

УДК 678.01 : 54+678.674

**ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОСТИ ДИОЛОВ НА ГИДРОЛИТИЧЕСКУЮ
УСТОЙЧИВОСТЬ ПОЛИЭФИРОВ ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ**

В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, А. А. Федоров

Ранее сообщалось [1], что ацилированием диолов хлорангидридом щавелевой кислоты в растворе в присутствии пиридина в качестве акцептора хлористого водорода были получены линейные полиэфиры щавелевой кислоты, обладающие высокими температурами плавления, растворимостью в доступных растворителях, способностью к пленкообразованию. Однако для оценки возможности практического применения полученных полиэфиров целесообразно было изучить их химические свойства и в первую очередь устойчивость к действию гидролизующих агентов. Дело в том, что подиэфиры щавелевой кислоты относят как правило к числу наиболее легко гидролизующихся полиэфиров [2]; предполагается, что это обусловлено большой силой щавелевой кислоты [3].

Для низкомолекулярных сложных эфиров действительно установлено, что гидролитическая стойкость их уменьшается с увеличением силы кислоты, образующей эфир [4]. Вместе с тем химические свойства сложноэфирной связи зависят также и от свойств гидроксилсодержащей составляющей [4]. В связи с этим интересно было изучить изменение свойств полученных полиэфиров в зависимости от природы используемого диола с целью выяснения возможности получения полиэфиров щавелевой кислоты, наиболее устойчивых к гидролизу. В данной работе рассмотрено влияние кислотности диолов на гидролитическую стойкость различных полиэфиров щавелевой кислоты.

Методика проведения гидролиза

Принимая во внимание легкую гидролизуемость полиэфиров щавелевой кислоты (характеристическая вязкость ранее описанного, например, полиэфира с дифенилолпропаном [1] уменьшается при обработке его кипящей водой в течение 1 часа с 0,48 до 0,10), гидролиз всех полиэфиров проводили гетерогенно в водной среде без добавки щелочей или кислот. Предполагалось, что таким образом удастся максимально растянуть процесс гидролиза и проследить за ним, а также избежать трудностей, связанных с подбором растворителей для полимера.

Поскольку определение степени гидролиза, выражаемой через изменение количества эфирных связей во времени, вызвало ряд серьезных затруднений, контроль за гидролизом проводили по количеству выделившейся щавелевой кислоты, изменению вязкости и веса полиэфира во время гидролиза. Для этого определенную пачку измельченного полимера загружали в колбу с 70 мл воды, нагретой до требуемой температуры, и выдерживали в термостате в течение определенного времени, после чего полимер быстро отфильтровывали, промывали холодной водой, затем небольшим количеством ацетона и высушивали. Жидкость после гидролиза и промывные воды соединяли вместе для определения содержания кислоты. Высущенный полиэфир взвешивали, после чего определяли его вязкость.

На рис. 1 показано изменение указанных величин во времени для полиэфира на основе *n*-ксиленгликоля. Аналогичный характер имели кривые гидролиза других полиэфиров.

В связи с тем, что по полученным экспериментальным данным нельзя подсчитать истинную степень гидролиза полиэфира, ниже под степенью гидролиза условно-

будут пониматься следующие величины: степень гидролиза, рассчитанная по изменению вязкости

$$C\Gamma_{\eta} = (1 - (\eta_t / \eta_0)) \cdot 100, \%$$

и степень гидролиза, рассчитанная по количеству выделившейся кислоты

$$C\Gamma_k = K_t / K_{\infty} \cdot 100, \%$$

где η_0 и η_t — приведенная вязкость 0,5%-ного раствора полиэфира до и после гидролиза; K_t — количество кислоты, выделившейся в результате гидролиза; K_{∞} — количество кислоты, которое может выделяться при полном гидролизе полиэфира, рассчитанное по строению элементарного звена.

Введение этих двух величин позволяет довольно хорошо представить качественную картину гидролиза.

Результаты опытов и их обсуждение

Для оценки гидролитической устойчивости сложноэфирной связи в зависимости от кислотности спиртовой составляющей были получены и исследованы полиэфиры щавелевой кислоты с гидрохиноном, *n*-ксилиленгликолем и *bis*-(β -оксиэтил)гидрохиноном, которые (исходя из представлений о влиянии фенильного радикала на кислотные свойства гидроксильной группы) могут быть расположены в следующем порядке по возрастанию их кислотных свойств:



В подобном ряду спиртовых составляющих у низкомолекулярных эфиров скорости гидролиза возрастают в том же направлении.

На рис. 2 приведены данные об изменении $C\Gamma_{\eta}$ и $C\Gamma_k$ для данных полиэфиров, из которых ясно видно, что аналогичная зависимость имеет место и в случае полиэфиров щавелевой кислоты. Сравнивая средние начальные скорости гидролиза этих полиэфиров, вычисленные графически по количеству выделившейся кислоты, можно оценить влияние фенильного радикала на эфирную связь и тем самым сделать выводы о выборе диолов, необходимых для получения полиэфиров с соответствующими свойствами. Это важно в том отношении, что ароматические гидроксилсодержащие соединения дают как правило наиболее термостойкие полиэфиры, но в то же время наличие OH-группы непосредственно у фенила делает ее более кислой, что ухудшает гидролитическую устойчивость получающегося полиэфира.

Если обозначить скорость гидролиза полиэфира щавелевой кислоты с диолом, у которого OH-группа бесконечно удалена от бензольного кольца, через v_{∞} , а из экспериментальных данных (рис. 2) взять начальные скорости гидролиза для полиэфира с гидрохиноном $v_1 = 1,4\% / \text{сек}$, с *n*-ксилиленгликолем $v_2 = 0,216$ и *bis*-(β -оксиэтил)гидрохиноном $v_3 = 0,0833$, то из величины соотношения этих скоростей v_1 / v_{∞} , v_2 / v_{∞} , v_3 / v_{∞} можно будет определить то минимальное удаление гидроксила от фенильного радикала, при котором влияние последнего на сложноэфирную связь будет мало заметным.

Так, для эфиров бензойной кислоты в различных спиртах установлено [4], что при удалении гидроксила от бензольного кольца на две метиленовые группы скорость гидролиза эфира становится приблизительно равной скорости гидролиза эфира бензойной кислоты и этилового спирта, т. е. спирта, для которого влияние фенильного радикала равно нулю.

Таким образом, если и в нашем случае принять, что $v_3 = v_\infty$, то соотношение v_1 / v_3 будет равно 16,8, $v_2 / v_3 = 2,6$ и $v_3 / v_3 = 1$, откуда видно, что удаление гидроксила на одну метиленовую группу резко повышает

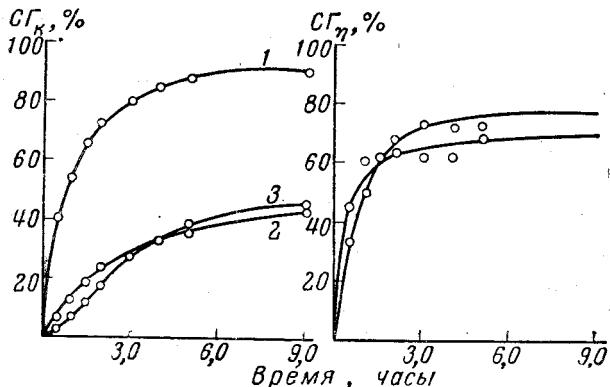


Рис. 2

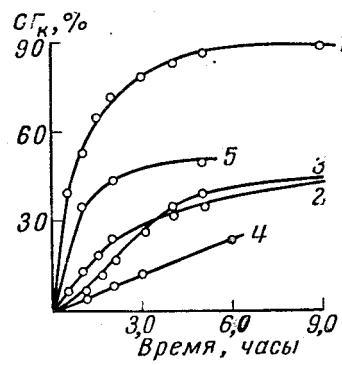


Рис. 3

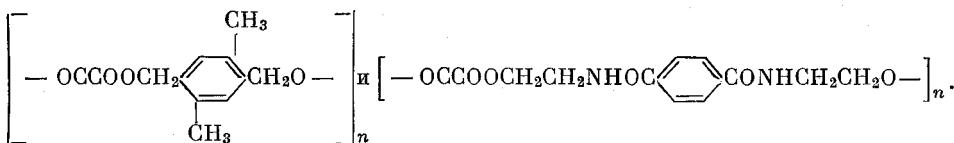
Рис. 2. Изменение СГ_η и СГ_κ в процессе гидролиза при 100° для полизифиров щавелевой кислоты и 1 — гидрохинона, 2 — *n*-ксилиленгликоля, 3 — бис-(β-октиэтил) гидрохинона

Рис. 3. Сравнительные данные по устойчивости к гидролизу различных полизифиров щавелевой кислоты:

1, 2, 3 — см. рис. 2; 4 — полизифир щавелевой кислоты и 2,5-диметил-*n*-ксилиленгликоля;
5 — полизифир щавелевой кислоты и бис-(β-оксиэтил)терефталамида

устойчивость полизифира к гидролизу. Дальнейшее удлинение алифатического мостика, незначительно улучшая гидролитическую стойкость, в то же время может привести к заметному снижению температуры плавления полимера, что нежелательно.

Введение же одной метиленовой группы, увеличивая гибкость полимерной цепи, может благоприятно сказаться и на температуре плавления. Так, если полизифир из гидрохинона при нагревании до 300° начинает разлагаться, не плавясь, то полизифир из *n*-ксилиленгликоля плавится без разложения при 255° . В то же время необходимо отметить, что, несмотря на различную кислотность используемых диолов, ни полизифир из *n*-ксилиленгликоля, ни полизифир из бис-(β-оксиэтил) гидрохинона не обладает достаточной гидролитической стойкостью. В связи с этим были получены и исследованы на устойчивость к гидролизу полизифиры следующего строения:



На рис. 3 приведены данные, характеризующие гидролитическую устойчивость этих полизифиров в сравнении с ранее приведенными полизифирами.

Как видно из приведенных данных, наибольшей устойчивостью к гидролизу обладает полизифир из 2,5-диметил-*n*-ксилиленгликоля, что, по-видимому, говорит о том, что устойчивость к гидролизу обусловлена не только кислотными свойствами диола, хотя для 2,5-диметил-*n*-ксилиленгликоля и

можно ожидать некоторого понижения кислотности по сравнению с *n*-ксилиленгликолем.

Анализируя экспериментальные данные (рис. 2), следует отметить также тот факт, что принятые нами для оценки гидролитической устойчивости полиэфиров условные величины $C\Gamma_\eta$ и $C\Gamma_k$, как и следовало ожидать отличаются друг от друга.

Некоторое относительное совпадение этих величин могло бы, по-видимому, иметь место лишь в случае упорядоченного, ступенчатого гидролиза макромолекул с концами их, что можно было предполагать для полиэфиров щавелевой кислоты, исходя из данных о каталитическом влиянии концевых карбоксильных групп при водном гидролизе [3]. Резкое различие указанных величин может служить определенным доказательством беспорядочного гидролиза этих полиэфиров.

Поскольку даже после незначительного времени гидролиза водная среда приобретает кислую реакцию, целесообразно было выяснить размер «обрывков» макромолекул, переходящих в водную фазу и обуславливающих эту реакцию. Ответ на этот вопрос может дать представление о растворимости низкомолекулярных полиэфиров щавелевой кислоты в воде, что может иметь значение для выбора способа обработки полиэфира после синтеза, а также углубить представление о процессе гидролиза.

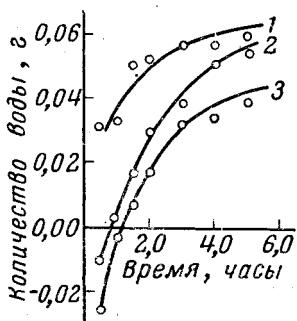
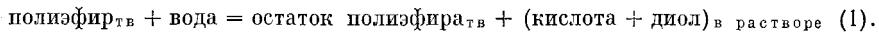


Рис. 4. Изменение во времени количества воды, пошедшее на гидролиз, рассчитанного по соотношению (1).

Нумерация полиэфиров та же, что и на рис. 2

на начальный период гидролиза в водную фазу переходят не только отдельные молекулы кислоты и диола, но и более крупные обрывки макромолекулы.

В самом деле, если бы при гидролизе в водную фазу переходили только молекулы щавелевой кислоты и соответствующего диола, то должно было выполняться следующее равенство:



Если отсюда подсчитать количество воды, пошедшее на гидролиз, приняв, что количество диола соответствует количеству выделившейся кислоты, то окажется, что оно имеет отрицательное значение в начальный период гидролиза и возрастает с увеличением продолжительности гидролиза, переходя в область положительных значений.

На рис. 4 показано, как изменяется количество воды, пошедшее на гидролиз различных полиэфиров во времени, рассчитанное по уравнению (1), откуда видно, что чем легче гидролизуется полиэфир, тем лучше выполняется данное равенство. Отрицательное значение количества воды, пошедшее на гидролиз, означает, что принятая нами схема гидролиза неверна и что на самом деле в водную фазу переходят более крупные обрывки макромолекул. Действительно, если в указанном уравнении на 1 молекулу щавелевой кислоты (на 2 титруемых карбоксильные группы) приходится 1 молекула диола, то в случае перехода в воду, например, молекул димера, на 1 титруемую COOH-группу будет приходить 1 молекула диола. Это приведет к увеличению левой части уравнения и тем самым к увеличению количества воды, пошедшего на гидролиз.

Таким образом, можно отметить, что для более устойчивых к гидролизу полиэфиров (полиэфир с *n*-ксилиленгликолем и бис-(β-оксиэтил) гидрохиноном), даже в водной фазе, в растворе, определенное время, по-видимому,

сохраняются низкомолекулярные обрывки макромолекул, содержащие сложноэфирную связь.

В заключение необходимо указать, что, несмотря на недостаточную гидролитическую устойчивость всех исследованных полиэфиров, поиски путей получения полиэфиров щавелевой кислоты, наиболее стойких к гидролизу, являются целесообразными благодаря легкости получения и доступности данных полимеров.

Выводы

1. Изучено влияние кислотности диолов на гидролитическую устойчивость полиэфиров щавелевой кислоты.

2. Показано, что понижение кислотности диолов ведет к повышению устойчивости полиэфиров к гидролизу.

3. Высказано предположение о том, что понижение кислотности диолов является необходимым, но недостаточным условием получения полиэфиров, устойчивых к гидролизу.

Владимирский научно-исследовательский институт
синтетических смол

Поступила в редакцию

16 IX 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Пласт. массы, 1963, № 11, 65.
2. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Гетероценные полиэфиры, Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 213.
3. H. Batzer, H. Lang, Makromolek. Chem., 15, 211, 1955.
4. С. Н. Баранов, Р. В. Визгерт, Ж. общ. химии, 27, 909, 1957.

EFFECT OF ACIDITY OF THE DIOLS ON THE STABILITY OF POLYESTERS OF OXALIC ACID

V. M. Savinov, L. B. Sokolov, A. A. Fedorov

Summary

The effect of the acidity of the diols on the hydrolytic resistance of polyesters from oxalic acid and hydroquinone, p-xyleneglycol, bis-(β -hydroxyethyl)hydroquinone, 2,5-dimethyl-p-xyleneglycol and bis-(β -hydroxyethyl)terephthalamide was determined to find oxalic esters resistant towards hydrolytic agents. The resistance was evaluated by the behavior of the esters in boiling water. The hydrolysis was followed by determining the amount of acid evolved, the change in weight and the viscosity of the polyester. It was shown that the resistance increases with decrease in acidity of the diols. Certain conclusions regarding the mechanism of hydrolysis of the esters were drawn on the basis of the experimental data.