

УДК 541. 64 : 678.674

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ГЛУТАРОВОЙ КИСЛОТЫ
С ГЛИЦЕРИНОМ

*P. A. Киселева, B. B. Тихомиров, B. M. Гончарко,
T. B. Степуренко*

При использовании для изготовления алкидного линолеума отходов производства капролактама, содержащих смесь янтарной, глутаровой и адициновой кислот, возникла необходимость в выяснении реакционной способности с глицерином каждой из указанных выше кислот.

Механизм реакции взаимодействия двухосновных кислот с глицерином изучали ряд авторов [1—10]. В основном исследования проводили только с фталевым ангидридом; что касается насыщенных двухосновных кислот жирного ряда, и в частности янтарной, глутаровой и адициновой кислот, то известно всего лишь несколько работ в этом направлении.

Кинли [2—4] изучал реакцию взаимодействия янтарной и адициновой кислот с глицерином при 190°. Взаимодействие янтарной кислоты с этим же спиртом исследовано Гаушильдом [10] при 200 и 250°. Полученные ими данные дают представление о поведении указанных кислот в ограниченных температурных условиях. Кроме того, не выяснено содержание непрореагировавших дикарбоновых кислот в конечных продуктах реакции, не изучена кинетика образования трехмерного полимера.

В литературе отсутствуют сведения о реакции глутаровой кислоты с глицерином. В то же время известно, что двухосновные кислоты с четным и нечетным числом углеродных атомов вследствие различного пространственного строения образуют полизэфиры с различными свойствами [11].

В связи с этим нами была проведена работа по исследованию реакции янтарной, глутаровой и адициновой кислот, а также их смеси с глицерином в широком интервале температур. При этом благодаря использованию хроматографического метода определения свободных дикарбоновых кислот [12] удалось более детально изучить процесс полиэтерификации.

В данной статье приведены результаты исследования реакции глутаровой кислоты с глицерином.

Экспериментальная часть

Для исследования были взяты глутаровая кислота квалификации х.ч., перекристаллизованная из бензола (т. пл. 97°) и прозрачный бесцветный глицерин нейтральной реакции с содержанием основного вещества 97%. Реагирующие вещества брали в эквивалентном соотношении. Опыты проведены при 180, 200, 220 и 240°.

Методика эксперимента. Реакцию полиэтерификации осуществляли в круглодонной трехгорлой колбе, снабженной магнитной мешалкой, контактным термометром и коллектором для воды, выделяемой во время реакции. Колбу помещали в масляную баню, которую ставили на подставку магнитной мешалки. Опыты проводили в воздушной среде без применения отдувки образуемой воды. Данные условия с достаточным приближением отвечали возможным на производстве.

Рассчитанное количество глутаровой кислоты расплавляли в реакционной колбе, и затем вводили при интенсивном перемешивании нагретый до 100° глицерин. С момента установления постоянной температуры из реакционной смеси через определенные промежутки времени отбирали пробы, которые быстро охлаждали в бане со льдом. В пробах определяли кислотное число, число омыления, содержание свободной глутаровой кислоты, содержание свободного глицерина и содержание трехмерного полимера.

По данным анализов были рассчитаны степень этерификации и количество свободных карбоксильных групп в полизэфирах. В процессе реакции определяли также потери глутаровой кислоты и глицерина с отгоняемой водой, и исследовали растворимость в воде и водопоглощаемость конечного продукта.

Результаты и их обсуждение

Из данных табл. 1 видно, что при 180° реакция длится почти 5 час.; повышение температуры до 240° понижает продолжительность реакции до 9 мин., то есть увеличивает скорость в 32 раза. Наиболее стремительное понижение кислотного числа наблюдается в самом начале реакции, а затем идет плавное его понижение; это свидетельствует о прохождении реакции через ряд стадий, что свойственно всем реакциям поликонденсации [13].

Таблица 1

Изменение кислотных чисел в процессе реакции глутаровой кислоты с глицерином
(Кислотное число исходной смеси 623)

| Темпера- тура, $^{\circ}\text{C}$ | Кислотное число (мг КОН/г) за время реакции (мин.) | | | | | | | | |
|--------------------------------------|---|----|-----|-----|-----|----|-----|-----|-----|
| | 5 | 9 | 15 | 30 | 45 | 60 | 90 | 130 | 293 |
| 180 | — | — | 334 | — | — | — | — | — | 72 |
| 200 | 313 | — | 246 | 235 | 202 | — | 183 | 113 | — |
| 220 | 213 | — | 120 | 94 | — | — | — | — | — |
| 240 | — | 38 | — | — | — | — | — | — | — |

Приимечание. В рамках кислотные числа продукта в момент гелеобразования.

Таблица 2

Влияние температуры и продолжительности реакций на степень этерификации глутаровой кислоты с глицерином

| Темпера- тура, $^{\circ}\text{C}$ | Степень этерификации (%) за время реакции (мин.) | | | | | | | | |
|--------------------------------------|--|------|------|------|------|----|------|------|------|
| | 5 | 9 | 15 | 30 | 45 | 60 | 90 | 130 | 293 |
| 180 | — | — | 44,8 | — | — | — | — | — | 88,4 |
| 200 | 47,4 | — | — | 62,0 | 67,7 | — | 71,1 | 91,0 | — |
| 220 | 65,4 | — | — | 90,0 | — | — | — | — | — |
| 240 | — | 96,1 | — | — | — | — | — | — | — |

Определение кислотного числа дает возможность рассчитать степень этерификации реагирующей кислоты за определенный промежуток времени. Расчет производили по формуле

$$P = \left(1 - \frac{a}{b} \right) \cdot 100,$$

где a — кислотное число реагирующей смеси в момент отбора пробы; b — кислотное число исходной смеси.

Данные по степени этерификации приведены в табл. 2.

Близкие числовые значения степени этерификации в конце реакции (от 88 до 91 %) в интервале температур 180 — 220° указывают на то, что именно при этих значениях независимо от температуры и продолжительности реакции наступает гелеобразование. Повышение температуры лишь ускоряет этерификацию, то есть сокращает время, необходимое для достижения нужного процента этерификации. Исключение составляет температура 240° , степень этерификации при которой примерно на 6 % выше, что свидетельствует о качественно новом прохождении реакции.

Из данных табл. 2 следует, что в образовавшейся смоле, представля-

ющей собой неплавкую и нерастворимую слегка окрашенную массу, остается некоторое количество непрореагировавших исходных компонентов. Как известно [11], чем больше непрореагировавших исходных веществ остается в смоле, тем меньше устойчивость последней к воздействию окружающей среды. Для характеристики готового продукта реакции и сопоставления его свойств с продуктами, полученными на основе других дикарбоновых кислот, в конечных пробах методом хроматографии на бумаге [12] было установлено содержание глутаровой кислоты и методом периодического окисления — глицерина (14) (табл. 3).

Таблица 3

Содержание непрореагировавших компонентов в продукте реакции

| Температура, °C | Содержание непрореагировавших исходных веществ, % | |
|-----------------|---|-----------|
| | глутаровой кислоты | глицерина |
| 180 | 1,80 | 0,53 |
| 200 | 2,16 | 0,46 |
| 220 | 2,39 | 1,00 |
| 240 | 2,50 | 0,92 |

Таблица 4

Баланс по глицерину в конечных продуктах реакции

| Температура, °C | Глицерин, % | | |
|-----------------|-------------|-----------|---------------|
| | связанный | свободный | разложившийся |
| 180 | 89,51 | 0,53 | 9,96 |
| 200 | 89,42 | 0,46 | 10,12 |
| 220 | 89,30 | 1,01 | 9,69 |
| 240 | 94,00 | 0,92 | 5,08 |

Повышение температуры способствует увеличению содержания свободных исходных компонентов. Учитывая, что степень этерификации при этом не только не уменьшается, а даже несколько возрастает (табл. 2) исключается предположение о повышении содержания свободных кислоты и глицерина за счет преобладания обратной реакции деструкции эфиров. По-видимому, одновременно с основной реакцией полиэтерификации идут и побочные реакции разложения исходных компонентов. Эти процессы зависят от температуры и продолжительности реакции. При низких температурах реакция более длительна и поэтому в конечном продукте свободных исходных компонентов меньше. При высокой температуре время реакции быстро сокращается и вследствие этого уменьшается количество разлагающихся кислоты и глицерина, соответственно возрастает их содержание в конечном продукте.

На наличие побочных процессов, связанных с разложением глицерина, указывают и несколько завышенные величины числа омыления, определяемые в процессе реакции. К концу реакции вследствие уменьшения содержания свободного глицерина и соответственно доли побочных продуктов реакции наблюдается понижение чисел омыления и приближение их к расчетным. Аналогичное положение было отмечено в [10] при взаимодействии глицерина с янтарной кислотой.

В табл. 4 сбалансирано содержание глицерина в конечных продуктах реакции.

При сопоставлении данных табл. 2 и 4 видно, что продолжительность реакции оказывает значительно большее влияние на разложение глицерина, чем температура.

Как видно из табл. 5 (последние числа рядов относятся к конечному продукту), содержание карбоксильных групп понижается довольно плавно в процессе всей реакции и только перед ее окончанием наблюдается резкий скачок, когда количество карбоксильных групп уменьшается в 4—4,5 раза.

Влияние температуры отчетливо заметно при сопоставлении содержания карбоксильных групп за одно и то же время реакции.

Одним из наиболее важных и интересных вопросов при исследовании реакции глутаровой кислоты с глицерином является вопрос о влиянии температуры и времени реакции на содержаниеmono- и диэфиров, а также трехмерного полимера, накопление которого определяет и физико-механические свойства алкидной смолы. Содержание mono- и диэфиров определяли методом хроматографии на бумаге [12], трехмерного полимера по методике [15]. Результаты определений приведены в табл. 6.

Таблица 5

Содержание карбоксильных групп в эфирах при взаимодействии глутаровой кислоты с глицерином

| Темпера- тура, °C | Содержание COOH-групп (%) за время реакции (мин.) | | | | | | | |
|----------------------|---|---|------|------|------|------|-----|-----|
| | 5 | 9 | 15 | 30 | 45 | 90 | 130 | 293 |
| 180 | — | — | 49,7 | — | — | — | — | 9,6 |
| 200 | 43,3 | — | 35,0 | 31,3 | 28,8 | 25,3 | 5,9 | — |
| 220 | 29,7 | — | 6,5 | — | — | — | — | — |
| 240 | 0,2 | — | — | — | — | — | — | — |

Как следует из табл. 6, в смоле, полученной при 200°, mono- и диэфиры находятся почти в одинаковом соотношении. Повышение температуры приводит к исчезновению monoэфиров и возрастанию содержания диэфиров. Следовательно, monoэфиры обладают большей скоростью превращения.

Образование трехмерного полимера установлено в пробах даже по истечении 5 мин. от начала реакции за исключением опытов при 180°, когда трехмерный полимер обнаружен не был. Накопление трехмерного полимера происходит до момента гелеобразования постепенно. В момент гелеобразования наблюдается резкое увеличение его количества. Последнее

Таблица 6

Содержание mono-, диэфиров и трехмерного полимера в продуктах реакции глутаровой кислоты с глицерином

| Продукт | Температура, °C | Содержание продуктов (%) за время реакции (мин.) | | | | | | | |
|-----------------------|--------------------|--|------|------|------|------|------|------|------|
| | | 5 | 9 | 15 | 30 | 45 | 90 | 135 | 293 |
| Моноэфиры | 200 | 5,9 | — | 10,5 | 9,2 | 9,1 | 4,3 | 3,7 | — |
| | 220 | 3,1 | — | — | 0,0 | — | — | — | — |
| | 240 | — | 0,0 | — | — | — | — | — | — |
| Диэфиры | 200 | 5,8 | — | 5,6 | — | 4,0 | — | 3,4 | — |
| | 220 | 4,3 | — | — | 13,3 | — | — | — | — |
| | 240 | — | 9,2 | — | — | — | — | — | — |
| Трехмерный полимер | 180 | 0,0 | — | 1,4 | — | 1,8 | — | — | 75,5 |
| | 200 | 0,8 | — | 1,6 | 1,7 | 10,6 | 29,5 | 71,8 | — |
| | 220 | 17,6 | — | 37,2 | 79,3 | — | — | — | — |
| | 240 | — | 94,0 | — | — | — | — | — | — |

совпадает во времени с уменьшением содержания эфирных карбоксильных групп. Все это свидетельствует о большой скорости реакции между линейными полиэфирами при достижении определенной степени этерификации. Повышение температуры чрезвычайно ускоряет реакцию образования трехмерного полимера: при 180° в течение 15 мин. образуется 1,4% трехмерного полимера, а при 220° — 37,2%.

Важно отметить, что гелеобразование наступает почти во всех случаях (исключение составляют опыты при 240°) при содержании трехмерного полимера около 75%.

При подборе оптимальных условий получения смол на основе дикарбоновых кислот из отходов производства капролактама большое значение имеет выяснение вопроса о потерях двухосновных кислот и глицерина с отгоняемой в процессе реакции водой.

Анализы водных дистиллятов показали, что потери глутаровой кислоты не более 0,2%, а глицерина — 0,02—0,03%.

Конечные смолообразные продукты реакции являются каучукоподобными эластичными веществами, они прозрачны, слегка окрашены. Растворимость в воде колеблется в пределах 14,0—16,0%; водопоглощаемость составляет 1,1—1,9%.

Выводы

1. Исследована реакция глутаровой кислоты с глицерином в интервале температур 180—240°.

2. Гелеобразование реакционной массы при всех условиях наблюдается при достижении степени этерификации около 90%, что соответствует примерно 75%-ному содержанию трехмерного полимера.

3. Установлено, что максимальное содержание глутаровой кислоты в конечных продуктах реакции не превышает 2,5%, минимальное — 1,8%. Повышение температуры приводит к увеличению содержания свободной глутаровой кислоты.

4. Наряду с реакцией этерификации наблюдаются побочные реакции разложения исходных реагентов. Количество разлагающегося глицерина в зависимости от температуры и времени реакции составляет 5—10%.

Одесский сельскохозяйственный
институт

Поступила в редакцию
12 I 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Bozza, G. Chim. Industr. Appl., 14, 204, 400, 1932.
2. R. H. Kienle, J. Soc. Chem. Industr. transact., 55, 229, 1936.
3. R. H. Kienle, F. E. Petke, J. Amer. Chem. Soc., 62, 1053, 1940.
4. R. H. Kienle, F. E. Petke, Contribution from the Research Department, Calco Chem. Division Amer., 1941, 481.
5. А. И. Коган, Ж. прикл. химии, 9, 1071, 1936; 13, 436, 1940.
6. А. И. Коган, Успехи химии, 10, 709, 1941.
7. А. И. Коган, Смолы из многоосновных кислот и многоатомных спиртов, ГОНТИ, 1938, стр. 64.
8. Е. Е. Школьман, И. М. Зейдлер, Ж. прикл. химии, 23, 81, 1950.
9. И. И. Зейдлер, Е. Е. Школьман, Ж. прикл. химии, 26, 840, 1953.
10. R. Hauschild, Technologie, 33, 1091, 1957.
11. М. Р. Мильс, Сб. Лакокрасочные покрытия, изд-во «Химия», 1968, стр. 61.
12. Р. А. Киселева, М. С. Дудкин, Заводск. лаб., 33, 1448, 1965.
13. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Гетероцепные полизэфиры, изд-во АН СССР, 1958, стр. 129.
14. А. П. Смирнов, Труды ВНИИЖ, 21, 243, 1961.
15. В. М. Гончарко, Р. А. Киселева, В. В. Торбинский, Н. П. Коншин, Строительные материалы, 3, 19, 1970.

AN INVESTIGATION OF THE REACTION OF GLUTARIC ACID WITH GLYCERINE

R. A. Kiseleva, V. V. Tikhomirov, V. M. Goncharko,
T. V. Stepurenko

S u m m a r y

The reaction of glutaric acid with glycerine in the temperature range 180—240° C was studied. The dependence of gel formation on the degree of esterification and three dimensional polymer content was established. It was shown that raising the temperature decreases the esterification reaction time and decreases the quantity of three dimensional polymer necessary for gel formation. The content of free glutaric acid in the reaction mixture which depends on the temperature was determined.