

О. А. ПОНОМАРЕНКО

ПРО СУМІСНУ РЕАКЦІЮ ФТАЛЕВОГО ТА ТЕТРАХЛОРФТАЛЕВОГО АНГІДРИДІВ З ГЛІЦЕРИНОМ

І. ФТАЛЕВИЙ ТА ТЕТРАХЛОРФТАЛЕВИЙ АНГІДРИДИ У ВІДНОШЕННІ 1:1 З ГЛІЦЕРИНОМ

Внаслідок реакції між багатоатомними спиртами та багатоосновними кислотами одержуються смоли, які з різними податками дають цінні продукти, що знайшли собі широке технічне застосування (1). Виробництво так званих алкідних смол невпинно зростає. Так, в США в 1934 р. було вироблено 6,7 тис. т (2), а в 1944 р. вже 132 тис. т (3).

Поруч з роботами, які мають прикладне значення, опубліковано низку праць, що висвітлюють хімічні процеси між багатоатомними спиртами та багатоосновними кислотами. Таке вивчення утруднюється тим, що внаслідок взаємодії зачених реагентів утворюються смолисті продукти. Тому реакція фталевого ангідриду з гліцерином неповністю вивчена ще на сьогодні.

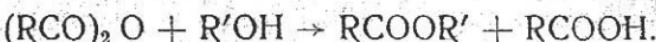
Ця робота присвячена вивченю кінетики реакції, що відбувається при взаємодії суміші фталевого та тетрахлорфталевого ангідридів, взятих у відношенні моль на моль з гліцерином. Для порівняння в тих же умовах вивчалась реакція фталевого та тетрахлорфталевого ангідридів з гліцерином зокрема.

Вивчення реакції суміші двох ангідридів з гліцерином виявляє собою інтерес завдяки таким міркуванням. Відомо, що синтетичні високомолекулярні сполуки одержуються при додаванні до суміші залізного хлориду та реагенту, який є синтетичним аналогом залізного хлориду. Задача полягає в тому, що вивчені вихідні матеріали мають бути здатні з'єднуватись між собою та давати сополімер, якому чергуються молекули вихідних речовин. В той же час знайдено, що процес сополімеризації виявляє собою ефективний спосіб одержання технічно важливих полімерів з властивостями країнської, ніж властивості полімерів, які одержуються з реагентів, взятих зокрема. Такими сополімерами є синтетичні каучуки: буна--S (бутил-стирол), бутил-

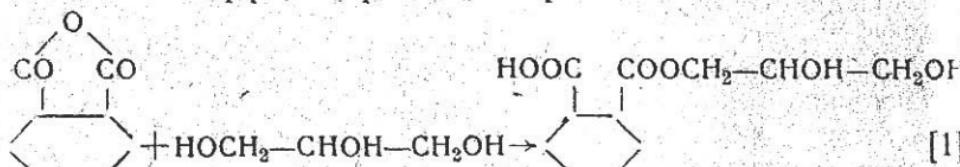
каучук (ізобутилен-ізопрен), америпол (нітрил акрилової кислоти — бутадієн) та інші.

На підставі вищезазначеного мною було зроблене припущення, що внаслідок сумісної поліконденсації навіть близьких за будовою речовин можна чекати змін в процесі реакції та якості продукту, що одержується.

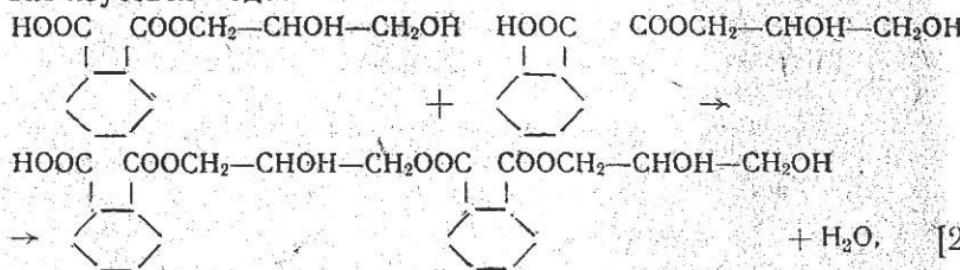
При взаємодії фталевого ангідриду з гліцерином відбувається в основному реакція етерифікації. Як відомо, ангідриди органічних кислот з спиртами реагують згідно з рівнянням:



Така реакція між фталевим ангідридом та гліцерином відбувається на протязі першої хвилини нагрівання, внаслідок чого кислотне число суміші падає вдвое. При цьому утворюються кислі ефіри, наприклад, за рівнянням:



Кислий ефір, що утворився, при продовженні нагрівання може реагувати далі з утворенням димерного ефіру. При цьому вив'язується вода:



Слід зазначити, що в залежності від взятих співвідношень реагуючих речовин реакція етерифікації може привести й до утворення інших типів кислих ефірів.

Завдяки поліфункціональності реагуючих молекул, за Еллісом, утворюються тримірні сіткоманітні молекули, які, збільшуючись до гіантських розмірів, визначають переход смоли в нетопкий нерозчинний стан.

Але слід зазначити, що на підставі вивчення інфрачервоних спектрів гліцеринофталатів Кінле (4) ставить під сумнів утворення таких гіантських молекул.

Крім реакції етерифікації, що відбувається при взаємодії фталевого ангідриду та гліцерину, за деякими авторами, можливі й інші реакції. Так, Максоров (5) і Коган (6) вказують на можливість взаємодії гідроксильних груп кислих поліефірів. За Шайбером і Зендігом можливе утворення ненасичених сполук. Боцца і Кінле експе-

риментально доводять можливість вторинної ангідридації за рахунок карбоксильних груп кислих поліефірів.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Тетрахлорфталевий ангідрид одержано за методом Залкінда та Белікової (7) з фталевого ангідриду шляхом пропускання хлору в розтоплений фталевий ангідрид. Для хлорування 1 кг ангідриду необхідно було пропустити хлор на протязі 101 години. Після очистки тетрахлорфталевий ангідрид мав температуру топлення 255°. В роботі також застосовувались фталевий ангідрид з температурою топлення 130—131° та гліцерин з 99,8% чистого гліцерину.

Ангідриди зокрема, а також суміш іх (1:1) бралися в реакцію з гліцерином в еквівалентному відношенні. Реакція провадилась при двох температурах — 175° та 190° в масляній бані, яку вмонтовано в сушильну шафу. Коливання температури в бані становило ±0,5°. Через певні проміжки часу відбиралися проби, які пізніше аналізувались.

ФТАЛЕВИЙ АНГІДРИД ТА ГЛІЦЕРИН

Слід зазначити, що з самого початку процесу взаємодії вихідних речовин аж до переходу продукту в нетопкий стан спостерігається відокремлення фталевого ангідриду.

Аналіз зразків смол, які відібрано після різної тривалості нагрівання, показує таке: як видно з таблиці 1-ї, кислотні числа після 0,5 години (190°) та 1 години (175°) зменшилися більш як наполовину.

Таблиця 1

Кислотні числа смол з фталевого, тетрахлорфталевого ангідриду та їх суміші (1:1) з еквівалентною кількістю гліцерину

Привалість нагрівання в годинах	Смола з фталевого ангідриду та гліцерину		Смола з тетрахлорфталевого ангідриду та гліцерину		Смола з суміші ангідридів (1:1) та гліцерину	
	175°	190°	175°	190°	175°	190°
0,5	—	223,4	—	141,8	—	149,2
1	227,8	194,0	138,1	120,0	152,5	129,7
1,5	—	174,8	—	110,2	—	126,8
2	203,4	155,4	129,5	98,4	136,6	107,7
3	186,0	146,8	114,4	86,6	129,6	98,2
4	172,9	—	110,4	—	120,0	—
5	161,1	118,4	106,7	74,1	115,1	87,5
7	138,1	—	79,1	—	80,2	—
10	120,7	—	78,5	—	—	—
15	100,7	—	81,8	—	—	—
20	—	—	81,3	—	—	—

Числа обмилення після деякого підвищення мають тенденцію до зменшення, мабуть, внаслідок втрати ангідриду шляхом сублімації (таблиця 2-а). Виходячи з кислотних чисел та чисел обмилення, вирахували ступінь етерифікації смол. Ці дані вміщено в таблиці 4-й. Також було вираховано константи швидкості реакції за рівнянням бімолекулярної реакції:

$$K = \frac{x}{at(a-x)},$$

де t — час в годинах, a — початкова концентрація реагуючих компонентів, що дорівнює 0,5 г/мол., x — доля г/мол., яка прореагувала з утворенням складного ефіру в другій стадії реакції, що визначено за рівнянням:

$$x = \frac{p-50}{100},$$

де p — ступінь етерифікації.

Наслідки обчислень вміщено в таблиці 3-й. З них видно, що величини констант швидкості реакції поступово зменшуються. Підвищення температури з 175° до 190° збільшує швидкість реакції в 2,4 рази.

Для реакцій досліджуваних ангідридів з гліцерином були вираховані теплоти активації, виходячи з рівняння Арренауса:

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

Замінюючи в цьому рівнянні $\frac{K_1}{K_2} = \frac{t_2}{t_1}$, де t_1 та t_2 —

час в хвилинах, потрібний для досягнення одного й того ж ступеня етерифікації, одержуємо вираз (8):

$$\ln \frac{t_2}{t_1} = \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

Обчислена по цій формулі теплота активації для реакції фталевого ангідриду та гліцерину дорівнює 27500 калор. при ступеня етерифікації, одержуємо вираз (8):
Кінле (8), дорівнює 27800 калорій.

ТЕТРАХЛОРФТАЛЕВИЙ АНГІДРИД ТА ГЛІЦЕРИН

При перших хвилинах нагрівання суміші утворюється каламутна рухлива рідина з значною кількістю твердого компоненту, що не розчинився. Виділення тепла при цьому не спостерігалося. Після 10 хвилин нагрівання в каламутній суміші з'являються пухирці, а у вихідній рурці конденсується вода. Це свідчить про те, що відбуваються реакції I та II типу. При наступному нагріванні при температурі 175° твердий за-

лишок помітно не зменшується. Залишається він і після 28 годин нагрівання. При температурі 190° також спостерігається нерозчинний залишок, але після чотирьох годин нагрівання він зникає. Якщо реакцію проводити при температурі 205° , то суміш стає прозорою після декількох хвилин нагрівання. Якщо смолу, одержану після 20 годин реакції при температурі 175° , нагрівати до більш високої температури, вона темнішає при 280° робиться м'якою, при цьому вив'язуються пухирі, а при 320° рідина закипає. Відповідні величини для смоли з фталевого ангідриду становлять — 320° та 380° . Таким чином, смола з тетрахлорфталевого ангідриду менш стійка щодо нагрівання, ніж смола з фталевого. Смола з тетрахлорфталевого ангідриду негорюча.

Кислотні числа смол після 0,5 години (190°) та 1 години (175°) складають менше половини початкових. Зменшення кислотних чисел смол, які одержано при температурі 175° , після 7 годин нагрівання майже припиняється, не дивлячись на те, що продукт залишається розчинним в розчинниках.

Числа обмілення смол зі збільшенням тривалості нагрівання зменшуються, як це видно з таблиці 2-ої.

Таблиця 2

Числа обмілення смол з фталевого, тетрахлорфталевого ангідриду в та їх суміші (1:1) з еквівалентного кількістю гліцерину.

Тривалість нагрівання в годинах	Смола з фталевого ангідриду та гліцерину		Смола з тетрахлорфталевого ангідриду та гліцерину		Смола з суміші ангідридів (1:1) та гліцерину	
	175°	190°	175°	190°	175°	190°
0,5	—	563,7	—	346,4	—	430,2
1	540,1	578,8	327,6	341,9	417,4	421,1
1,5	—	574,8	—	339,4	—	432,4
2	555,6	534,2	317,6	322,0	407,8	404,6
3	540,7	556,4	288,7	325,1	413,2	399,1
4	529,0	—	299,7	—	409,3	—
5	533,8	536,1	297,0	296,2	400,0	428,8
7	563,4	—	289,5	—	430,8	—
10	583,3	—	337,1	—	—	—
15	580,8	—	314,7	—	—	—
20	—	—	343,3	—	—	—

Зменшуються також величини констант швидкості реакції, які вирахувано за рівнянням бімолекулярної реакції. Швидкість реакції при підвищенні температури з 175° до 190° збільшується в 3,1 рази, тобто більше, ніж у випадку фталевого ангідриду (2,4). Це частково можна пояснити тим, що в реакцію вступає й та частина ангідриду, яка при 175° не розчинялась.

ФТАЛЕВИЙ, ТЕТРАХЛОРФТАЛЕВИЙ АНГІДРИДИ (1:1) ТА ГЛІЦЕРИН

При перших хвилинах нагрівання суміші ангідридів з гліцерином виділення тепла не спостерігалось. Після декількох хвилин нагрівання при температурі 190° суміш являє собою прозору, трохи забарвлена, рухливу рідину, яка на десятій хвилині починає сильно пінитись. Через 0,5 години продукт стає більш в'язким, ніж відповідні продукти, одержані з окремо взятих ангідридів. Прозорою смола одержується і при нагріванні при температурі 175°. Ці факти свідчать про те, що реакція I та II типу відбувається активно. Внаслідок цього смола з суміші ангідридів при температурі 175° переходить в нетопкий стан після 8 годин нагрівання, смола з фталевого — після 18 годин, а з тетрахлорфталевого залишається в топкому стані і після 28 годин нагрівання. Якщо смолу, яка перейшла в нетопкий стан, нагрівати до вищої температури, то вона робиться м'якою при температурі 280° й починає кипіти при 310°. Смола не горюча.

Кислотні числа після 0,5 години (190°) і 1 години (175°) нагрівання падають значно більше, ніж наполовину. Числа обмеження поступово зменшуються. Як видно з таблиці 3-ї, поступово зменшуються й константи швидкості реакції, обчислені за рівнянням бімолекулярної реакції.

Таблиця 3

Константи швидкості реакції фталевого, тетрахлорфталевого ангідридів та їх суміші (1:1) з еквівалентною кількістю гліцерину

Тривалість нагрівання в годинах	Смола з фталевого ангідриду та гліцерину		Смола з тетрахлорфталевого ангідриду та гліцерину		Смола з суміші ангідридів (1:1) та гліцерину	
	175°	190°	175°	190°	175°	190°
0,5	—	1,03	—	0,89	—	1,76
1	0,37	0,97	0,37	0,85	0,74	1,25
1,5	—	0,86	—	0,72	—	0,99
2	0,37	0,72	0,22	0,63	0,49	0,88
3	0,30	0,60	0,18	0,58	0,40	0,69
4	0,27	—	0,18	—	0,35	—
5	0,27	0,50	0,15	0,40	0,29	0,58
10	0,28	—	—	—	—	—
15	0,25	—	0,12	—	—	—
20	—	—	0,11	—	—	—

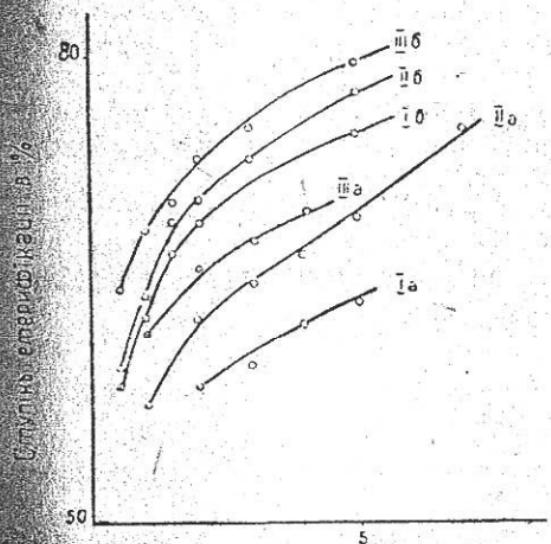
Швидкість реакції при підвищенні температури з 175° до 190° збільшується в 2,2 рази, тобто менше, ніж у випадку фталевого (2,4) та тетрахлорфталевого (3,1) ангідридів. Це говорить про те, що більшу різницю у швидкості реакції слід чекати при нижчій температурі. Як видно з величин констант швидкості реакцій, швидкість реакції суміші ангідридів вища,

ніж ангідридів, взятих зокрема. Так, при температурі 175° суміш ангідридів реагує швидше фталевого в 1,5 рази та тетрахлорфталевого в 2,2 рази; при 190° — в 1,4 та 2 рази. Про більшу швидкість реакції суміші ангідридів також свідчать і величини ступеня етерифікації різних зразків смол, вміщених в таблиці 4-ї та графічно зображених на рис. 1.

Таблиця 4

Ступінь етерифікації в % смол з фталевого, тетрахлорфталевого ангідридів та їх суміші (1:1) з еквівалентною кількістю гліцерину

Тривалість нагрівання в годинах	Смола з фталевого ангідриду та гліцерину		Смола з тетрахлорфталевого ангідриду та гліцерину		Смола з суміші ангідридів (1:1) та гліцерину	
	175°	190°	175°	190°	175°	190°
0,5	—	60,3	—	59,1	—	65,3
1	57,9	66,4	57,9	64,9	63,5	69,2
1,5	—	69,6	—	67,5	—	70,7
2	63,4	70,9	59,2	69,4	66,5	73,4
3	65,6	73,6	60,4	73,4	68,6	75,4
4	67,3	—	63,1	—	70,6	—
5	69,8	77,9	64,1	75,0	71,2	79,6
7	75,5	—	72,7	—	—	—
10	79,3	—	76,7	—	—	—
15	82,7	—	74,0	—	—	—
20	—	—	76,2	—	—	—



Тривалість нагрівання в годинах.

Рис. 1. Ступінь етерифікації смол.

I — тетрахлорфталевий ангідрид;
II — фталевий ангідрид; III — суміш ангідридів (1:1); а — температура 175°;
б — температура 190°.

З них видно, що при температурі 175° і 190° найшвидше реакція відбувається з сумішшю ангідридів, найбільш повільно — з тетрахлорфталевим ангідридом. Фталевий ангідрид займає середнє положення.

Теплота активації реакції суміші ангідридів з гліцерином дорівнює 29600 кал. при ступені етерифікації 70%.

Збільшення швидкості реакції суміші ангідридів з гліцерином порівнюючи з ангідридами, взятыми зокрема, можна пояснити так. Вже при перших хвилинах нагрівання суміші ангідридів

з гліцерином при температурах 175° і 190° утворюється зовсім прозорий продукт в той час, як у випадку тетрахлорфталевого ангідриду ангідрид розчиняється не повністю. Враховуючи, що в перші хвилини реакції відбувається лише утворення кислих ефірів, одержання прозорого розчину можна пояснити розчиняючою здатністю кислого ефіру фталевої кислоти або суміші кислих ефірів фталевої та тетрахлорфталевої кислот. При продовженні нагрівання, не дивлячись на більшу в'язкість продукту з суміші ангідридів, швидкість реакції залишається значно вищою. Це явище можна віднести за рахунок сумісної реакції між кислими ефірами різних кислот. Це питання потребує дальнього вивчення.

ВИСНОВКИ

1. Внаслідок вивчення швидкості етерифікації фталевого, тетрахлорфталевого ангідридів та їх суміші з еквівалентною кількістю гліцерину при температурі 175° і 190° встановлено, що з найменшою швидкістю реагує тетрахлорфталевий ангідрид, з найбільшою — суміш ангідридів. Фталевий ангідрид займає середнє положення.

2. Знайдено, що сумісна етерифікація двох ангідридів викликає значне прискорення реакції порівнюючи з ангідридами, взятими зокрема. Так, при температурі 175° суміш ангідридів реагує швидше, ніж фталевий, в 1,5 рази та в 2,2 рази швидше, ніж тетрахлорфталевий. При 190° відповідно в 1,4 рази та 2 рази.

3. Найбільша різниця в швидкості реакції суміші ангідридів порівнюючи з ангідридами, взятими зокрема, лежить в інтервалі більш низьких температур.

4. Висловлена думка, що значне прискорення реакції суміші ангідридів з гліцерином порівнюючи з ангідридами, взятими зокрема, пояснюється реакцією між кислими ефірами фталевої та тетрахлорфталевої кислот.

ЛІТЕРАТУРА

1. Труды Ленинградского технологического института, выпуск XIV (1947).
2. Коган А. И. Смолы из многоосновных кислот и многоатомных спиртов, ГОНТИ, НКТП, М., стр. 9 (1938).
3. Петров Г. С., Рутовский Б. Н., Лосев И. П. Технология синтетических смол и пластических масс, Госхимиздат, М.—Л., стр. 13 (1946).
4. Kienle R. H. van der Meulen P. A., Petke F. E. C. 1940, I, стр. 1332.

5. Максоров Б. В. Успехи химии, IV, стр. 564 (1935).
 6. Коган А. И. Журн. пр. х., IX, 1070 (1936).
 7. Російські патенти. 46568, 46607.
 8. Коган А. И. Смолы из многоосновных кислот и многоатомных спиртов, 22.
-

А. А. ПОНОМАРЕНКО. О СОВМЕСТНОЙ РЕАКЦИИ ФТАЛЕВОГО И ТЕТРАХЛОРФТАЛЕВОГО АНГИДРИДОВ С ГЛИЦЕРИНОМ

Резюме

Работа посвящена изучению реакции фталевого и тетрахлорфталевого ангидридов в соотношении 1:1 с глицерином.

Изучение совместной реакции двух ангидридов с глицерином представляет собой определенный интерес. Известно, что синтетические высокомолекулярные соединения образуются при помощи двух основных способов — полимеризации и поликонденсации. Установлено, что процесс совместной полимеризации является эффективным методом для получения технически важных полимеров с более ценными свойствами, чем свойства полимеров, полученных из отдельно взятых веществ. Такими сополимерами являются синтетические каучуки: буна—S, бутилкаучук, амелипол и др.

Мной было сделано допущение, что в результате совместной конденсации даже близких по строению веществ можно ожидать изменений в процессе реакции и в качестве полученного при этом продукта.

В результате изучения скорости реакции фталевого, тетрахлорфталевого ангидридов и смеси этих ангидридов в соотношении 1:1 с эквивалентным количеством глицерина при 175° и 190° установлено, что с наименьшей скоростью реагирует тетрахлорфталевый ангидрид, с наибольшей — смесь ангидридов. Фталевый ангидрид занимает среднее положение. Найдено, что совместная конденсация двух ангидридов вызывает значительное ускорение реакции по сравнению с отдельно взятыми ангидридами. Так, при температуре 175° смесь ангидридов реагирует быстрее фталевого в 1,5 раза и тетрахлорфталевого в 2,2 раза. При 190° — соответственно в 1,4 и 2 раза. Найдено, что наибольшая разница в скорости реакции смеси ангидридов и отдельно взятых ангидридов лежит в области более низких температур.

На основании полученных данных высказано мнение, что такое ускорение реакции вызывается более активным взаимодействием кислых эфиров фталевой и тетрахлорфталевой кислот, которые образовались в первой стадии реакции, по сравнению с отдельно взятыми кислыми эфирами. Такая реакция может привести к образованию сложных молекул с чередующимися молекулами исходных кислых эфиров.

Кафедра органической химии.

Работа поступила 15. IV. 1947 г.
