерификации диэтиленгликоля и азелановой кислоты (по данным табл. 2): 1 — $\Delta t = 15$ мин, $n = 2,01$; 2 — $\Delta t = 30$ мин, $n = 1,99$; 3 — $\Delta t = 45$ мин, $n = 1,97$.

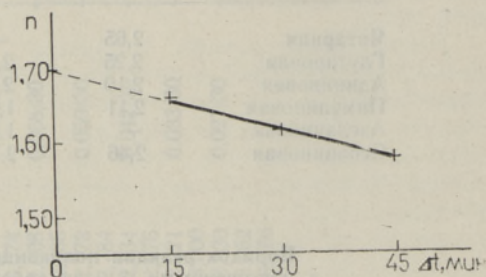


Рис. 2. Экстраполирование n на $\Delta t \rightarrow 0$. Данные реакции полиэтерификации себаценовой кислоты и диэтиленгликоля.

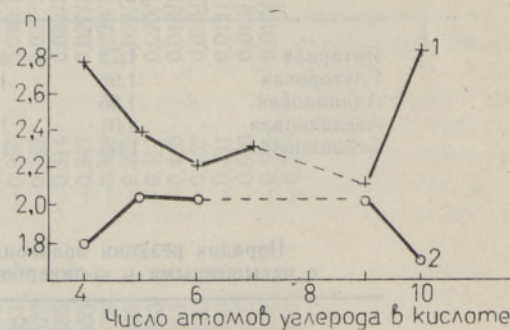


Рис. 3. Зависимость порядка реакции полиэтерификации от числа атомов углерода в дикарбонной кислоте: 1 — с бутандиолом-1,4; 2 — с диэтиленгликолем.

взятых временных отрезков, были построены точки для графиков $\lg \bar{v} - \lg c$, дающие прямые. Численные величины тангенса угла наклонов полученных прямых представляют собой порядок реакции n .

Пример цифровой обработки опытных данных приведен в табл. 2, графическое изображение дано на рис. 1.

Наклоны прямых, соответствующих разным промежуткам времени (15, 30, 45 мин) одного и того же опыта, получаются разными, причем чем меньше Δt , тем больше наклон, т. е. порядок реакции. Все три величины $n = f(\Delta t)$ были расположены в график (рис. 2) и экстраполированы с помощью прямой до $\Delta t = 0$. Цифровая величина n , полу-

ченная экстраполированием, соответствует порядку реакции, который получится при измерении средних скоростей в бесконечно коротких промежутках времени, т. е. когда $\Delta t \rightarrow 0$ и $v = dc/dt$. В большинстве опытов порядок реакции n в отрезках времени 15, 30, 45 мин хорошо ложился на прямую, поэтому экстраполирование можно считать правомочным.

Полученные порядки реакции приведены в табл. 3, 4, 5.

Обсуждение результатов

Из данных, приведенных в табл. 3, 4, 5, следует, что полиэтерификация разных пар кислот и гликолей протекает по-разному. Например, реакция диэтиленгликоля со всеми кислотами, в среднем, хорошо соответствует порядку 2. Полиэферы бутандиола-1,4 имеют порядок реакции, близкий к 2,5. Так как в различиях порядков проявляется закономерность, то их нельзя отнести только за счет погрешностей определений. Серия опытов с этиленгликолем была сравнительно короткой, но из результатов следует, что различия имеются между полиэфирами кислот с четным и нечетным числом атомов углерода в цепи. В опытах с гликолями большего молекулярного веса это явление исчезает.

Явное различие между порядками реакций полиэтерификации с бутандиолом-1,4 и диэтиленгликолем (рис. 3) можно, по-видимому, объяснить различиями в структуре гликолей. Бутандиол-1,4 содержит между ОН-группами четыре метиленовых звена, в диэтиленгликоле то же количество метиленовых звеньев, но они разделены в середине атомом кислорода, что придает гибкость цепи и вследствие этого изменяет ход реакции.

Наблюдаемые расхождения в порядке реакции разных кислот с одним и тем же гликолем, а также одной кислоты с разными гликолями показывают, что полиэтерификация является сложной реакцией и, кроме кислотного катализа, вероятно, определенную роль играет в ней конформация самих реагирующих молекул.

ЛИТЕРАТУРА

1. Flory P. J., J. Am. Chem. Soc., 58, 1877 (1936).
2. Flory P. J., J. Am. Chem. Soc., 61, 3334 (1939).
3. Davies M. M., Trans. Faraday Soc., 34, 410 (1938).
4. Davies M. M., Hill D. R. J., Trans. Faraday Soc., 43, 395 (1953).
5. Рафиков С. Р., Коршак В. В., ДАН СССР, 64, 211 (1949).
6. Tang Au-Chin, Yao Kuo-Sui, J. Polym. Sci., 35, 219 (1959).
7. Makay-Bödy E., Vancsó-Szmercsányi I., Macromolecular Chemistry Congress, Prague 1965, Preprint 388.
8. Vancsó-Szmercsányi I., Makay-Bödy E., Macromolecular Chemistry Congress, Prague 1965, Preprint 402.
9. Vancsó-Szmercsányi I., Makay-Bödy E., Szabó-Réthy E., Hirschberg P., J. Polym. Sci., Part A-I, vol. 8, 2861 (1970).
10. Гунгенгейм Э., Пру Дж., Физико-химические расчеты, М., 1958, с. 442.
11. Лейдлер К., Кинетика органических реакций, М., 1966.
12. Kortüm G., Vogel W., Andrussow K., Dissoziation konstanter organischer Säuren in wässriger Lösung, London, 1961.

SILVIA KIVIRÄHK, A. FOMINA

KÜLLASTUNUD α -, ω -DIKARBOKSUÜLHAPETE POLÜESTERDAMISE KINEETIKAST

Määrati küllastunud α -, ω -dikarboksüülhapete homoloogilise rea liikmete C_4 — C_{10} djetüleenglükooli, etüleenglükooli ja 1,4-butaandiooliga polüesterdamise kineetika. Reaktsioonid teostati sulas olekus $160^\circ C$ juures. Katseandmeid aluseks võttes määrati diferentsiaalmeetodil 15 reaktsioonipaari reaktsioonijärk.

Sedastati, et polüesterdusreaktsioonil puudub ühtne reaktsioonijärk. Tehti kindlaks, et need reaktsioonijärgud paiknevad vahemikus $n=1,7$ kuni $n=2,8$, kusjuures muutustes täheleandati korrapärasusi, mis sõltuvad kasutatud glükoolide ja hapete struktuurist.

SILVIA KIVIRÄHK, A. FOMINA

ON THE KINETICS OF THE POLYESTRIFICATION REACTIONS OF THE SATURATED α -, ω -DICARBOXYLIC ACIDS

Kinetics of polyestification between saturated α -, ω -dicarboxylic acids C_4 — C_{10} and diethyleneglycol, ethyleneglycol and butanediol 1,4 were studied. Reactions were carried out in melt at $160^\circ C$ with mole ratio glycole : acid — 1.3:1. From the experimental data by means of the differential method, the reaction orders were determined for 15 pairs of reagents. It was found that a common reaction order for all the reactions of polyesterification does not exist. The orders of reactions were found to be between $n=1.7$ and $n=2.8$, variations having regularities dependent on the structures of glycols and acids.