

POROVNANIE BEZROZPÚŠŤADLOVÉHO A ROZPÚŠŤADLOVÉHO SPÔSOBU PRÍPRAVY POLYESTEROVÝCH ŽIVÍC

OTAKAR MLEJNEK

Výskumný ústav káblov a izolantov v Bratislave

Úvod

Polyesterové živice sa v prevažnej miere vyrábajú kondenzáciou viac-funkčných kyselín a alkoholov. Spôsob ich prípravy však možno v zásade rozdeliť na dve odlišné skupiny: na starší spôsob bezrozpúšťadlový, pri ktorom reagujú základné zložky bez pridania ďalších súčastí, a na novší spôsob rozpúšťadlový, pri ktorom sa kondenzácia robí za prítomnosti inertného rozpúšťadla, azeotropicky odstraňujúceho kondenzačnú vodu z reakčného prostredia.

Hoci sa dnes obidva tieto spôsoby syntézy polyesterov používajú v priemyslovom meradle, nebolo dosiaľ uverejnené systematické štúdium, ktoré by na podklade exaktných výsledkov podalo zhodnotenie obidvoch procesov. Názory na výhody či nevýhody toho ktorého spôsobu sa väčšinou zakladajú na subjektívnych pozorovaniach, pričom sa náhľady autorov značne rozchádzajú. Napríklad Bourry [1] označuje rozpúšťadlový spôsob ako „un procédé élégant“ a prisudzuje mu rad výhod, ktoré robia proces ekonomickejší. Patrí sem odstraňovanie vody z reakčného prostredia a tým zníženie reakčnej teploty, čím sa získavajú svetlejšie produkty; zníženie viskozity reakčného prostredia, ktoré dovoľuje lepší pohyb a styk reagujúcich molekúl; konečný produkt zostáva v roztoku, v dôsledku čoho pri výrobe lakov odpadá jeden z výrobných stupňov — rozpúšťanie živice.

Lum a Carlston [2] porovnávajú rozpúšťadlovú a bezrozpúšťadlovú kondenzáciu rozličných izomérov kyseliny ftalovej s glyceridmi sójového oleja. V prípade použitia rozpúšťadla pozorovali značné urýchlenie kondenzácie a zníženie strát ftalového anhydridu. Svoje experimentálne výsledky však autori neuviedli, pretože v tomto prípade považovali sledovanie reakčnej rýchlosti za nereprodukovateľné pre obťažnú kontrolu refluxnej rýchlosti. Hlavnú príčinu urýchlenia reakcie za použitia azeotropického rozpúšťadla videli autori v odstraňovaní vody z reakčného prostredia.

Vplyv rozpúšťadla na rýchlosť kondenzácie ftalového anhydridu s glycerínom a propylénglykolom sledovali aj Wekua a Klausch [3].

Podľa týchto autorov urýchlenie reakcie prítomnosťou nitrotoluénu nastáva. Treba však brať do úvahy, že pre vysoký bod varu použitého rozpúšťadla (230 °C) bolo nevyhnutné použiť roztoky pomerne veľmi zriedené (asi 50 %), čo značne ovplyvňuje rýchlosť reakcie.

Omnoho podrobnejšie než pri polykondenzačných reakciách bola študovaná otázka vplyvu rozpúšťadla na jednoduchých chemických reakciách. Posudzu-

júc vplyv rozpúšťadla zo všeobecného hľadiska, Luckij [4] usudzuje, že na konštantu reakčnej rýchlosti vplyvajú chemické, ako aj fyzikálne vlastnosti rozpúšťadla. Patrí sem dipólový moment, polarizovateľnosť, tvar a rozmery molekúl, medzimolekulové príťažlivé sily a pod. Rozsiahly experimentálny materiál, ktorý uvádza Luckij [5], ukazuje podstatný vplyv dielektrickej konštanty rozpúšťadla na reakčnú rýchlosť, pričom tento vplyv môže byť pozitívny alebo negatívny; to značí, že zvýšenie dielektrickej konštanty rozpúšťadla môže mať za následok zvýšenie alebo aj zníženie rýchlostnej konštanty.

Na podklade uvedených experimentálnych výsledkov pokúsil sa Luckij [4] odvodiť hypotézu o účinku rozpúšťadla na reakčnú rýchlosť. Podľa jeho domnienky reakcia v rozpúšťadle môže nastať buď medzi samými molekulami reagujúcich látok, alebo medzi ich komplexmi s rozpúšťadlom. V prvom prípade sa reakcia v rozpúšťadle spomaľuje, kým v druhom prípade sa zrýchľuje, keďže vzrastá pravdepodobnosť zrážok medzi molekulami. Hydroxylové skupiny alkoholických rozpúšťadiel sú obzvlášť schopné tvoriť tepelne stále komplexy na úkor vodíkových mostíkov, a preto vykazujú abnormálne zvýšenie reakčnej rýchlosti.

Pre reakciu dvoch dipólových molekúl v rozpúšťadle odvodil Amis [6, 7] vzťah medzi reakčnou rýchlosťou a dielektrickou konštantou reakčného prostredia:

$$\ln k'_{D=D} = \ln k'_{D=\infty} - \frac{2\mu_1 \cdot \mu_2}{D \cdot k \cdot T \cdot r^3},$$

kde D = dielektrická konštantá reakčného prostredia,

k = Boltzmannova plynová konštantá,

T = absolútna teplota,

μ_1, μ_2 = dipólové momenty reagujúcich molekúl,

r = vzdialenosť molekúl.

Z uvedenej rovnice vyplýva, že ak sa reakciou tvorí polárny produkt, rýchlosť reakcie stúpa so stúpajúcou dielektrickou konštantou rozpúšťadla.

Na porovnanie rozpúšťadlového a bezrozpúšťadlového spôsobu prípravy polyesterových živíc je potrebná predovšetkým znalosť reakčných rýchlostí. Pre objektívne zhodnotenie treba preto mať k dispozícii exaktné hodnoty, akými sú rýchlostné konštanty. Preto základom tejto práce sa stalo kinetické štúdium polykondenzačných reakcií bez použitia a za použitia rozpúšťadla.

Experimentálna časť

Špecifikácia surovín

Glycerín: chemicky čistý, redestilovaný; obsah glycerínu stanovený jodistanovou metódou bol 96,01 %, obsah hydroxylových skupín 53,36 %, obsah vody 0,78 %, špeciálna váha D_{40}^{20} 1,260, index lomu n_D^{20} 1,473.

Ftalový anhydrid: chemicky čistý; obsah ftalového anhydridu 99,4 %, obsah voľnej kyseliny ftalovej 0,3 %.

Maleínový anhydrid: technický; obsah maleínového anhydridu 98,6 %, obsah voľnej kyseliny 0,8 %.

Kyselina adipová: technická; obsah kyseliny adipovej 99,4 %. Bod topenia 151 °C.

Rozpúšťadlá: Všetky použité rozpúšťadlá boli chemicky čisté, čerstvo predestilované.

Použité zariadenie

Ako reakčná nádoba slúžila 250 ml varná banka s tromi zabrúsenými hrdlami. Banka sa vyhrievala pomocou elektrického hniezda riadeného regulačným transformátorom. Na zaistenie inertnej atmosféry premiešavala obsah banky prúdom kyslíčnika uhličitého, a to v konštantnom množstve 40 cm³/min.

V prípade bezrozpušťadlovej kondenzácie bola banka opatrená 20 cm dlhým vzdušným spätným chladičom, v prípade rozpúšťadloveho spôsobu Dean—Starckovým azeotropickým nástavcom s celkovým obsahom 35 ml.

Postup

Rýchlosť kondenzácie sa sledovala pri reakciách glycerínu s kyselinou adipovou, ftalovým a maleínovým anhydridom, bez prítomnosti a za prítomnosti xylénu ako azeotropického rozpúšťadla. Vo všetkých prípadoch sa použili ekvivalentné pomery základných komponentov.

Postup kondenzácie bol tento: Do varnej banky sa odvážilo potrebné množstvo príslušnej kyseliny (tak, aby váha celej reagujúcej zmesi bola 100 g). V prípade rozpúšťadloveho spôsobu sa pridalo aj rozpúšťadlo a pripojil sa azeotropický nástavec naplnený tým istým rozpúšťadlom. Kyselina sa vyhriala na potrebnú teplotu, načo sa pridal glycerín predhriaty na tú istú teplotu. Od tohto okamihu sa počítal začiatok reakcie. Vo vhodných časových intervaloch sa z reakčného prostredia odoberali vzorky a podrobili chemickej analýze, aby sa metódou E. Školmana a J. A. Popovovej [8] zistil obsah nezreagovaných kyselín, ako aj voľných karboxylových skupín.

Rýchlostné konštanty sa zo získaných analytických výsledkov vyhodnotili spôsobom Školman—Zeidlerovým [9, 10].

Výsledky a diskusia

Porovnanie rýchlostných konštánt

Kondenzácia glycerínu s kyselinou adipovou, s ftalovým a maleínovým anhydridom sa robila pri teplotách 170 °C, 180 °C a 190 °C. Vyhodnotením analytických výsledkov sa získali rýchlostné konštanty pre dve odlišné fázy reakcie: k_1 pre prvú fázu, keď reagujú spolu voľné monoméry za vzniku neúplných esterov, k_2 pre druhú fázu, keď kondenzujú spolu neúplné estery, ktoré vznikli v prvej fáze.

Vyčíslené hodnoty rýchlostných konštánt sú uvedené v tab. 1, z ktorej možno vyčítať nasledovné:

Tabuľka 1

Porovnanie rýchlostných konštánt bez rozpúšťadla i s rozpúšťadlom

	T	$k \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ min.}^{-1}$			
		k_1	k_2	k_1'	k_2'
Kyselina adipová	170	9,70	4,89	11,0	8,20
	180	13,0	6,23	14,8	11,0
	190	16,8	8,10	19,5	14,5
Ftalový anhydrid	170	510	2,72	240	3,60
	180	846	4,85	366	6,51
	190	1338	8,20	552	11,0
Maleínový anhydrid	170	1032	9,70	684	8,90
	180	1590	14,5	1086	13,1
	190	2460	22,0	1716	19,6

1. Potvrzuje sa známy fakt, že reakcia anhydridových skupín je nepomerne rýchlejšia než reakcia voľných karboxylových skupín [11]. Svedčí o tom až stonásobne vyššia hodnota k_1 v porovnaní s k_2 v prípade reakcie ftalového a maleínového anhydridu. Naproti tomu pri kyseline adipovej je reakcia voľnej kyseliny len omálo väčšia ako vzájomná kondenzácia jej neúplných esterov.

Z jednotlivých dvojsýtnych kyselín najrýchlejšie reaguje maleínový anhydrid (dvakrát až trikrát rýchlejšie ako ftalový), a to v prvej, ako aj v druhej fáze reakcie. Pozoruhodný je i nižší teplotný koeficient reakcie kyseliny adipovej; značí to, že zvýšením teploty sa reakcia kyseliny adipovej urýchli pozvoľnejšie než v prípade ftalového a maleínového anhydridu. Takto napr. pri 170 °C je rýchlosť kondenzácie kyslých esterov kyseliny adipovej (k_2) takmer dvakrát rýchlejšia než reakcia esterov ftalového anhydridu, kým pri 190 °C sa rýchlosti obidvoch vyrovnajú.

2. Tab. 1 nám dovoľuje porovnať vplyv rozpúšťadla na rýchlosť polykondenzácie. Pre tento účel treba porovnať rýchlostné konštanty uvedené na ľavej a pravej strane tabuľky (k a k'). Na lepšie ozrejenie rozdielov v rýchlostiach za použitia a bez použitia rozpúšťadla sú v tab. 2 vyčíslené pomery príslušných

Tabuľka 2

Pomer rýchlostných konštánt pri rozpúšťadlovom a bezrozpúšťadlovom spôsobe prípravy polyesterov

T	Kyselina adipová		Ftalový anhydrid		Maleínový anhydrid	
	k'_1/k_1	k'_2/k_2	k'_1/k_1	k'_2/k_2	k'_1/k_1	k'_2/k_2
170	1,13	1,67	0,47	1,32	0,66	0,91
190	1,16	1,79	0,41	1,35	0,69	0,89

rýchlostných konštánt. Vidieť, že prítomnosť rozpúšťadla spomaľuje prvú — exotermickú fázu reakcie — kondenzáciu anhydridových skupín, pravdepodobne odvodom reakčného tepla a jeho spotrebou na vyparovanie rozpúšťadla. Preto toto štádium charakterizuje aj búrlivý var rozpúšťadla, nie však stúpnutie teploty ako v prípade bezrozpúšťadlovom.

V prípade kyseliny adipovej neobsahujúcej reaktívnu anhydridovú skupinu je kondenzácia v rozpúšťadle v prvej fáze reakcie len omálo zvýšená.

V druhom štádiu reakcie, t. j. pri kondenzácii kyslých esterov prítomnosť rozpúšťadla značne urýchľuje reakciu v prípade kyseliny adipovej (až 1,7 krát), menej v prípade ftalového anhydridu (1,3 krát). V prípade maleínového anhydridu má rozpúšťadlo dokonca brzdiaci vplyv, málo spomaľujúc reakciu.

Ekonomické zhodnotenie

Pre posúdenie ekonomicnosti obidvoch procesov prípravy polyesterových živíc nestačí iba porovnať ich rýchlostné konštanty. Treba vziať do úvahy aj okolnosť, že pri rozpúšťadlovom spôsobe v priebehu celej prípravy rozpúšťadlo cirkuluje, t. j. je uvádzané do plynného stavu a potom opäť kondenzované. Pri tomto sa však spotrebuje značné kvantum tepelnej energie vo forme výparného tepla rozpúšťadla.

V našom prípade, keď refluxná rýchlosť na 100 g reagujúcej zmesi bola asi 6 ml rozpúšťadla za jednu minútu s prihliadnutím na špecifické výparné teplo xylénu (asi 82 cal/g), spotreba energie na cirkuláciu rozpúšťadla bola až 10—20 percent z celkovej spotrebovanej energie.

V tab. 3 je uvedená spotreba elektrickej energie v kWh pre syntézu polyesterových živíc bezrozpúšťadlovým a rozpúšťadlovým spôsobom, ak sa reakcia viedla do 90 % konverzie príslušných kyselín. Je zrejmé, že po stránke ekonomickej rozpúšťadlový spôsob je odôvodnený predovšetkým v prípade adipovej kyseliny a ftalového anhydridu. Úspora energie v prípade maleínového anhydridu nastáva však pri bezrozpúšťadlovom spôsobe.

Tabuľka 3

Energia v kWh potrebná pre 90 % konverziu

T	Kyselina adipová		Ftalový anhydrid		Maleínový anhydrid	
	bez rozpúšťadla	s rozpúšťadlom	bez rozpúšťadla	s rozpúšťadlom	bez rozpúšťadla	s rozpúšťadlom
170	1,00	0,82	1,56	1,31	0,47	0,61
190	0,83	0,56	0,59	0,51	0,24	0,35

Pri vyšších teplotách spotreba elektrickej energie pre ten istý stupeň konverzie je nižšia. Možno to ľahko vysvetliť spotrebou energie na straty tepla.

Tieto straty majú v celkovej tepelnej bilancii vážnu úlohu. Pre použitý typ zariadenia sú však špecifické. Pri vyšších teplotách, keď sa reakcia urýchľuje, straty tepla sa vždy relatívne znižujú v dôsledku kratšieho trvania reakcie.

Vplyv refluxnej rýchlosti na rýchlosť kondenzácie

Pri všetkých dosiaľ opísaných pokusoch bola intenzita ohrievania tak regulovaná, aby refluxná rýchlosť bola 2 kvapky za jednu sekundu, čo odpovedá asi 6 ml rozpúšťadla za jednu minútu. V záujme vyšetrenia vplyvu refluxnej rýchlosti na rýchlosť kondenzácie sme zdvojnásobili pri 170 °C v osobitnom pokuse refluxnú rýchlosť pri kondenzácii kyseliny adipovej s glycerínom, takže bola 12 ml za jednu minútu. Rýchlostné konštanty pri oboch refluxných rýchlostiach zachycuje tab. 4. Z uvedených hodnôt vyplýva, že dvojnásobné zvýšenie refluxnej rýchlosti nemalo nijaký vplyv na reakčnú rýchlosť.

V nasledujúcich pokusoch sme preto postupovali opačným smerom: refluxnú rýchlosť sme znižovali. Považovali sme totiž za dôležité zistiť, po akú hranicu môžeme ísť so znižovaním refluxnej rýchlosti bez toho, že by to malo vplyv na reakčnú rýchlosť. Výsledky sú v tab. 4. Je zrejmé, že ani zníženie

Tabuľka 4

Vplyv refluxnej rýchlosti na rýchlosť kondenzácie

Podmienky	č.	$k \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ min.}^{-1}$	
		k_1	k_2
6 ml/min.	1	11,0	8,2
12 ml/min.	2	10,6	8,5
1,5 ml/min.	3	11,0	8,6
0	4	8,1	6,1
modif. nástavec	5	110,0	8,2

refluxu na 1,5 ml za jednu minútu nevedlo k zníženiu reakčnej rýchlosti. Iba v tom prípade, keď sa intenzita ohrievania znížila natoľko, že už rozpúšťadlo prakticky prestalo refluxovať a skondenzovalo prv, než prišlo do azeotropického nástavca, nastalo zníženie reakčnej rýchlosti. V tomto prípade sa intenzita ohrievania rovnala intenzite použitej pri tých istých podmienkach v bezrozpúšťadlovom spôsobe, takže sa nedodal dostatok energie na cirkuláciu rozpúšťadla; kondenzačná voda sa z hlavnej časti neoddelila, ale zostala v reakčnom prostredí. Spomalenie reakcie je tu síce významné, predsa však je reakčná rýchlosť oniečo vyššia než v prípade bezrozpúšťadlovom.

Bolo podozrenie, že urýchlenie reakcie zvýšením refluxnej rýchlosti nastáva z dôvodov vracania reakčnej vody do reakčnej nádoby. Vo všetkých týchto pokusoch sa totiž použil Dean—Starckov azeotropický nástavec, pri ktorom kondenzujúce rozpúšťadlo spolu s vodou dopadá na hladinu skondenzovanej tekutiny v postrannom ramene nástavca. Nadbytok tekutiny prepadá späť do reakčnej nádoby, takže je tu možnosť vracania aj vydestilovanej vody. Aby sme tomuto zamedzili, vložili sme do nástavca lievik siahajúci až na dno, takže skondenzovaná tekutina klesala na dno tekutinového stĺpca a nebezpečenstvo vracania vody do banky odpadlo. Ako ukazujú výsledky v tab. 4, ani v tomto prípade urýchlenie reakcie nenastalo.

Z týchto pozorovaných výsledkov vyplýva, že rozpúšťadlo nespôsobuje urýchlenie reakcie len v dôsledku vzdalovania vody z reakčného prostredia, ako sa to dosiaľ myslelo, ale že v prítomnosti rozpúšťadla je mechanizmus kondenzácie komplikovanejší. Svedčí o tom aj vyššia aktivačná energia pri kondenzácii v rozpúšťadle v prípade reakcie kyseliny adipovej a ftalového anhydridu s glycerínom. Naproti tomu v prípade maleínového anhydridu, kde prítomnosť rozpúšťadla reakciu neurýchľuje, je aktivačná energia v rozpúšťadle nižšia (tab. 5).

Tabuľka 5

Aktivačné energie pri bezrozpúšťadlovom a rozpúšťadlovom spôsobe prípravy polyesterov

	cal/mól			
	bez rozpúšťadla		s rozpúšťadlom	
	I	II	I	II
Kyselina adipová	11 072	10 155	11 969	11 671
Ftalový anhydrid	19 730	22 090	16 700	22 544
Maleínový anhydrid	17 734	16 703	18 544	16 171

Súčasne však z uvedeného experimentálneho materiálu vyplýva, že zvyšovanie refluxnej rýchlosti nad určitú minimálnu hodnotu je neodôvodnené. Správnym nastavením refluxnej rýchlosti majú teda technológovia možnosť ešte viac zhospodárniť rozpúšťadlový spôsob prípravy polyesterov.

Vplyv druhu rozpúšťadla na rýchlosť kondenzácie

Ďalšími pokusmi sa mal zistiť vplyv druhu použitého rozpúšťadla na rýchlosť kondenzácie. Na tento účel sa kondenzovala kyselina adipová s glycerínom pri 170 °C v rozličných typoch rozpúšťadiel, ako v tetrachlórmetáne, furfurole,

tetrachlórétáne, pentachlórétáne a brómbenzéne. Všetky ostatné reakčné podmienky boli identické ako v predchádzajúcom prípade.

Reakcia vo furfurole a tetrachlórétáne sa nedala uskutočniť. Výsledky s ostatnými rozpúšťadlami sú v tab. 6. Hodnoty rýchlostných konštánt pre obidve fázy sú tu dané do vzťahu s dielektrickými konštantami rozpúšťadiel, ako aj s ich bodmi varu.

Tabuľka 6

Vplyv druhu rozpúšťadla na rýchlosť kondenzácie

Rozpúšťadlo	B. v.	d. k.	k_1	k_2
xylén	139	2,36	11,0	8,2
pentachlórétán	162	3,04	9,8	6,6
brómbenzén	156	5,28	8,6	7,2
tetrachlórétán	146	8,00	10,6	8,7

Na prvý pohľad je zrejmé, že vplyv dielektrickej konštanty na rýchlosť reakcie je nepravidelný. Skôr tu možno nájsť závislosť medzi bodom varu príslušného rozpúšťadla. Čím má totiž rozpúšťadlo vyšší bod varu, tým je reakcia pomalšia. Je potrebné však brať do úvahy aj okolnosť, že so stúpajúcim bodom varu rozpúšťadla bolo nevyhnutné používať jeho vyšší obsah, t. j. zriedenejšie roztoky, aby sa teplota mohla udržať na konštantných 170 °C.

Treba preto predpokladať, že sa tu uplatňuje súčasne viac vplyvov naraz, a to dielektrická konštantna rozpúšťadla, ľahkosť odstraňovania vody z reakčného prostredia, ako aj koncentrácia rozpúšťadla. Keďže sú tieto vplyvy protichodné, nedosiahla sa nijaká jednoznačná závislosť.

Kondenzácia masných alkydov

V prípade syntézy alkydových živíc, t. j. polyesterov modifikovaných masnými kyselinami sú pomery oveľa komplikovanejšie než v prípade samých polyesterov. Ak sa totiž pri tejto syntéze postupuje monoglyceridovým spôsobom, t. j. najprv sa alkoholózou rastlinných olejov pripraví neúplné estery glycerínu a masných kyselín a len tieto produkty sa podrobia kondenzácii viacsýtnymi kyselinami, zloženie reakčnej zmesi je veľmi komplikované.

Bežne upravený, t. j. glycerolýze podrobený rastlinný olej obsahuje asi 10 % voľného glycerínu, 50—55 % monoglyceridov, 30—35 % diglyceridov a 2—10 percent triglyceridov. V tejto zmesi tvoria sekundárne hydroxylové skupiny takmer 50 %. Zistilo sa však, že kondenzácia sekundárnych hydroxylov prebieha asi o polovicu pomalšie než primárnych a že voľný glycerín reaguje asi

dvakrát rýchlejšie než monoglyceridy [12]. Takto v prípade alkydových živíc je nevyhnutné očakávať podstatne pomalší priebeh kondenzácie než v prípade samých polyesterov. Preto sa dá očakávať, že pri tomto odlišnom mechanizme kondenzácie bude mať prítomnosť rozpúšťadla odlišný vplyv.

V prípade alkydových živíc nebolo možné pre komplikovanosť daného systému použiť exaktné matematické riešenie. Pri porovnaní rozpúšťadlového a bezrozpúšťadlového spôsobu ich prípravy museli sme sa uspokojiť iba s relatívnymi hodnotami, akými je čas potrebný na prebehnutie reakcie do takého stupňa, že sa dosiahne 90 % konverzie príslušnej kyseliny. Výsledky pre kondenzáciu upraveného ľanového oleja s ftalovým anhydridom a s kyselinou adipovou pri 180 °C udáva tab. 7. Pre porovnanie s predchádzajúcimi výsledkami sú tu uvedené príslušné časy aj pre kondenzáciu samého glycerínu.

Z tab. 7 je zrejmé:

1. Kondenzácia upraveného oleja či už s ftalovým anhydridom alebo s kyselinou adipovou prebieha niekoľkonásobne pomalšie ako kondenzácia glycerínu.

2. Použitie xylénu ako azeotropického rozpúšťadla urýchli rýchlosť kondenzácie upraveného oleja v prípade obidvoch kyselín. Toto zväčšenie reakčnej rýchlosti je pomerne väčšie ako v prípade kondenzácie samého glycerínu. Je preto v prípade prípravy alkydových živíc použitie rozpúšťadla veľmi účelné, pretože tu úspora času a energie je obzvlášť nápadná.

Tabuľka 7

Pomer rýchlosti kondenzácie upraveného oleja s dvojsýtnymi kyselinami pri rozpúšťadlovom a bezrozpúšťadlovom spôsobe

	Alkohol	Hod.		Pomer
		bez rozpúšťadla	s rozpúšťadlom	
Ftalový anhydrid	glycerín	4,1	3,2	1,29
	upravený olej	11,8	7,5	1,58
Kyselina adipová	glycerín	4,0	2,4	1,66
	upravený olej	13,5	7,2	1,88

Reprodukovateľnosť prípravy

Za účelom zistenia reprodukovateľnosti toho ktorého spôsobu kondenzácie viacsýtnych alkoholov a kyselín kondenzoval sa ftalový anhydrid s glycerínom v ekvivalentných pomeroch pri 180 °C, a to bez prítomnosti rozpúšťadla, ako aj za použitia xylénu. Kondenzácia sa pre každý prípad robila v troch súbežných vzorkách. Všetky podmienky kondenzácie, včítane dĺžky ohrievania, boli konštantné.

Takto pripravené polyestery sa podrobili chemickej analýze za účelom zistenia obsahu voľných hydroxylových a karboxylových skupín, ako i nezreagovaného anhydridu; ebullioskopicky sa merali aj ich molekulové váhy v acetóne.

Každý z takto získaných trojčlenných súborov analytických výsledkov — osobitne pre každý spôsob prípravy — bol zhodnotený pomocou štatistickej matematiky. Odchýlky v hodnotách jednotlivých várok pripravených tým istým spôsobom sú vyjadrené ako pravdepodobné relatívne chyby v percentách. Výsledky udáva tab. 8.

Tabuľka 8

Reprodukovateľnosť syntézy glycerol-ftalového polyesteru
vyjadrená ako pravdepodobná relatívna chyba v percentách

	COOH	OH	PA	<i>M</i>
bez rozpúšťadla	9,09	8,77	60,84	17,27
s rozpúšťadlom	4,64	2,44	48,35	11,01

Všetky hodnoty v tejto tabuľke hovoria v prospech rozpúšťadlového spôsobu prípravy polyesterov. Nižšie hodnoty pravdepodobnej relatívnej chyby svedčia o lepšej reprodukovateľnosti tohto spôsobu prípravy.

Záver

Uvedené experimentálne práce vyhodnotené objektívnymi veličinami (rýchlosťou kondenzácie, ekonomickým zhodnotením, reprodukovateľnosťou) hovoria o výhodách rozpúšťadlového spôsobu syntézy polyesterov. Treba pripojiť ešte niektoré, viac-menej subjektívne pozorovania.

Rozpúšťadlový spôsob sa javí lepšie zvládnuteľný než bezrozpúšťadlový; je to predovšetkým nápadné pri udržiavaní požadovanej reakčnej teploty na konštantnej hodnote. Pri rozpúšťadlovom spôsobe je táto teplota daná koncentráciou rozpúšťadla a nezávisí od intenzity ohrievania. Zmenou intenzity ohrievania sa mení iba refluxná rýchlosť a nie teplota zmesi ako v prípade bezrozpúšťadlovom. Pri rozpúšťadlovom spôsobe je teda lepšia regulácia teploty.

Výhodný je pri rozpúšťadlovom spôsobe aj odvod reakčného tepla v prvom — exotermickom štádiu reakcie anhydridov. Zamedzuje sa tým prípadnému prehriatiu reakčnej zmesi, čím sa zabráni nežiadúcim vedľajším reakciám, predovšetkým éterifikačným, ktoré vedú k degradácii hydroxylových skupín a k zvýšeniu funkčnosti alcoholickej zložky. Je to dôležité predovšetkým pri

príprave mastných alkydov, kde J. Mleziva a spolupracovníci [13] zistili významný rozsah týchto vedľajších reakcií, ktoré však boli v prípade rozpúšťadlového spôsobu bezvýznamné [12].

Ďalšou výhodou rozpúšťadlového spôsobu je zamedzenie strát anhydridov ich vysublimovaním z reakčného prostredia.

Nevýhodou rozpúšťadlového spôsobu v prípadoch, kde sa vyžaduje samotné rozpúšťadlo neobsahujúce polyestery, je nevyhnutnosť odstraňovať tieto rozpúšťadlá destiláciou. Tento proces nerobí však nijaké ťažkosti, ak uvážime, že množstvo rozpúšťadla potrebné na reakciu je pomerne malé. V prípade xylénu pri kondenzácii čistých polyesterov pohybuje sa v rozmedzí 5—12 % podľa požadovanej teploty; v prípade mastných alkydov je toto množstvo asi dvojnásobné.

Pri voľbe vyhovujúceho rozpúšťadla treba popri jeho vhodnom bode varu, ako aj bode varu azeotropickej zmesi s vodou dbať, aby rozpúšťadlo netvorilo azeotropicky vriacu zmes i s niektorou základnou zložkou. Viedlo by to k významným stratám tohto komponentu z reakčného prostredia. Preto nemožno napr. použiť pre glycerínové polyestery nitrované homológy benzénu alebo pre glykolové polyestery samy homológy benzénu, teda ani xylén.

K nevýhodám rozpúšťadlového spôsobu treba pripočítať aj zvýšené nebezpečenstvo požiaru v prípade použitia horľavých rozpúšťadiel, ako aj ich toxičnosť.

Pri voľbe toho ktorého spôsobu prípravy polyesterov a alkydov je teda potrebné s prihliadnutím na špecifické podmienky vziať do úvahy celý rad spomenutých faktorov; predsa však možno rozpúšťadlový spôsob odporúčať predovšetkým v prípade syntézy mastných alkydov.

Ďakujem inž. L. Chaternuchovi za podnetný námet k tejto téme, ako aj svojej spolupracovníčke H. Sečkářovej za pomoc pri experimentálnej práci a za svedomitú vykonanie chemických analýz.

Súhrn

Na podklade kinetického štúdia sa porovnáva bezrozpúšťadlový a rozpúšťadlový spôsob syntézy polyesterových a mastnými kyselinami modifikovaných alkydových živíc. Sleduje sa vplyv refluxnej rýchlosti a druhu použitého rozpúšťadla na rýchlosť kondenzácie. Uvádza sa ekonomické zhodnotenie a reprodukovateľnosť obidvoch spôsobov syntézy.

СРАВНЕНИЕ МЕТОДОВ СИНТЕЗА ПОЛИЭФИРНЫХ СМОЛ С ПРИМЕНЕНИЕМ РАСТВОРИТЕЛЯ И БЕЗ НЕГО

ОТАКАР МЛЕЙНЕК

Научно-исследовательский институт кабелей и изоляционных материалов
в Братиславе

Выводы

На основании кинетического изучения сравниваются два метода синтеза полиэфирных смол и алкидных смол модифицированных жирными кислотами с применением и без применения растворителей. Исследуется влияние скорости перегонки и типа применяемого растворителя на скорость конденсации. Приводится экономическое обсуждение и воспроизводимость обоих методов синтеза.

Поступило в редакцию 6. 8. 1956 г.

VERGLEICH DES LÖSUNGSMITTELFREIEN UND DES LÖSUNGSMITTEL-VERFAHRENS DER SYNTHESE VON POLYESTERHARZEN

ОТАКАР МЛЕЙНЕК

Forschungsinstitut für Kabel und Isolierstoffe in Bratislava

Zusammenfassung

Auf der Grundlage des kinetischen Studiums wird in der vorliegenden Arbeit das lösungsmittelfreie mit dem Lösungsmittel-Verfahren der Synthese von Polyester-Alkydharzen, die durch Fettsäuren modifiziert wurden, verglichen. Es wurde der Einfluss der Refluxgeschwindigkeit und der Art des verwendeten Lösungsmittels auf die Kondensationsgeschwindigkeit beobachtet. Zum Schluss wird eine ökonomische Bewertung und die Reproduzierbarkeit beider Verfahren der Synthese angeführt.

In die Redaktion eingelangt den 6. 8. 1956

LITERATŮRA

1. Bourry J., *Résines alkydes-polyesters*, Paris 1952, 93. — 2. Lum F. G., Carlston E. F., *Ind. Eng. Chem.* **44**, 7, 1595 (1952). — 3. Wekua K., Klausch W., *Farbe Lack* **59**, 4, 138 (1953). — 4. Luckij A., *Ž. fiz. Chim.* **24**, 786 (1950); **25**, 1397 (1951). — 5. Luckij A. E., *Sborník statej po obščeji chemii II*, AN SSSR, Moskva 1953. — 6. Amis E. S., *J. chem. Educ.* **30**, 351 (1953). — 7. Amis E. S., *Anal. Chem.* **27**, 11, 1672 (1955). — 8. Školman E., Popova I. A., *Ž. prikl. Chim.* **12**, 2, 135 (1949). — 9. Školman E. E., Zeidler J. J., *Ž. prikl. Chim.* **23**, 1, 81 (1950); **26**, 7, 736 (1953). — 10. Zeidler J. J., Školman E. E., *Ž. prikl. Chim.* **26**, 4, 410 (1953); **8**, 840 (1953). — 11. Siegel F. E., Moran K. M., *J. am. chem. Soc.* **69**, 6, 1457 (1947). — 12. Reichová G., Mlejnek O., Veisová E., Štímel J., *Zpráva VŮKI/214—1955*. — 13. Mleziva J., Hanzlík V. a. i., *Chem. Prům.* **4** (29), 12, 442 (1954).

Došlo do redakcie 6. 8. 1956