

УДК 541.64:546.4

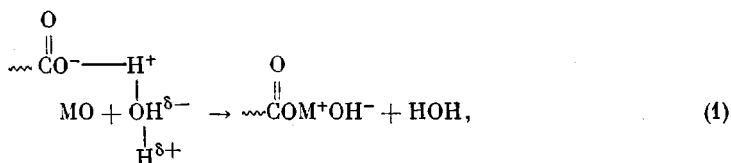
ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ КОНДЕНСАЦИОННЫХ
ПОЛИМЕРОВ С ОКИСЛАМИ МЕТАЛЛОВ

И. Ванчонэ-Смерчани

Ранее нами было установлено [1, 2], что окислы двухвалентных металлов основного типа (ZnO, MgO, CaO) вступают в реакцию с полиэфирами, содержащими концевые группы COOH.

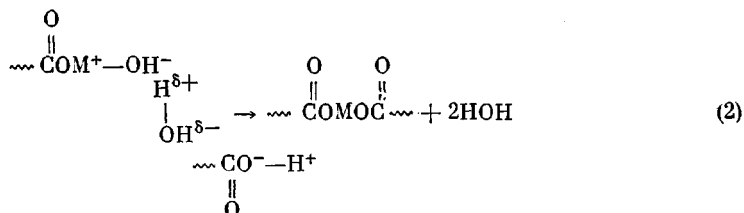
В результате исследований мы пришли к выводу, что в данной системе протекает несколько основных реакций.

Окисел в результате электростатического взаимодействия образует с группой COOH. Эта реакция требует присутствия воды.



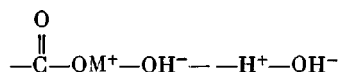
где MO — окисел металла.

Поскольку речь идет о двухвалентных металлах (M), при эквивалентности функциональных групп возможно дальнейшее протекание реакции с образованием нейтральной соли.



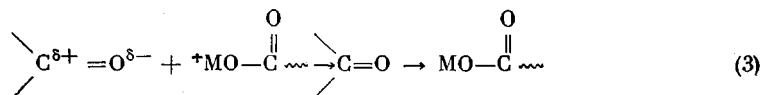
В реакционной смеси одновременно протекает образование основной нейтральной соли. Конечный состав определяется, в первую очередь, относительными количествами реагентов (групп COOH и окисла металла).

Основная соль в присутствии воды частично диссоциирует или поляризуется, в результате чего образуется содержащий атом металла положительно заряженный комплексный ион



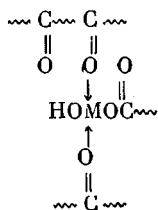
Этот ион может выступать в качестве электроноакцептора и вступать во взаимодействие с присутствующим в системе донором, в первую очередь, с группами C=O эфирных связей (возможно, группами COOH).

Образующееся соединение может быть отнесено к комплексным соединениям



Экспериментальные данные показали, что помимо этой формы комплексообразования, существует возможность для связывания воды в результате образования аква-

комплексов. Очевидно, что протекание этих реакций приводит к установлению равновесия. Увеличением количества присутствующей в системе воды можно сместить равновесие в направлении образования аквакомплексов. Вследствие этого, реакция, приводящая к связыванию полиэфирных цепей, подавляется: молекулярный вес системы (ее вязкость) не повышается. Если исключить возможность образования аквакомплекса, то строение рассматриваемой системы может быть представлено следующей схемой:



Справедливость приведенных выше утверждений подтверждается, например, повышением вязкости систем, состоящих из растворенного в органическом растворителе полиэфира и основного окисла металла, непосредственным обнаружением солевой связи с помощью ИК-спектров, рентгенографическим прослеживанием исчезновения кристаллов окисла металла.

Более глубокое изучение стабильности образовавшихся комплексов, выявление механизма реакций, исследование специфического поведения фигурирующих в качестве лигандов атомных групп и соединений, а также окислов металлов в данной сложной системе связано с весьма серьезными трудностями и является почти невозможным. Поэтому мы попытались изучать эти реакции с помощью модельных соединений.

В настоящей статье описана лишь реакция, протекающая в водной среде между дикарбоновыми кислотами и упомянутыми выше окислами металлов.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. Применявшиеся окислы металлов: ZnO, MgO и CaO; дикарбоновые кислоты: малеиновая, фумаровая и янтарная кислота.

Получение солей металлов. Для получения солей в водной среде был использован следующий способ. Окисел металла и кислоту (обычно в эквивалентном соотношении) растворяли или суспендировали в воде и при 25°, а в отдельных случаях после подогревания до 60—80° при постоянном перемешивании смешивали путем постепенной дозировки суспензии окисла металла к раствору кислоты. Реакция экзотермична. При сливании реагентов образующаяся соль некоторое время оставалась в растворе, затем наблюдалось выделение твердого вещества. Увеличивая разбавление и проводя солеобразование при комнатной температуре, удается избежать образования осадка.

Выделение соли из водного раствора осуществляли двумя способами: кристаллизацией из насыщенного раствора и подогреванием раствора до 60—80°. При нагревании в отдельных случаях наблюдалось выделение твердого продукта; это явление будет подробно рассмотрено ниже.

Исследование солей. Исследовали растворимость выделенных указанным выше путем солей, проводили их кислотный или щелочной гидролиз, дифференциальный термический анализ, микроскопическое исследование.

Термический анализ проводили на дериватографе [3] при скорости повышения температуры 3,5 град/мин.

Микроскопические исследования проводили в обычном или в поляризованном свете на водных суспензиях или суспензиях в органических растворителях при различном увеличении.

Результаты и их обсуждение

Как уже говорилось выше, в отдельных случаях из водного раствора солей можно получить растворимые правильной геометрической формы кристаллы, которые при нагревании переходят в нерастворимое и неплавкое состояние. Это явление наблюдалось в случае цинковых солей всех трех исследованных кислот. В случае малеиновой и янтарной кислот полученный указанным выше путем нерастворимый продукт содержал в пересчете на 1 атом металла 1 моль связанной воды. В случае фумаровой кислоты выделенный продукт был безводным. Выделить правильной формы геометрические кристаллы в случае малеиновой кислоты не удалось, так

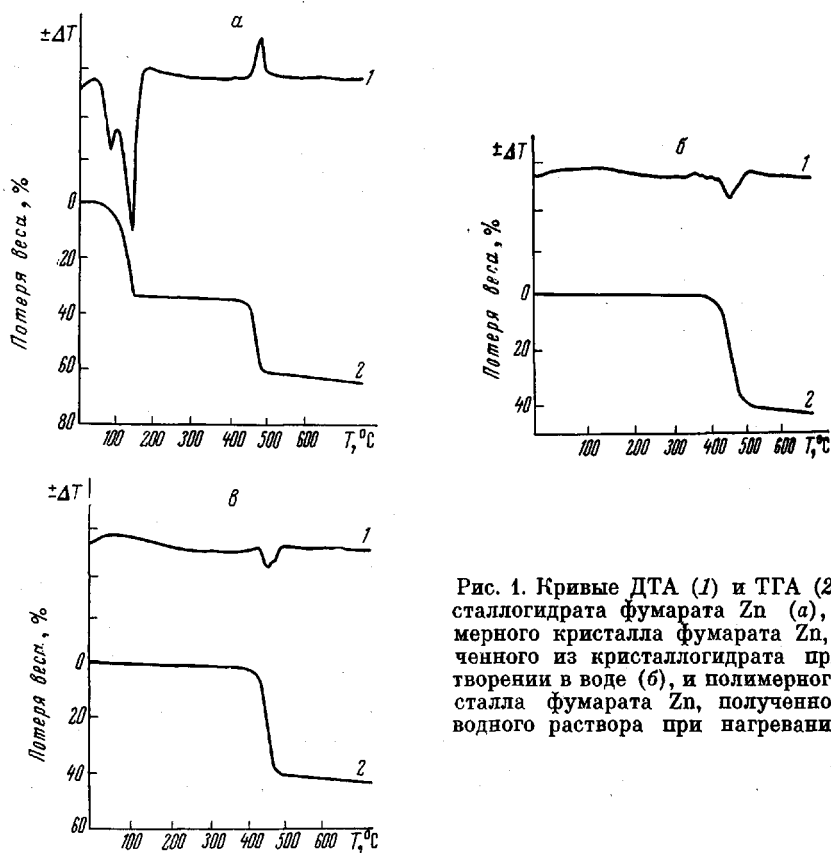


Рис. 1. Кривые ДТА (1) и ТГА (2) кристаллогидрата фумарата Zn (а), полимерного кристалла фумарата Zn, полученного из кристаллогидрата при растворении в воде (б), и полимерного кристалла фумарата Zn, полученного из водного раствора при нагревании (в)

как даже при самом осторожном обращении с раствором наблюдалось образование нерастворимого продукта, скорость которого возрастала с повышением концентрации раствора соли при получении или последующем упаривании.

Водорастворимые геометрически правильные кристаллы обычно представляли собой продукты с весьма нестойкой кристаллической структурой, содержащие несколько молей связанной воды. На их нестойкость указывает, например, то, что содержащие 4 моля кристаллизационной воды кристаллы фумарата цинка при растворении в небольшом количестве воды превращались в нерастворимое в воде и не содержащее кристаллизационной воды соединение (рис. 1). На нестойкость кристаллической структуры в ряде случаев указывали и экзотермические пики на кривых ДТА, полученные непосредственно перед началом термического разложения соединения (рис. 1, а).

«Экзотермический термораспад» и карбоксильные соли с нестойкой кристаллической структурой описаны в [4] на примере оксалатов.

Соли, образованные в водном растворе из CaO и MgO и дикарбоновых кислот, во всех случаях были получены лишь в виде растворимых в воде геометрически правильных кристаллов (гидратированные кристаллы) (рис. 2, *a*).

Из полученных результатов можно сделать следующие выводы. На первой стадии окислы исследованных металлов образуют в водном растворе соль. О полном протекании реакции свидетельствует постепенное исчезновение нерастворимых кристаллов окисла металла при сливании реагентов. Присутствующие в растворе электролиты находятся в виде гидратированных анионов и катионов. Твердая соль может выделиться из раствора

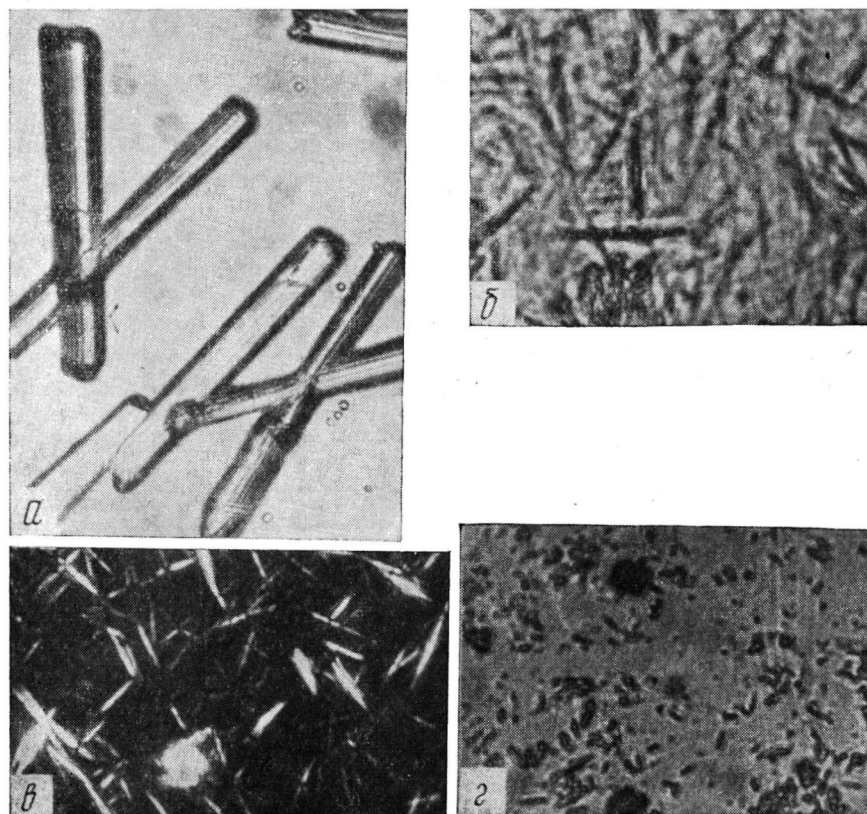


Рис. 2. Снимки под микроскопом кристаллогидрата малеата Ca (*a*) и полимерных кристаллов малеата Zn (*б, в*) и фумарата Zn (*г*) в обычном (*a, б, г*) и в поляризованном свете (*в*); $\times 882$ (*a, в, г*) и 4386 (*б*)

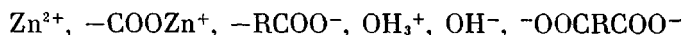
в различных модификациях: в виде растворимых в воде геометрически правильных кристаллов (гидратированных кристаллов), а также в виде растворимой или нерастворимой в воде «полимерной соли». Образование нерастворимой полимерной соли в случае MgO и CaO не наблюдалось, в случае же ZnO эта модификация оказалась устойчивой. Последнее можно объяснить следующим образом.

Атомы металла MgO и CaO имеют конфигурацию благородного газа, поэтому они с трудом образуют комплексы, но проявляют сильную склонность к связыванию воды. Напротив, ионы цинка, имеющие незаполненную электронную оболочку, являются сильными комплексообразователями. В этом случае в системе в качестве лиганда могут выступать в первую очередь группы $\text{C}=\text{O}$. Образование аквакомплексов или карбонильных комплексов соответственно является конкурирующими реакциями. В случае

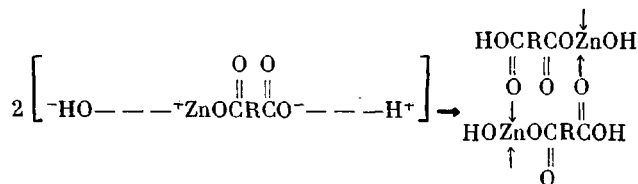
ионов магния и кальция большую вероятность имеет первая, а в случае иона цинка — вторая реакция.

Рассмотрим отдельные стадии реакции между окисью цинка и какой-либо дикарбоновой кислотой в водном растворе.

Соль, образующаяся после смешения водной суспензии окиси цинка и разбавленного водного раствора кислоты, находится в окруженном гидратной оболочкой ионизированном состоянии. Принципиально возможны следующие ионы:



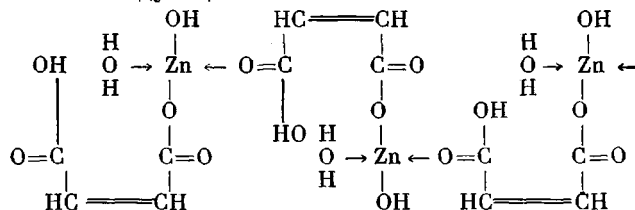
Если предположить, что каждый ион окружен достаточно плотной гидратной оболочкой, то непосредственная ассоциация ионов становится невозможной. Если защитное действие гидратной оболочки понизится, например, при повышении концентрации ионов или в результате теплового воздействия, появляется вероятность протекания следующей реакции:



Характер связи, образующейся между кислотным карбонилем и образующимися из цинковой соли ионами, в настоящее время исследуется; возможно, что это — ковалентная связь.

Выбранные нами условия в определенной степени аналогичны условиям синтеза координационных полимеров в работах Коршака с сотр., которые использовали в качестве исходных соединений соли цинка (обычно ацетаты) [5] и бис-β-дикетоны, бисдикарбоновые кислоты или бисоксикислоты [6, 7].

Согласно данным термического анализа, нерастворимый малеинат цинка (рис. 3), как было упомянуто выше, содержит на 1 атом цинка 1 моль связанной воды. С учетом этого факта строение полученного продукта можно представить следующей схемой:



Малеинат цинка с такой молекулярной структурой представляет собой волокнистый, состоящий из игольчатых кристаллов материал (рис. 2, б, в), дериватограмма которого показана на рис. 3, а. Нерастворимый в воде фумарат цинка, напротив, выпадает из растворов в виде изоразмерных кристаллов (рис. 2, г). Согласно дериватографическим данным, это соединение не содержит связанной воды.

Кривые ДТА и ТГА указывают на чрезвычайно высокую температуру разложения полученных соединений (рис. 1, 3).

Высокая термическая устойчивость синтезированных солей, вообще говоря, неудивительна. Известна высокая термостойкость солей карбоновых кислот и металлических комплексов [8–11]. В [11, 12] проведены количественные исследования комплексов металлов дериватографическим и ИК-спектроскопическим методами.

Таким образом, согласно проведенным исследованиям, на реакцию дикарбоновых кислот с окислами Mg, Ca и Zn в водном растворе основное

влияние оказывают следующие факторы: основность окисла металла, электронная конфигурация металла, специфические свойства лиганда, сила использованной кислоты, концентрация раствора. Справедливые для водного раствора закономерности изменяются до некоторой степени в органической среде, содержащей небольшое количество воды (при отсутствии воды, как было указано ранее, реакция вообще не протекает), где условия

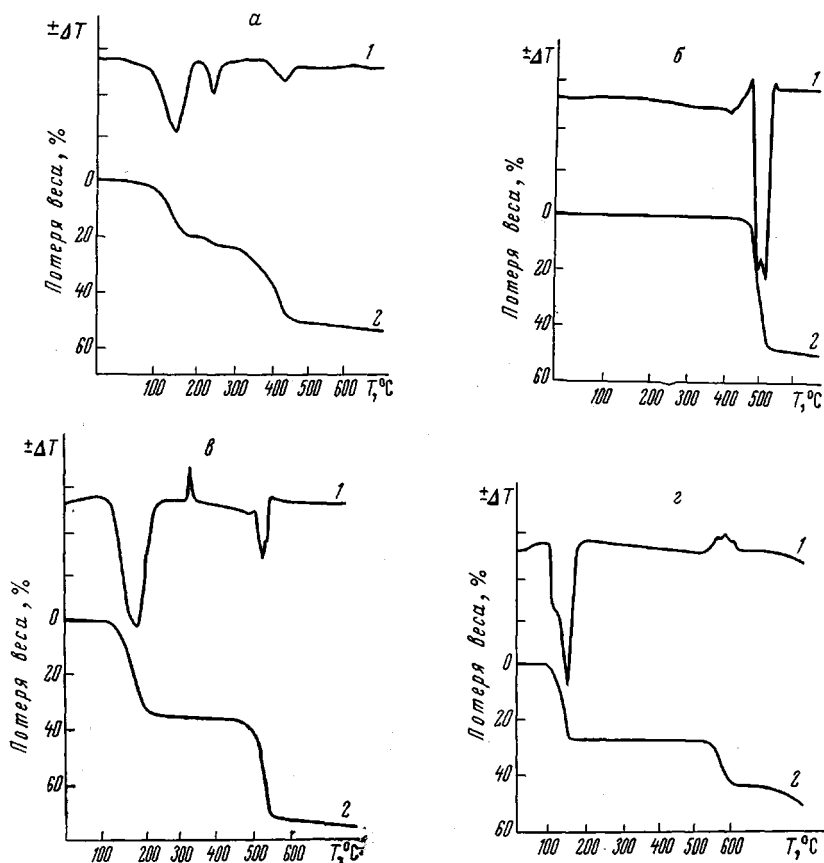


Рис. 3. Кривые ДТА (1) и ТГА (2) полимерных кристаллов малеата Zn (а) и сукцината Zn (б), кристаллогидратов сукцината Mg (в) и фумарата Ca (г); б — после сушки при 60°

диссоциации, а также возможность формирования гидратной оболочки и аквакомплекса являются иными. Тем не менее, приведенные выше результаты хорошо согласуются с явлениями, имеющими место при реакции окислов металлов с полиэфирами, содержащими свободную группу COOH.

Выражаю благодарность своим сотрудникам И. Матицу и И. Регёш за ценную помощь, оказанную при проведении эксперимента, а также Д. Калло за квалифицированную работу в области исследования кристаллов под микроскопом.

Выводы

1. Изучены реакции окисей металлов с олигомерами, содержащими свободные концевые группы COOH.
2. Показано, что окиси металлов, такие как CaO, MgO, ZnO, реагируют со свободными группами COOH. В случае возникновения солей щелочного характера последние далее вступают в реакцию с карбоксильными группами полиэфира с образованием координационных соединений. Таким образом получают нерастворимые макромолекулы.

3. Для выяснения механизма реакции использованы модели, содержащие карбоновую кислоту и эфир. Изложены результаты исследований, проведенных на модельных системах. На основе термического анализа аквакомплексов, полученных на моделях, обсуждена возможность связывания воды.

Научно-исследовательский институт
пластмасс, Будапешт

Поступила в редакцию
2 XII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. I. Vancsó-Szmercsányi, *Kunststoffe*, **58**, 907, 1968.
2. I. Vancsó-Szmercsányi, *Kunststoffe*, **60**, 1066, 1970.
3. F. Paulik, J. Paulik, L. Erdei, *Z. analyt. Chem.*, **160**, 241, 1958.
4. D. Dollimore, D. L. Griffiths, *J. Therm. Anal.*, **2**, 229, 1970.
5. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, П. Н. Грибкова, В. А. Васнев, *Высокомолек. соед.*, **4**, 188, 1137, 1962.
6. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. С. Артемова, *Высокомолек. соед.*, **4**, 492, 1962.
7. В. В. Коршак, С. В. Рогожин, Т. А. Макарова, *Высокомолек. соед.*, **4**, 1302, 1962.
8. В. В. Коршак, В. А. Замятина, Ма Жуй-Жан, Р. М. Оганесян, *Высокомолек. соед.*, **4**, 188, 1137, 1962.
9. S. Gál, T. Meizel, L. Erdey, *J. Therm. Anal.*, **1**, 159, 1969.
10. G. C. Winslow, A. Laferriere, *J. Polymer Sci.*, **60**, 65, 1962.
11. R. Tsuchiya, J. Kaji, A. Uehara, E. Kyuno, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42**, 1881, 1969.
12. R. Tsuchiya, A. Uehara, E. Kyuno, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42**, 1886, 1969.

STUDIES ON THE REACTIONS OF CONDENSATION POLYMERS AND METAL OXIDES

I. Vancsó-Szmercsányi

Summary

The reactions of metal oxides with oligoesters containing free end COOH-groups have been studied. Metal oxides, such as CaO, MgO, ZnO, react with free COOH-groups. If basic salts are formed, they react with the carbonyl groups of oligoester to form coordination compounds. Thus insoluble macromolecules arise. Due to a rather complex nature of the reaction, models, such as dicarboxylic acids, have been used to establish its mechanism. On the basis of thermal analysis of the aquocomplexes obtained on model systems, the possibility of water binding is discussed.