

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 1998, том 40, № 12, с. 1925–1931

СИНТЕЗ

УДК 541.64:547.292

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА БЛОЧНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ НАТРИЕВОЙ СОЛИ МОНОХЛОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ¹

© 1998 г. Д. К. Поляков, И. А. Чеботарева, В. И. Селихова, Ю. А. Зубов

Государственный научный центр Российской Федерации
“Научно-исследовательский физико-химический институт имени Л. Я. Карпова”
103064 Москва, ул. Воронцово поле, 10

Поступила в редакцию 30.12.97 г.

Принята в печать 13.07.98 г.

Показано, что блочная поликонденсация натриевой солиmonoхлоруксусной кислоты в свободно-свободном состоянии протекает с большим температурным перепадом между центром реакционного сосуда и термостатом. Предложен метод контроля кинетики поликонденсации в условиях, когда указанный перепад не превышает 5–10°C. Найдено, что реакция характеризуется высоким значением кажущейся энергии активации, которая в интервале 135–145°C составила 150 кДж/моль, а в интервале 145–155°C – 175 кДж/моль. Методом ДСК продемонстрировано, что основному экзотермическому эффекту могут сопутствовать два эндо-пика, причем постполиконденсационный связан с плавлением образовавшегося полимера, а предшествующий – вероятно, с частичным плавлением используемой соли. Истинный тепловой эффект реакции, не осложненный сопутствующими фазовыми превращениями, оценен в 150 Дж/г.

Известно, что основным способом получения биоразлагаемых алифатических сложных полиэфиров является полимеризация циклических сложных эфиров (моно- или дилактонов) [1], а также поликонденсация оксикислот [2]. Между тем, еще в прошлом веке было установлено, что аналогичные полиэфиры могут быть получены и из солей α -галоидпроизводных карбоновых кислот, в частности, из натриевой соли monoхлоруксусной кислоты ее термической конденсацией с отщеплением соответствующего металлогалогенида [3], однако дальнейшего развития термополимеризованная поликонденсация не получила, поскольку не удалось синтезировать качественный полимер с высокой ММ [4]. Трудности, связанные с гетерогенным (или твердофазным) протеканием реакции, удается преодолеть переходом к раствору, однако для этого приходится натриевый катион соли заменить на четвертичный триэтиламмоний, а в качестве растворителя применять нит-

рометан [5]. В этом случае может быть достигнут высокий выход полимера (84%) и достаточно высокая ММ с температурой плавления кристаллической фазы 217–220°C.

В самое последнее время в связи с интенсивным развитием исследований в области биоразлагаемых материалов, а также поиском достаточно дешевых и доступных источников сырья для них наблюдается возврат интереса к твердофазным поликонденсационным процессам на основе солей галоидированных карбоновых кислот. Так, нами с помощью рентгенографического анализа установлена идентичность параметров кристаллической структуры поликонденсационного (монохлорацетат натрия при 146°C) и полимеризационного (гликогид, 160°C, катализатор $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) полимеров [6]. Величины больших периодов составляли 72.2 Å для полимеризационного и 60.5 Å для конденсационного полигликогида, степени кристалличности различались незначительно ($77 \pm 2\%$ и $80 \pm 2\%$ соответственно). Установлено, что поликонденсационный полимер высоконаполнен

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-33865).

(50 мас. %) мелкодисперсным хлористым натрием, имеющим преимущественный размер кристаллитов 400–600 Å, в то время как кристаллиты обоих типов полимеров имели размер 200–300 Å. На основании весьма быстрой кристаллизации выделяющегося в результате реакции хлорида натрия, периоды решетки которого не отличались от периодов решетки макрокристаллов, а также малого влияния этого "наполнителя" на структуру образующегося полимера сделан вывод о неравновесном характере поликонденсации хлорацетата натрия в отличие от поликонденсации оксикислот, где выделяющаяся вода должна выводиться из сферы реакции.

Методами ДСК, тонкоструктурной рентгеновской спектроскопии, аргентометрии по выделившемуся хлористому натрию и ЯМР-спектроскопии исследована кинетика наблюдаемых превращений в области 150–190°C. Показано, что кинетические зависимости, полученные различными методами, удовлетворительно совпадают и имеют сигмоидальную форму, почти не изменяющуюся с температурой. Установлено отсутствие каких-либо промежуточных продуктов реакции [7]. В работе [8] исследования распространены на галоидоцетаты с различными катионами (натрий, калий, кальций, серебро) и анионами (хлор-, бром-, иодацетаты) и продемонстрировано, что тепловые эффекты реакций существенно изменяются в зависимости от их природы. Одновременное исследование кинетики твердофазной полимеризации бромоцетата натрия методами ДСК и тонкоструктурной рентгеновской абсорбции с непрерывной фиксацией хода реакции также показало близкие результаты [9]. В работе [10] предпринята попытка исследования термической конденсации бромоцетата рубидия, сольватированного бромуксусной кислотой (мольное соотношение 1 : 1). Методом ДСК обнаружен не наблюдавшийся ранее небольшой эндотермический пик с $\Delta H = 11.3$ кДж/моль при 119.9°C, предшествующий основному экзотермическому пiku, который приписан теплоте плавления сольватированной соли и образованию жидкой фазы в ходе реакции. Основной экзотермический пик далее разделяется на две составляющие: при 124.5°C – рекристаллизация несолватированного бромида рубидия и собственно его конденсация, сопровождающаяся термическим разложением. Установлена возможность конденсации солей хлорзамещенных гомологов карбоновых кислот (молочной и масляной), причем не только для α -, но и для β -замещения с менее подвижным хлором [11].

Как видно из приведенного перечня публикаций, интерес к возможности получения полигли-

колида конденсацией солей галоидзамещенных карбоновых кислот весьма велик, так как указанный способ проще и дешевле полимеризационного и открывает ряд новых возможностей, связанных с наполненностью системы высокодисперсными нетоксичными металлогалогенидами. Однако на данный момент один из центральных вопросов, решение которого необходимо для создания новой технологии твердофазного получения полигликолида, остается открытым. Речь идет о возможности эффективного отвода достаточно большого тепла реакции (25–65 кДж/моль) в таких плохопроводящих системах, как мелкокристаллические соли галоидсодержащих карбоновых кислот в свободнонасыщенном состоянии, причем в макрообразцах, моделирующих будущую технологию.

С этой целью в настоящей работе предпринята попытка изучения кинетики твердофазной поликонденсации и оценки тепловых эффектов, возникающих в ходе реакции в различных условиях ее осуществления.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный монохлорацетат натрия представлял собой однородный мелкокристаллический порошок со средним размером частиц 50–100 мкм; его плотность в свободнонасыщенном состоянии составляла 0.85–0.95 г/см³. В большинстве опытов использовали соль промышленной степени чистоты (содержание основного вещества 93–94%, примеси хлорида натрия 0.5%, карбонатов 1.5%, ацетата натрия 0.5%, воды 1–3%). Специальным введением добавок перечисленных примесей в количестве до 20% показано незначительное их влияние на характер процесса поликонденсации. Очистка соли заключалась в нескольких рекристаллизациях ее из раствора в метаноле или в этаноле. Поликонденсацию порошка соли проводили в тонкостенных стеклянных ампулах диаметром 5–24 мм, высота слоя соли 30–50 мм. Кинетику процесса регистрировали по тепловыделению в центре сосуда с помощью хромель-копелевой термопары; ошибка измерения температуры составляла ± 0.05 °С. Тепловые эффекты поликонденсации измерены методом ДСК на приборе "Mettler TA 3000", навеска образцов 10–20 мг, ошибка при измерении температуры составляла ± 2 °С. Температуру плавления получаемых полимеров оценивали капиллярным методом или ДСК. Выход полимера определяли отмыккой поликонденсата водой, полноту отмычки контролировали пробой на азотнокислое серебро.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

После помещения ампулы с солью в термостат в течение нескольких минут происходило ее разогревание и начиналась реакция, сопровождаемая характерным, дополнительным по сравнению с термостатом, подъемом температуры, величина и форма кривой которого зависела от принятых условий. Показано, что для соли 93–94%-ной чистоты в интервале 135–155°C начало реакции отмечалось сразу же вслед за выравниванием температуры термостата и содержимого ампулы; индукционный период практически отсутствовал. Возникающий температурный перепад и форма кривых в координатах ΔT –время зависели от величины поперечного сечения ампулы и температуры термостата. Установлено, что при наиболее неблагоприятных условиях теплосъема (диаметр ампулы 24 мм, температура термостата 155°C) перегрев реакционной массы в центре сосуда имел характер температурного всплеска и достигал 100°C, что сопровождалось газовыделением, спеканием и интенсивным потемнением поликонденсата (рис. 1а). Обращает на себя внимание факт резкого увеличения температурного скачка при проведении реакции при 145°C и выше (рис. 1а, 1б). Указанное явление, возможно, связано с появлением жидкой фазы в системе, поскольку одновременно сопровождалось спеканием поликонденсата. Форма наблюдаемых кривых в указанном интервале характеризовалась крутым передним фронтом и плавным последующим спадом температуры в течение 1–2 ч. Проведение реакции при 135°C не вызывало значительного саморазогревания системы даже в условиях больших реакционных объемов, однако время, необходимое для достижения конверсии, близкой к стехиометрии, существенно возрастало (рис. 1в).

Анализ зависимости наблюдавшихся температурных перепадов от диаметра реакционной ампулы показал, что соблюдается удовлетворительная линейность между этими параметрами, причем наклон прямых с увеличением температуры термостата существенно возрастал (рис. 2). Следует отметить, что данный эксперимент отражает усредненное распределение температуры по диаметру ампулы, в то время как ее флуктуации в отдельных точках системы могут существенно отличаться от среднеградиентных значений. Об этом свидетельствуют микронеоднородности окраски частиц поликонденсата, обнаруживаемые

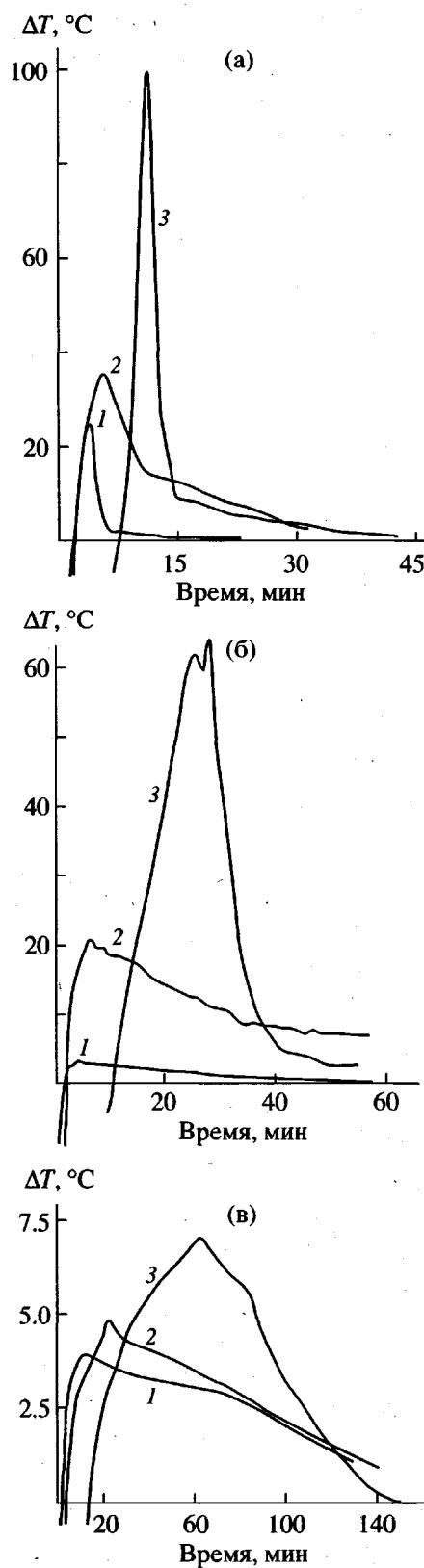


Рис. 1. Зависимость температуры в центре реакционного сосуда от времени при поликонденсации моноклорацетата натрия в сосудах диаметром 5 (1), 9 (2) и 24 мм (3). Температура термостата 155 (а), 145 (б) и 135°C (в).

² 100%-ной конверсии при поликонденсации соответствует по стехиометрии 50%-ный выход полимера. Некоторое снижение этого значения наблюдалось за счет отмычки водорастворимых олигомеров, образующихся в ходе реакции или в результате гидролиза полимера.

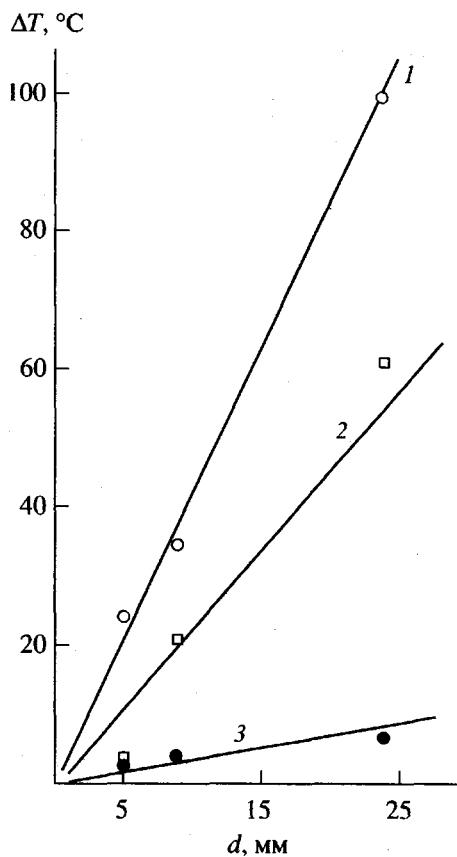


Рис. 2. Зависимость температурных перепадов от диаметра реакционного сосуда при температуре термостата 155 (1), 145 (2) и 135°C (3).

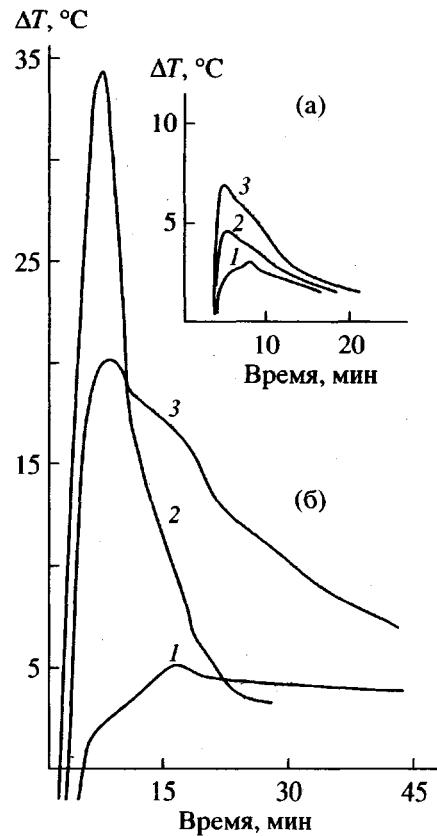


Рис. 3. Сравнительная зависимость температурных перепадов от времени при поликонденсации моноклорацетата натрия в вазелиновом масле (а) и в свободнонасыпном состоянии (б). Диаметр сосуда 9 мм, температура 135 (1), 145 (2) и 155°C (3).

под микроскопом (более глубокая окраска соответствует более высокой температуре реакции). Такие флуктуации температуры несомненно обусловлены гетерогенным характером, высокой скоростью реакции и малой теплопроводностью соли в свободнонасыпном состоянии.

С целью приближения хода реакции к изотермическим условиям серия экспериментов, в которых наблюдалась высокие температурные перепады, повторена, причем хлорацетат натрия приготовлен в виде пасты в вазелиновом масле, хорошо смачивающем соль и улучшающем теплопроводность системы. Соответствующие данные приведены на рис. 3, из которого видно, что температура в центре реакционного сосуда в присутствии вазелинового масла (рис. 3а) приближается к температуре термостата, при этом форма кинетических кривых практически не изменяется. Это позволило после графического интегрирования кинетических кривых представить кинетику про-

цесса в координатах степень превращения–время (степень превращения α рассчитывали как отношение доли площади под кривой $\Delta T - t$ за время $t_i - t_0$ к общей площади). Пример кривых в новых координатах приведен на рис. 4. Можно отметить, что даже в случае, когда перегрев в центре ампулы превышал 30°C (диаметр 9 мм, 155°C, рис. 1а, кривая 2), кривые, полученные в присутствии и в отсутствие вазелинового масла, были идентичны по форме и близки по тангенсу угла наклона на начальных участках.

Найдено, что температурный коэффициент скорости реакции, рассчитанный по максимальному тангенсу угла наклона кинетических кривых $\alpha - t$, зависел от температурного интервала, в котором его определяли. Каждая энергия активации составила 150 кДж/моль в интервале 135–145°C и 175 кДж/моль в интервале 145–155°C. Столь высокие значения энергий активации, по-видимому, характерны для твердофазных

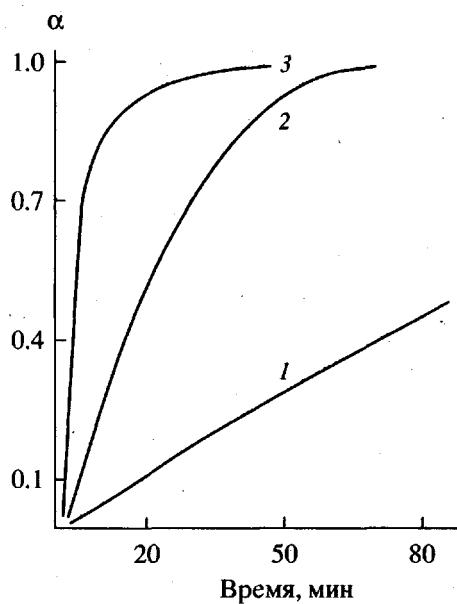


Рис. 4. Кинетические кривые поликонденсацииmonoхлорацетата натрия при 135 (1), 145 (2) и 155°C (3). Диаметр сосуда 9 мм.

процессов, протекающих вблизи температуры фазовых переходов. Так, на примере α , ω -амино-карбоновых кислот в работе [12] было установлено, что их конденсация возможна при температу-

рах на 10–50°C ниже точек плавления. Кинетические кривые характеризовались S-образной формой и энергия активации, определенная по максимальному наклону, оказалась в 2–4 раза выше именно вблизи точек плавления.

С целью обнаружения возможных фазовых превращений в ходе поликонденсации monoхлорацетата натрия, а также количественной оценки теплового эффекта реакции методом ДСК подробно изучено поведение системы на образцах разной степени чистоты и режима измерений.

На рис. 5а приведены термограммы образцов промышленного monoхлорацетата натрия, снятые при различных скоростях нагревания v . Видно, что при $v = 10$ град/мин наблюдается единственный экзотермический пик с максимумом при 184.3°C, $\Delta H = 183$ Дж/г. При $v = 1$ град/мин экзотермический максимум понижается до 157.6°C, а тепловой эффект возрастает до 252 Дж/г. При этом после основного экзотермического пика появляется несколько эндотермических пиков с общим $\Delta H = 23.3$ Дж/г, которые обусловлены плавлением кристаллической фазы образованного полимера (наличие нескольких эндо-пиков может быть связано с протеканием рекристаллизационных процессов в ходе сканирования). Значения ΔH

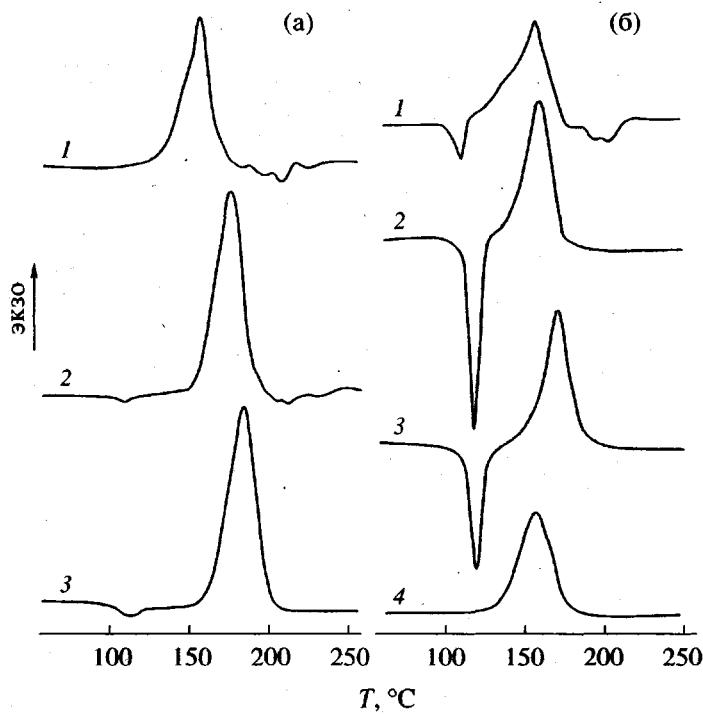


Рис. 5. Термограммы ДСК неочищенного (а) и очищённого (б) monoхлорацетата натрия при скорости нагревания 1 (1), 5 (2) и 10 град/мин (3); 4 – повторное нагревание со скоростью 5 град/мин после предшествующего до 120°C и последующего охлаждения до 40°C.

экзотермического эффекта для различных образцов монохлорацетата натрия при $v = 1$ град/мин составляла 200–250 Дж/г, что существенно превышало тепловые эффекты при более высоких v , составлявших обычно 140–180 Дж/г. Очевидно, что в случае небольшой величины v экзотермический эффект увеличивался за счет кристаллизации полигликолида в процессе реакции. Об этом свидетельствуют наблюдающиеся на рис. 5 (термограммы 1) эндо-эффекты в области 190–210°C с $\Delta H = 15–30$ Дж/г. Такое поведение системы характерно для образцов монохлорацетата натрия различной предыстории и степени очистки; смещение экзотермического максимума в зависимости от скорости нагревания может достигать 30–40°C.

На рис. 5а можно заметить, что основному экзотермическому пику предшествует небольшой дополнительный эндотермический, с минимумом при 110–115°C и который может свидетельствовать о возникновении жидкой фазы, обусловленной наличием легкоплавких примесей или следов воды (сорбированной или химически связанный в продуктах гидролиза). Для исключения возможных примесей образцы монохлорацетата натрия были несколько раз перекристаллизованы из этилового спирта при комнатной температуре. Соответствующие термограммы, снятые также при разных v , представлены на рис. 5б. Видно, что в этом случае мелкокристаллический порошок соли обнаруживает ярко выраженный эндо-эффект, положение минимума которого изменяется относительно мало (114–118°C), в то время как экзо-максимум возрастает с повышением v на 27°C. Обнаруженный эндо-эффект мало изменяется, если соль подвергнута вакуумированию, но практически полностью исчезает, если соль предварительно нагреть до температуры, немногого перекрывающей температуру эндо-минимума. Из рис. 5б видно, что образец, нагретый до 120°C со скоростью 5 град/мин, а затем охлажденный до 40°C с той же скоростью, при повторном нагревании не показывает эндо-эффекта; ΔH при этом составляет 150 Дж/г. По-видимому, это наиболее близкий к истинному значению тепловой эффект поликонденсации, так как он не перекрывается сопутствующими эндо-эффектами. Приведенный в литературе брутто-эффект при 197.6°C составил 217.2 Дж/г [8].

По нашему мнению, зависимость экзо-максимума от скорости нагревания (неstationарная кинетика, микрообразцы) обусловливается теми же причинами, что и сигмоидальный характер кинетических кривых, получаемых при условиях, близких к изотермическим (макрообразцы). Эти-

ми причинами могут быть рост числа активных центров, ведущих поликонденсационный процесс (их природа на данный момент не ясна) или, что более вероятно, возрастание реакционного объема, в котором развивается реакция и который на данный момент определяет скорость процесса в целом.

Увеличение реакционного объема может происходить по нескольким причинам, одна из которых не связана с наличием легкоплавких примесей или воды и заключается в том, что полигликолид, имеющий температуру стеклования 36°C [13], в принципе может быть той средой, в которой развивается реакция. Необходимым условием этого является растворимость монохлорацетата натрия в полигликолиде (или его олигомерах). Можно отметить, что большинство образцов при $v = 5–20$ град/мин действительно не показывают постполиконденсационного эндо-пика и, следовательно, не содержат закристаллизованного полимера.

Таким образом, настоящими исследованиями установлено, что процесс поликонденсации монохлорацетата натрия характеризуется относительно невысоким тепловым эффектом, следовательно, основной причиной возникающих перегревов является низкая теплопроводность соли в свободнонасыщенном состоянии. Версия, изложенная в работе [7] и трактующая поликонденсацию как твердофазную реакцию при отсутствии каких-либо интермедиатов, по нашему мнению, нуждается в дополнительных обоснованиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lotgren A., Albertsson A.-C., Dubois P., Jerome R.J. M.S. // Rev. Macromol. Chem. Phys.* 1995. V. 35. № 3. P. 379.
2. *Gruber C.A. Pat. 5357035 USA. 1994.*
3. *Bischoff C.A., Walden P. // Liebigs Ann. Chem.* 1894. B. 179. S. 45.
4. *Acaxara T., Катаяма С. // Коге кагаку дзасси.* 1969. Т. 67. № 2. С. 362.
5. *Pinkus A.G., Subramanyan R. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1984. V. 22. № 5. P. 1131.
6. *Зубов Ю.А., Селихов В.И., Щирец В.С., Чеботарева И.А., Поляков Д.К. // Высокомолек. соед. Б.* 1995. Т. 37. № 10. С. 1784.
7. *Epple M., Troger L. // J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1996. № 1. P. 11.
8. *Epple M., Kirschnick H. // Chem. Ber.* 1996. B. 129. № 9. S. 1123.
9. *Epple M., Sazama U., Reller A., Hilbrandt N., Martin M., Troger L. // Chem. Commun.* 1996. № 15. P. 1755.

10. Epple M., Kirschnick H., Greaves G.N., Sankar G., Thomas J.M. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1996. V. 92. № 24. P. 5035.
12. Волохина А.В., Богданов М.Н., Кудрявцев Г.И. // Высокомолек. соед. 1960. Т. 2. № 1. С. 92.
11. Epple M., Kirschnick H. // Liebigs Ann. Recueil. 1997. P. 81.
13. Vainionpaa S., Rokkanen P., Tormala P. // Prog. Polym. Sci. 1989. V. 14. № 5. P. 679.

Block Polycondensation of Monochloroacetic Acid Sodium Salt

D. K. Polyakov, I. A. Chebotareva, V. I. Selikhova, and Yu. A. Zubov

*Karpov Institute of Physical Chemistry, State Research Center of the Russian Federation,
ul. Vorontsovo pole 10, Moscow, 103064 Russia*

Abstract—Block polycondensation of a monochloroacetic acid sodium salt in the free-poured state proceeds with a high temperature gradient between the center of reaction vessel and thermostat. A method for controlling the polycondensation kinetics is proposed for the conditions when this gradient does not exceed 5–10°C. It was found that the reaction is characterized by a high value of the apparent activation energy, reaching 150 kJ/mol at 135–145°C and increasing to 175 kJ/mol at 145–155°C. DSC data showed that the main exothermal effect may be accompanied by two endothermal peaks, the post- polycondensation process being probably related to the partial melting of the salt. The true thermal effect of the reaction, not complicated by the side phase transitions, is estimated at 150 kJ/g.