

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVIII

1976

№ 3

УДК 541.64:547.461.2

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ОЛИГОЭФИРОВ ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

*А. Ф. Алкснис, Д. М. Деме, И. В. Грузиньш,
В. О. Озола, И. В. Кулешов, У. К. Силис,
Я. А. Сурна*

Непосредственно из щавелевой кислоты и этилен- и диэтиленгликоля и глицерина синтезированы олигоэфиры. На примере олигоэтиленгликольоксалата показано влияние различных факторов на процесс получения олигоэфира. Изучены физические свойства и определены температуры структурных переходов олигодиэтиленгликольоксалата: $T_{пл}=43^\circ$, $T_c=-116^\circ$, γ -релаксационный переход при -142° .

Щавелевая кислота при повышенной температуре декарбоксилируется легче других дикарбоновых кислот, причем при более низкой температуре в присутствии гликолей [1–3]. Известно, что карбоксильные группы сложного эфира разлагаются при более низкой температуре, чем карбоксильные группы щавелевой кислоты, что приводит к образованию производных муравьиной кислоты. В результате был сделан вывод [1–3], что получение полиэфиров щавелевой кислоты методом прямой поликонденсации невозможно. Энергия активации процесса деструкции, очевидно, ниже энергии активации поликонденсации. Однако на основании данных [3], при деструкции щавелевой кислоты $E_a=24$ ккал/моль, а процесс полиэтерификации дикарбоновых кислот и гликолей обычно протекает при $E_a=11$ ккал/моль [4, 5]. Поэтому синтез полиэфира щавелевой кислоты и этиленгликоля с точки зрения энергии активации вполне реален. На основе предположения, что $<100^\circ$ процесс деструкции подчиняется уравнению того же порядка, как и при высоких температурах, графически, по данным [3], было определено, что при температуре 50–70° щавелевая кислота в присутствии гликоля практически не разлагается, а при температуре 72° за 6 час. разлагается только $\sim 1,0\text{--}1,1\%$ всей щавелевой кислоты.

Таким образом, при температуре ниже 70–80° возможно осуществить синтез полиэфиров щавелевой кислоты, если при данной температуре будет обеспечено удаление воды из реакционной смеси. Поиск подходящего метода и проведение синтеза полиэфира непосредственно из щавелевой кислоты и этиленгликоля — одна из стадий данной работы. Синтез полиэфиров при низких температурах обычно проводят в расплаве или растворе. От применения метода поликонденсации в расплаве необходимо было отказаться, так как трудно удалить образующуюся воду из реакционной смеси, если температура реакции ниже 100°. Для метода поликонденсации в растворе трудно найти подходящий растворитель (полиэтиленгликольоксалат растворяется только в ацетонитриле) [6].

Синтез сложного эфира на основе безводной щавелевой кислоты и этиленгликоля проводили по способу [9]: в расплаве в присутствии соединения, образующего с водой азеотроп, с $T_{кип}$ 70–80°, не растворяющую при этом полиэфир и исходную смесь. Такими соединениями являются [7]: бензол ($T_{кип}$ 80,2°), гексан ($T_{кип}$ 68,7°), циклогексан ($T_{кип}$ 81,0°), CCl_4 ($T_{кип}$ 76,7°) и другие. Аппаратура для проведения синтеза аналогична описанной в работе [8]. За процессом следили по накоплению воды. Учитывали, что выбранный способ получения полиэфиров может частично лимити-

роваться скоростью диффузии воды, поэтому для сравнения влияния присутствия различных соединений определена «условная константа скорости» реакции (расчитана для реакции второго порядка, поскольку сама щавелевая кислота является катализатором реакции). Проведенные исследования показали, что наиболее подходящее соединение — бензол (табл. 1), и все последующие эксперименты по изучению влияния различных факторов на ход процесса проведены с участием бензола.

Таблица 1

Зависимость условной константы скорости реакции и выхода олигомера от типа соединения, образующего гетероазеотроп G

G	T, °C	$1000 \frac{c_1}{e} / \text{моль} \cdot \text{мин}$	Выход олигомера, %	G	T, °C	$1000 \frac{c_1}{e} / \text{моль} \cdot \text{мин}$	Выход олигомера, %
Циклогексан	80,0	0,39	80,0	CCl_4	76,7	2,28	—
Гексан	68,0	1,10	20,0	Бензол	80,0	2,50	95,0

Согласно данным ИК-спектроскопии, ни исходные компоненты, ни образующийся полиэфир не растворяются в бензоле, т. е. синтез протекает согласно способу, изложенному в работе [9]. Все исходные соединения имели показатели, соответствующие литературным [13, 14]. Рентгеновскую съемку проводили фотометодом в камере РКОП на плоский фильм по методу прохождения и на установке УРС-50И на медном излучении, фильтрованном никелем. Исследования методом ЯМР широких линий проводили на спектрометре ЦЛА на частоте 16,3 МГц. Исследования методом РТЛ осуществляли на термолюминографе ТЛГ-68 (ИХФ АН СССР) [10]. Скобы олигомера диаметром 8 мм и толщиной 0,7–1 мм предварительно выдерживали в вакууме при давлении 10^{-4} – 10^{-5} тор в течение нескольких часов для удаления молекулярного кислорода, воздействовали при 77°К γ-лучами (источник ^{60}Co) дозой 1 Мрад и наблюдали термолюминесценцию при скорости разогрева 20 град/мин. Кривые ДТА получены на дериватографе со скоростью нагревания 10 град/мин, навеска 500 мг.

Оказалось, что скорость процесса зависит от количества бензола (рис. 1). Однако условная константа скорости реакции и выхода меняется не пропорционально количеству бензола, а имеется максимум при мольном соотношении щавелевой кислоты : бензол, равном 1 : 12. Избыток гликоля или щавелевой кислоты снижает выход олигомера (рис. 1). Данные по деструкции щавелевой кислоты (определенны по количеству образующегося CO_2) подтверждают, что избыток гликоля повышает деструкцию щавелевой кислоты. Исследования по влиянию интенсивности перемешивания на скорость процесса свидетельствуют, что реакция протекает в диффузионной зоне (рис. 2).

Исходя из вышеизложенного, выбраны следующие условия синтеза олигоефира (ОЭГО) на основе этиленгликоля и щавелевой кислоты. Этиленгликоль и щавелевую кислоту в эквимольных соотношениях нагревали при 80° в присутствии бензола. Продолжительность синтеза 15 час (до затвердевания олигомера), выход олигомера 95–98%, кислотное число продукта после промывки ацетоном и сушки при 80°–113 мг КОН/г, эфирное число — 799 мг КОН/г, $M=650$. Найдено, %: С 41,45, Н 3,59 (вычислено, %: С 41,17, Н 3,16); плотность при 20° равна 1,471 г/см³. Температура плавления, определенная методом ДТА, составляет 157°, интервал плавления узок и равен 25°.

Согласно работе [9], непосредственно из щавелевой кислоты были синтезированы также олигодиэтенгликоль-(ОДЭГО) и олигоглицерооксалат. ОДЭГО — вязкая прозрачная жидкость с кислотным числом 96 мг КОН/г, $M=450$, при хранении кристаллизуется, однако имеются данные [6], что ОДЭГО не способен к кристаллизации, ввиду чего свойства последнего изучены более подробно. Плотность ОДЭГО, определенная гидростатическим взвешиванием при 20°, составляет 1,337 г/см³.

Картина рассеяния рентгеновых лучей, приведенная на рис. 3, представляет собой систему, состоящую из концентрических колец и области

диффузионного рассеяния. Дифрактограмма, данная на рис. 4 (кривая 2), снята в углах рассеяния 2θ от 10 до 50° . Дифракционная кривая ОДЭГО имеет три кристаллических пика при углах $20^\circ 15'$, $22^\circ 36'$, $28^\circ 42'$. Из сравнения рис. 3 и 4 (кривая 2) следует, что двум пикам, расположенным рядом на дифрактограмме, соответствуют два кольца, лежащие рядом, пиру при угле $28^\circ 42'$ соответствует внешнее кольцо. Аморфное гало на дифракционной кривой расположено, возможно, под кристаллическими пиками,

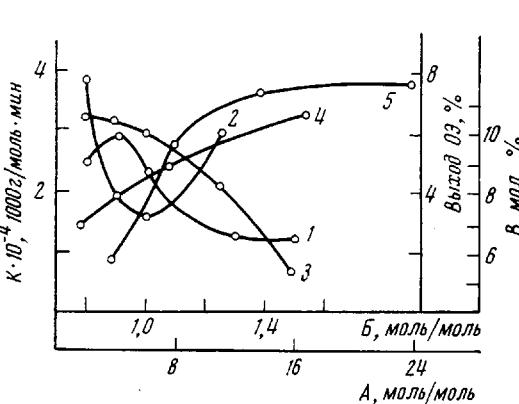


Рис. 1

Рис. 1. Изменение выхода олигоэфира (1, 5), условной константы скорости реакции (2, 4), количества разложившейся щавелевой кислоты (В) (3) от соотношения исходных компонентов (A – число молей C₆H₆ на 1 моль [COOH]₂; Б – число молей [COOH]₂ на 1 моль гликоля)

Рис. 2. Зависимость условной константы скорости реакции от скорости перемешивания

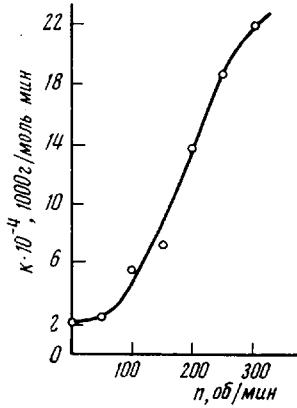


Рис. 2

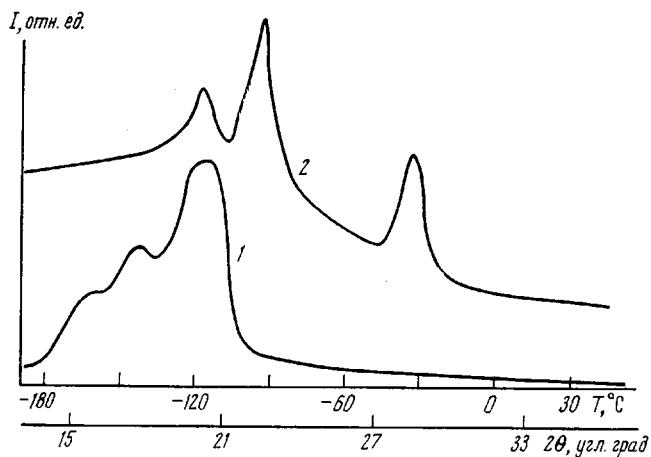


Рис. 4. Дифрактометрическая кривая (2) и кривая РТЛ (1) для образцов ОДЭГО

что не позволило нам подсчитать рентгеновскую степень кристалличности ОДЭГО. Однако о степени кристалличности можно судить также по форме линии ЯМР-спектра ОДЭГО. Такой спектр характерен для веществ, имеющих как кристаллические, так и некристаллические области. Подсчет степени кристалличности производили по линии спектра ЯМР по методике [11]. Рассчитанная таким образом степень кристалличности составляет ~9 %. О степени кристалличности можно судить также по виду кривой вышивания РТЛ (рис. 4, кривая 1). Если значение интенсивности максимума, связанного с процессом стеклования, превышает значение интенсив-

К статье А. Ф. Алкенис и др.



Рис. 3. Дифрактограмма ОДЭГО

К статье Т. М. Фрунзе и др., к стр. 696

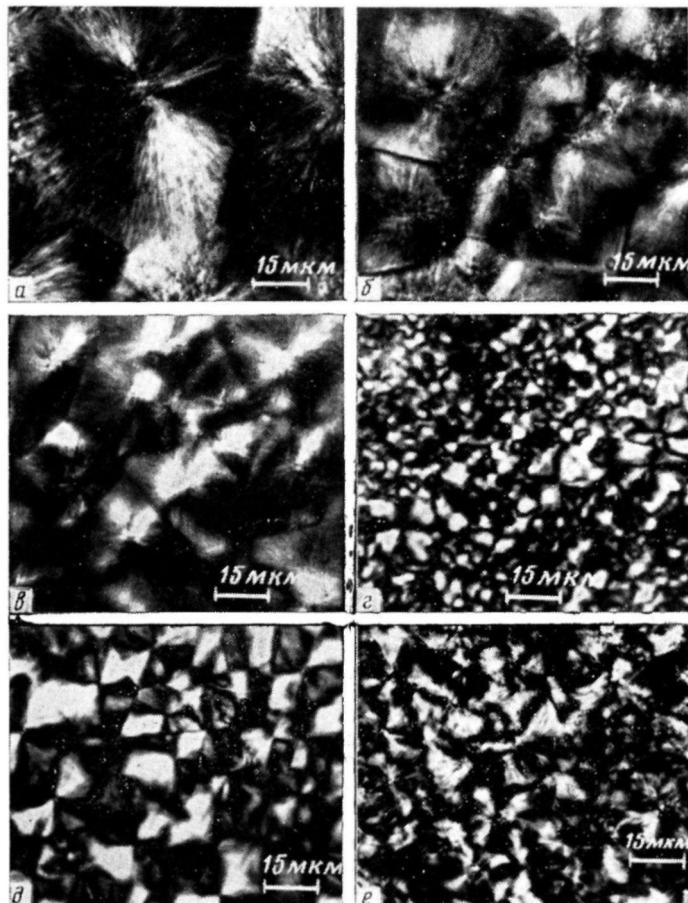


Рис. 5. Микрофотографии структуры гомо- и сополимеров ω -додекалактама с ϵ -капролактамом, содержащих 100 (a), 93 (б), 75 (в), 42 (г), 30 (д) и 0 мол. % додекалактама

ности максимума, связанного с процессами вращений и колебаний боковых групп основной цепи или ее минимальных поворотных изомеров, то можно сказать, что кристалличность такого вещества $\leq 0,1$.

Определение размера кристаллитов проводили по расширению линий, пользуясь формулой, предложенной Шеррером по методике, подробно изложенной в работе [12]. Размер кристаллических областей ОДЭГО составляет $\sim 250 \text{ \AA}$. Исследование ОДЭГО методом ЯМР показало, что линия ЯМР имеет сложную форму. Это является следствием двухфазности системы (ОДЭГО – кристаллический олигомер). Нами было проведено исследование зависимости значения второго момента от температуры в интервале

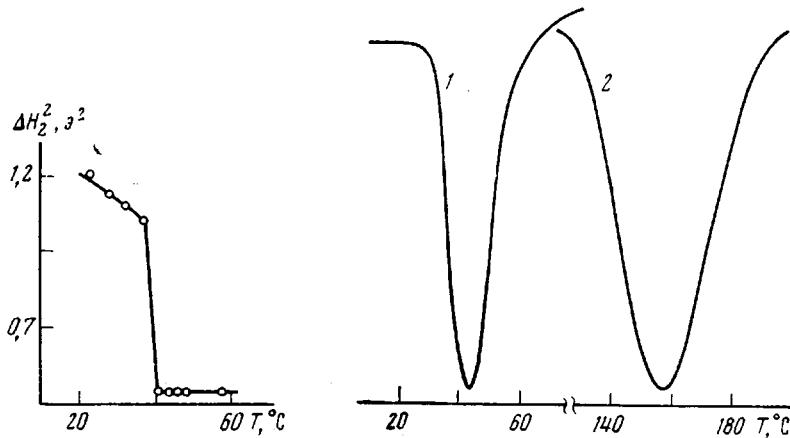


Рис. 5

Рис. 5. Температурная зависимость ΔH_2^2 для ОДЭГО

Рис. 6. Кривая ДТА образцов ОДЭГО (1) и ОЭГО (2) в области температуры плавления

Рис. 6

20–60° (рис. 5); определена температура плавления кристаллических областей, которая составляет 42°; температура плавления была зафиксирована по исчезновению широкой компоненты в линии ЯМР-спектра для ОДЭГО. Из рис. 5 видно, что плавление происходит резко в довольно узком температурном интервале, который составляет 5°. Изучение процесса плавления ОДЭГО производили также методом ДТА (рис. 6). $T_{\text{пл}}$ ОДЭГО 43°, т. е. близка т. пл., определенной методом ЯМР; интервал плавления, по данным ДТА, составляет 10°. Релаксационные переходы для ОДЭГО в низкотемпературной области были изучены нами методом РТЛ. Анализируя форму кривой высвечивания ОДЭГО (рис. 4), можно сказать, что наличие максимумов при температурах -116 и -142° связано с процессами стеклования и вращением и колебанием боковых групп основной цепи или ее минимальных поворотных изомеров соответственно. Интенсивный максимум РТЛ при температуре -116° определяет температуру стеклования ОДЭГО, узкий максимум стеклования ОДЭГО с резким подъемом и спадом указывает на однородность этого олигомера по структуре кинетических сегментов. Нарушение статистичности расположения мономерных единиц проявляется в появлении сегментов с различными потенциальными барьерами, характеризующими их движение. Это приводит к появлению довольно широкого спектра времен релаксации и уширению максимума стеклования. Из рис. 4 видно, что при температуре ниже температуры стеклования наблюдается еще один менее интенсивный и несимметричный максимум, который, возможно, определяется процессами, указанными выше. Несимметричность данного максимума РТЛ позволяет предположить, что последний может быть разделен на два максимума. Это, в свою очередь, предполагает наличие двух видов кинетических единиц.

Таблица 2

**Характеристика олигомеров, полученных при поликонденсации глицерина
с щавелевой кислотой**

ОН/СООН (в исходной смеси)	Кислотное число, мг КОН/г	Содержание влаги, вес. %	η (по Гепплеру), спуазы	Число омыления, мг КОН/г	
				найдено	вычислено
1,50	0,21	0,14	8,700	548	768
1,60	0,20	0,15	1,830	512	738
1,70	0,26	0,14	8,260	500	710
1,80	0,73	0,07	8,220	500	680
1,90	0,63	0,42	4,920	530	656
2,25	0,10	0,07	1,770	473	584
2,85	0,29	0,10	1,100	302	490
3,00	0,87	0,12	4,330	349	470

По изложенному в настоящей статье способу был произведен процесс поликонденсации щавелевой кислоты с глицерином [9]. Синтезированы олигоэфиры с различными соотношениями гидроксильных групп к карбоксильным (3,0–1,5). Но, как показывают данные, приведенные в табл. 2, свойства полученных олигоглицерооксалатов отличаются от ожидаемых. Прежде всего это относится к характеру изменения вязкости. Как видно, при изменении соотношения гидроксильных групп к карбоксильным в широком диапазоне вязкость полученных олигоглицерооксалатов меняется довольно необычно. То же можно сказать и о значении чисел омыления по сравнению с вычисленными. Одновременно необходимо отметить, что при соотношении гидроксильных групп к карбоксильным, равном 1,5, гелеобразование не происходило. Это дает основание предполагать, что какая-то часть щавелевой кислоты претерпевает деструкцию во время синтеза, тем самым нарушая условия гелеобразования.

Институт химии древесины
АН ЛатвССР
Московский государственный
педагогический институт
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
14 IV 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Рогожин, Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1952, стр. 11.
2. В. В. Коршак, С. В. Рогожин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1952, 531.
3. В. В. Коршак, С. В. Рогожин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1954, 541.
4. Н. М. Эмануэль, Д. Т. Кнорре, Курс химической кинетики. «Высшая школа», 1969, стр. 51.
5. Л. Б. Соколов, Поликонденсационный метод синтеза полимеров, «Химия», 1966, стр. 109.
6. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Гетероцепные полиэфиры, Изд-во АН СССР, 1958, стр. 246.
7. Краткий справочник химика, Госхимиздат, 1963, стр. 190.
8. Макромолекулярные синтезы, 1966, вып. 1, стр. 52.
9. Э. Ф. Бейнарович, А. Ф. Алкснис, Д. М. Деме, Я. А. Дундуурс, Ч. М. Миклашевич, В. О. Озола, Я. А. Сурна, В. Ф. Бурлуцкий, И. Х. Назмутдинова, С. Г. Желтакова, У. К. Стирна, И. В. Грузиньш, О. К. Штейнберг, А. А. Серебряникова, Авт. свид. СССР 403701, 1973; Бюлл. изобретений, 1973, 43.
10. Н. Я. Бубен, В. И. Гольданский, Л. Ю. Златкевич, В. Г. Никольский, В. Г. Раевский, Высокомолек. соед., A9, 2275, 1967.
11. И. Я. Слоним, А. Н. Любимов, Ядерный магнитный резонанс в полимерах, «Химия», 1966.
12. М. А. Мартынов, К. А. Вылегжанина, Рентгенография полимеров, «Химия», 1972.
13. Краткая химическая энциклопедия, Изд-во «Советская энциклопедия», 1961.
14. Справочник химика, Госхимиздат, 1963.
15. Д. М. Деме, А. Ф. Алкснис, Я. А. Сурна, Изв. АН ЛатвССР, серия химич., 1974, 214.
16. А. Ф. Алкснис, Д. М. Деме, И. В. Грузиньш, В. О. Озола, У. К. Силис, Я. А. Сурна, Изв. АН ЛатвССР, серия химич., 1974, 326.