

УДК 541.49+541.64

**А. А. Чебаненко¹, Е. Э. Марцинко¹, И. И. Сейфуллина¹, С. Н. Савин¹,
Т. В. Ложичевская²**¹ Одесский национальный университет, кафедра общей химии и полимеров
ул. Дворянская 2, Одесса, 65082, Украина² Одесский государственный медицинский институт, кафедра
фармацевтической химии, Валиховский пер. 2, Одесса, 65082, Украина**АКТИВАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИГЛИКОЛЬ-
МАЛЕИНАТФТАЛАТА СОЕДИНЕНИЯМИ ТИТАНА, ОЛОВА
И ГЕРМАНИЯ С ГИДРОКСОКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ**

В качестве активаторов поликонденсации малеиновой и фталевой кислот с этиленгликолем исследованы композиции хлоридов Ti^{4+} , Sn^{4+} , Ti^{3+} с рядом гидроксокарбонновых кислот: лимонной, винной, яблочной, а также комплексы Ge^{4+} с последними. Предложены системы для промышленного использования при производстве полиэфиров дикарбонновых кислот с гликолями.

Ключевые слова: поликонденсация, полигликольмалеинатфталат, тетрахлорид олова, яблочная кислота.

Полигликольмалеинатфталат (ПГМФ) используется как основной компонент ненасыщенных полиэфирных смол (НПС) при получении полимерных композиционных материалов. Благодаря невысокой стоимости и хорошим эксплуатационным характеристикам в отверждённом состоянии сополимеров с виниловыми мономерами на сегодняшний день НПС на основе ПГМФ имеют наибольшую долю в производстве термореактивных олигомеров [1, 2]. Их синтез в промышленности проводят при 180–200 °С в течение нескольких часов. В качестве катализатора используют *p*-толуолсульфокислоту, которая хотя и позволяет несколько снизить температуру процесса (на 10–20 °С) и увеличить скорость, но ухудшает качество полученного ПГМФ.

Ранее нами было установлено [3], что комплексы германия с такими гидроксокарбонновыми кислотами как лимонная и яблочная активируют процессы поликонденсации малеинового ангидрида с этиленгликолем. Их применение позволяет не только на порядок увеличить скорость реакции, но и снизить ее температуру с 180 до 155 °С. Однако, высокая стоимость германия и его соединений не позволяет предложить такие катализаторы для промышленного использования. Для того, чтобы приблизить условия эксперимента к максимально отвечающим требованиям промышленности, было решено в настоящей работе изменить состав исследуемых систем и вместо дорогостоящих комплексов германия использовать в качестве активаторов композиции хлоридов Ti^{4+} , Sn^{4+} , Ti^{3+} с лимонной, винной и яблочной кислотами.

Предварительно, с целью сравнения были изучены процессы поликонденсации фталевой кислоты (ФК) с этиленгликолем (ЭГ) в присутствии различных кислот: яблочной (H_3Mal), винной (H_4Tart), лимонной (H_4Citr),

молочной (H_2Lact), галловой (H_4Gal), салициловой (H_2Sal), миндальной (H_2Mand). Указанные кислоты классификации ч.д.а. предварительно сушили при $80\text{ }^\circ\text{C}$ в воздушном термостате до постоянной массы, а ЭГ ч.д.а. использовали без дополнительной очистки и дегидратации. Состав смеси: 0,25 моль ФК, 0,55 моль ЭГ и 0,25 моль кислоты. Для изучения кинетики поликонденсации была собрана установка (рис. 1).

Процесс поликонденсации проводили на масляной бане при постоянном перемешивании и периодическом отборе проб с последующем определением кислотного числа смеси по методике [4]. Пробу массой 150–200 мг помещали в предварительно взвешенный стеклянный бюкс, определяли массу с точностью до 0,0001 г, растворяли в 10 мл ацетона, затем титровали 0,01 н. раствором КОН в этаноле в присутствии фенолфталеина до устойчивой в течение 30 секунд розовой окраски.

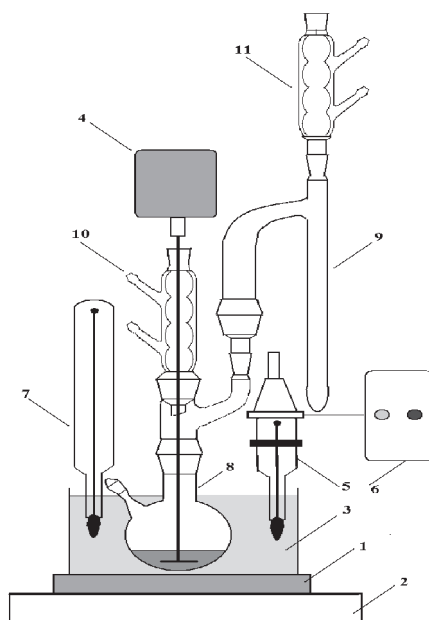


Рис. 1. Установка для изучения кинетики поликонденсации:

- 1 — электроплитка, 2 — подставка, 3 — масляная баня, 4 — электро мешалка,
- 5 — контактный термометр, 6 — реле, 7 — термометр, 8 — колба на 250 мл,
- 9 — насадка Дина-Старка, 10, 11 — обратный холодильник

При изучении изотермических процессов прогрев установки до заданной температуры осуществляли с пустой колбой, а затем проводили замену колб. Таким образом, нагрев колбы с реакционной смесью до заданной температуры занимал не более 5 мин. При изучении зависимости глубины поликонденсации от температуры, контактный термометр отключали от реле, электроплитку подключали к ЛАТРу и регулировали температуру, последовательно увеличивая напряжение на 10–15 В после достижения постоянного значения кислотного числа (КЧ).

Для определения стехиометрического соотношения кислоты и ЭГ необходимо было выяснить, насколько активны гидроксильные группы в процессах этерификации с ЭГ. Для этого сравнивали изменение КЧ при поликонденсации систем: 0,25 моль ФК + 0,55 моль ЭГ + 0,25 моль H_4Tart (рис. 2, кривая 7) и 0,25 моль ФК + 0,30 моль ЭГ + 0,25 моль H_4Tart (рис. 2, кривая 4) при 150 °С. Расчет глубины поликонденсации по данным, представленным на рис. 2 показал, что при учёте участия ОН групп H_4Tart в процессе этерификации, глубина поликонденсации снижается с 30,5% до 22 %, причем эта разница увеличивается с повышением температуры (рис. 3, кривые 4 и 7). Характерно, что при 220 °С глубина снижается с 78% до 49% при заниженном содержании ЭГ. Это свидетельствует о крайне низкой активности гидроксогрупп в рассматриваемых процессах.

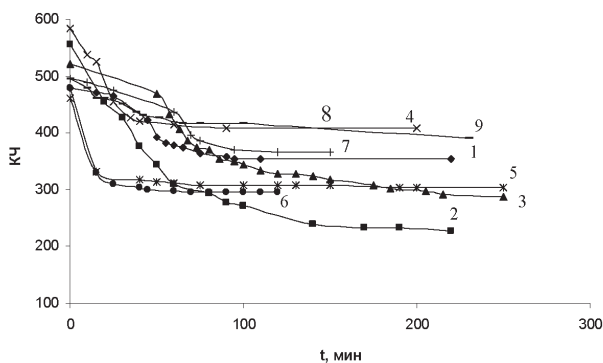


Рис. 2. Кинетика поликонденсации ($T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$) в системах состава: 0,25 моль ФК + 0,55 моль ЭГ + 0,25 моль А, где А = ФК (1), H_3Mal (2), H_4Citr (3), H_4Tart (с учётом ОН-групп) (4), H_4Gal (5), H_2Mand (6), H_4Tart (7), H_2Sal (8), H_2Lact (9)

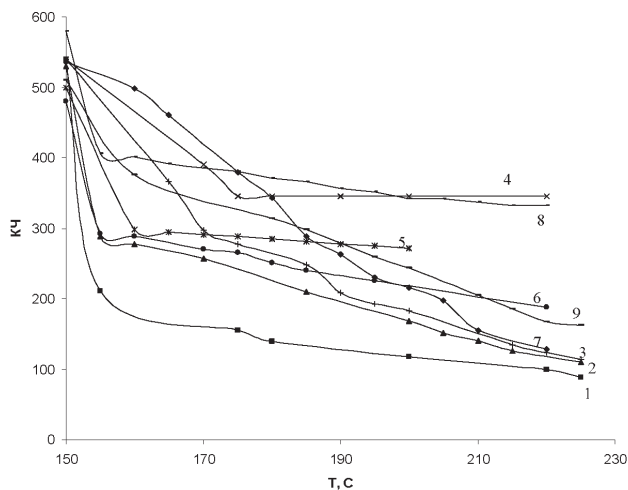


Рис. 3. Максимальные значения КЧ в процессах поликонденсации систем состава 0,25 моль ФК + 0,55 моль ЭГ + 0,25 моль А, где А = ФК (1), H_3Mal (2), H_4Citr (3), H_4Tart (с учётом ОН-групп) (4), H_4Gal (5), H_2Mand (6), H_4Tart (7), H_2Sal (8), H_2Lact (9) при различной температуре

Поэтому при дальнейших расчётах ЭГ брали в стехиометрии по отношению к карбоксильным без учёта гидроксильных групп кислот. Из рис. 3 также видно, что из всех изученных кислот наибольшую активность проявляют H_3Mal , H_4Tart и H_4Citr , поэтому в дальнейшем использовали только эти гидроксокарбоновые кислоты.

Композиции $SnCl_4 \cdot 2H_4Citr$, $SnCl_4 \cdot H_4Tart$, $SnCl_4 \cdot 2H_3Mal$, $TiCl_4 \cdot 2H_4Citr$, $TiCl_4 \cdot H_4Tart$, $TiCl_4 \cdot 2H_3Mal$, $TiCl_3 \cdot 2H_4Citr$, $TiCl_3 \cdot H_4Tart$, $TiCl_3 \cdot 2H_3Mal$ получали добавлением хлоридов соответствующих металлов к насыщенным водным (в случае $TiCl_4$ — спиртовым) растворам гидроксокарбоновых кислот. Полученные смеси оставляли на несколько суток, затем сушили под вакуумом при $50-60^\circ C$ и 5 мм.рт.ст. Продукты представляли собой стеклообразную массу, способную к образованию устойчивых суспензий в ЭГ при интенсивном перемешивании. Композиции Sn^{4+} , Ti^{3+} , в отличие от Ti^{4+} хорошо растворялись в воде при $20^\circ C$. Для сравнения использовали также изученные ранее комплексы германия (IV) $H_2[GeMal_2]$, $H[GeTart]$, $H_2[GeHCitr_2]$, которые получали по методикам, приведённым в работах [5, 6]. Полученные комплексы германия представляют собой кристаллы белого цвета, хорошо растворимые как в воде, так и в ЭГ.

В связи с тем, что для промышленного производства полиэфирных смол наиболее оптимальной системой является ФК : МК : ЭГ = 1:1:2, для дальнейших исследований мы использовали систему состава 0,25 моль ФК + 0,25 моль МК + 0,55 моль ЭГ (избыток 10%, как рекомендовано в [1, 4]).

Как видно из рисунка 4, только $TiCl_4 \cdot 2H_3Mal$ несколько активизирует поликонденсацию, а $TiCl_4 \cdot 2H_4Citr$ и $TiCl_4 \cdot H_4Tart$ снижают скорость этого процесса. Обращает на себя внимание тот факт, что в присутствии указанных композиций скорость реакций при $150^\circ C$ различна. С повышением температуры до $220^\circ C$ (таблица) в рассматриваемых системах степень поликонденсации становится практически одинаковой (рис. 5).

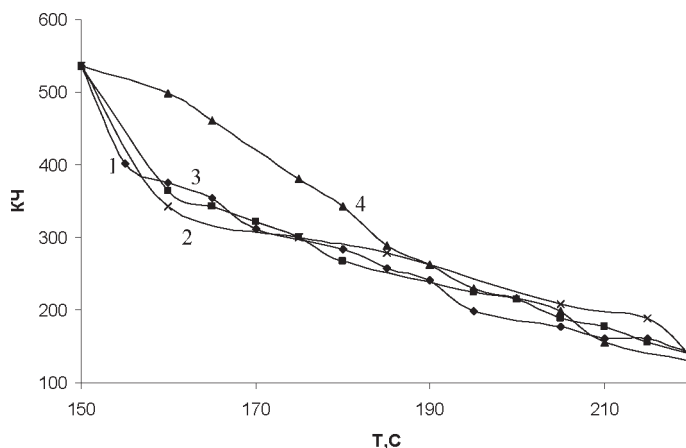


Рис. 4. Изменение КЧ от времени при поликонденсации ($T = 150^\circ C$) систем состава 0,25 моль ФК + 0,25 моль МК + 0,55 моль ЭГ, содержание активатора 1 мол%: 1- $TiCl_4 \cdot 2H_4Citr$; 2 — $TiCl_4 \cdot H_4Tart$; 3 - $TiCl_4 \cdot 2H_3Mal$; 4 — без активатора

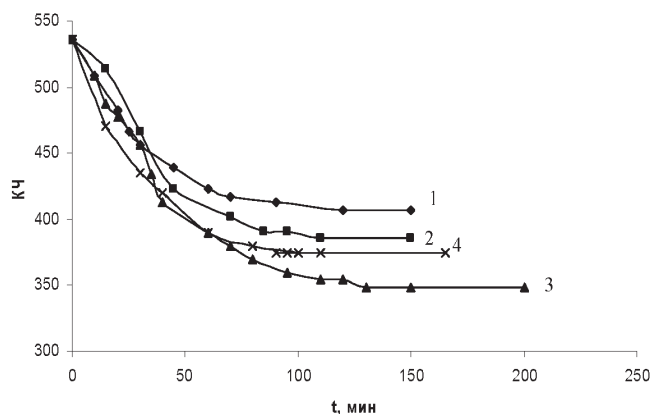


Рис. 5. Максимальные значения КЧ в процессах поликонденсации систем состава 0,25 моль ФК + 0,25 моль МК + 0,55 моль ЭГ, содержание активатора 1 мол%: 1- $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{H}_4\text{Citr}$; 2 — $\text{TiCl}_4 \cdot \text{H}_4\text{Tart}$; 3 - $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{H}_3\text{Mal}$; 4 — без активатора

Таким образом, использование систем TiCl_4 -гидроксокарбоновая кислота может ускорить или замедлить поликонденсацию в зависимости от природы композиции, но не изменить максимальную глубину превращения. ПГМФ, полученный без активатора представляет собой вязкую прозрачную жидкость светло-желтого цвета. Композиции на основе TiCl_4 окрашивают ПГМФ в болотно-зелёный цвет, при остывании ниже 60–70 °С смола мутнеет.

Аналогичные композиции SnCl_4 при поликонденсации ведут себя гораздо активнее (рис. 6, 7). Менее высокая эффективность активаторов на основе Ti^{4+} по сравнению со Sn^{4+} , возможно, связана с тем, что системы с участием первых полностью гомогенизировать не удалось. Если сравнивать наиболее эффективные активаторы $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{H}_3\text{Mal}$ и $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_3\text{Mal}$, то полученные во втором случае значения КЧ при одинаковом времени и температуре более чем в 1,5 раза меньше.

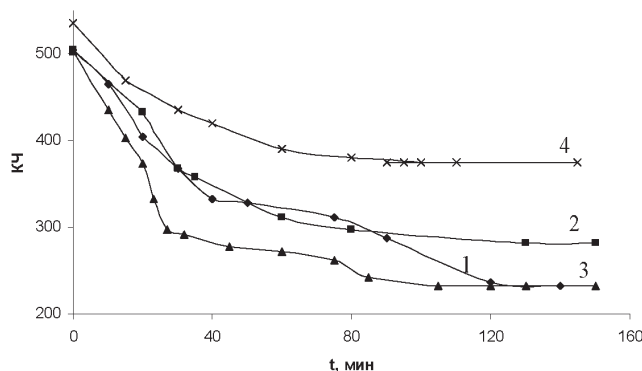


Рис. 6. . Изменение КЧ от времени при поликонденсации ($T = 150\text{ }^\circ\text{C}$) систем состава 0,25 моль ФК + 0,25 моль МК + 0,55 моль ЭГ, содержание активатора 1 мол%: 1- $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_4\text{Citr}$; 2 — $\text{SnCl}_4 \cdot \text{H}_4\text{Tart}$; 3 - $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_3\text{Mal}$; 4 — без активатора.
 $T = 150\text{ }^\circ\text{C}$

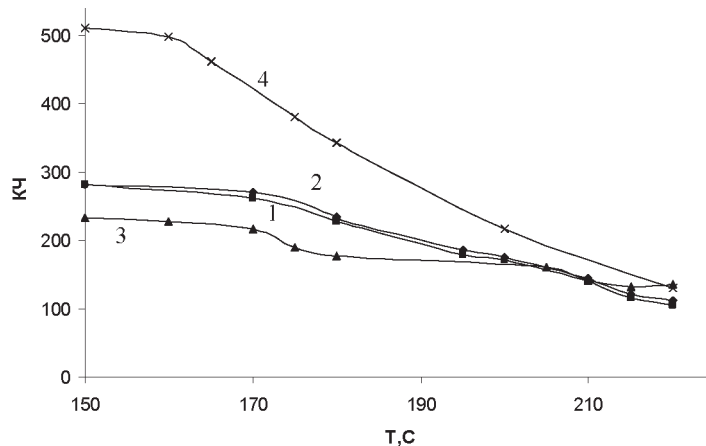


Рис. 7. Максимальные значения КЧ в процессах поликонденсации систем состава 0,25 моль ФК + 0,25 моль МК + 0,55 моль ЭГ, содержание активатора 1 мол%: 1- $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_4\text{Citr}$; 2 — $\text{SnCl}_4 \cdot \text{H}_4\text{Tart}$; 3 - $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_3\text{Mal}$; 4 — без активатора

Композиции на основе TiCl_3 по своему влиянию на активирование поликонденсации рассматриваемых систем существенно отличаются от таковых с TiCl_4 , но очень похожи на композиции SnCl_4 и комплексы германия (рис. 8–11). Последние в результате активирования поликонденсации переходят в высокодисперсный диоксид германия, независимо от систем: ФК-МК-ЭГ или, как было показано ранее [3], малеиновый ангидрид — ЭГ. Изученные композиции Ti^{3+} не образуют осадка, но цвет смолы изменяется с тёмно-фиолетового в начале до светло-зелёного в конце процесса.

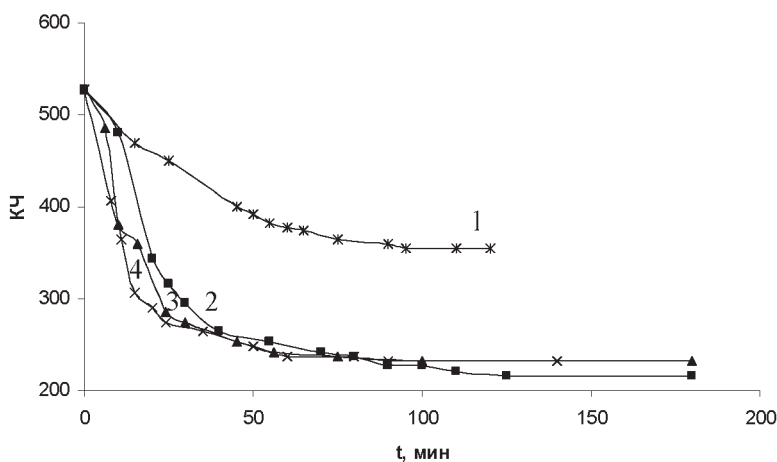


Рис. 8. Изменение КЧ от времени при поликонденсации ($T = 150^\circ\text{C}$) систем состава 0,25 моль ФК + 0,25 моль МК + 0,55 моль ЭГ, содержание активатора 1 мол%: 1 — без активатора; 2- $\text{TiCl}_3 \cdot 2\text{H}_4\text{Citr}$; 3 — $\text{TiCl}_3 \cdot \text{H}_4\text{Tart}$; 4 - $\text{TiCl}_3 \cdot 2\text{H}_3\text{Mal}$; $T=150^\circ\text{C}$

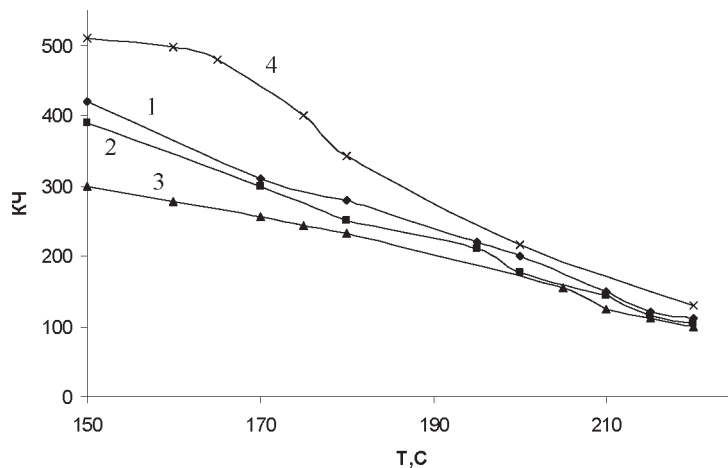


Рис. 9. Максимальные значения КЧ в процессах поликонденсации систем состава 0,25 моль ФК + 0,25 моль МК + 0,55 моль ЭГ, содержание активатора 1 мол%: 1 — $\text{TiCl}_3 \cdot 2\text{H}_4\text{Citric}$; 2 — $\text{TiCl}_3 \cdot \text{H}_4\text{Tart}$; 3 — $\text{TiCl}_3 \cdot 2\text{H}_3\text{Mal}$; 4 — без активатора

Для изученных систем были рассчитаны следующие кинетические характеристики: начальная скорость при 150 °С и глубина поликонденсации (таблица). Определены вязкость (при помощи капиллярного вискозиметра ВЗ-2) и средняя молярная масса (титрованием концевых карбоксильных групп спиртовым раствором КОН) полученного ПГМФ по методикам [4] (таблица).

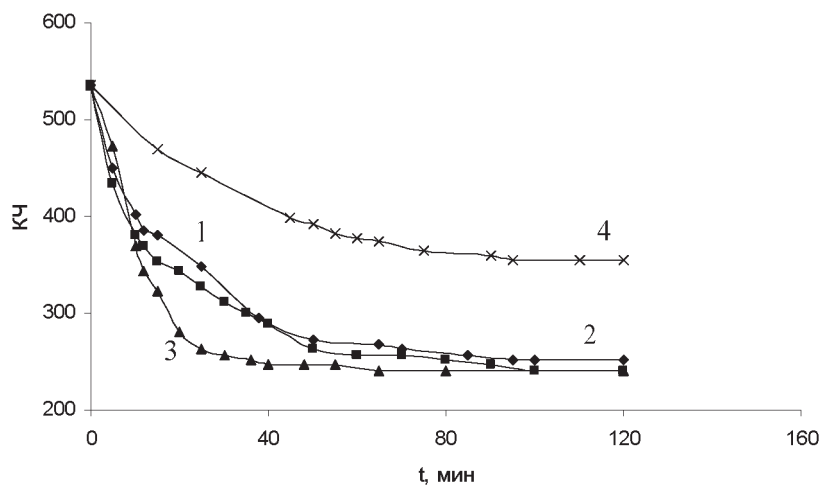


Рис. 10. Изменение КЧ от времени при поликонденсации ($T = 150\text{ }^\circ\text{C}$) систем состава 0,25 моль ФК + 0,25 моль МК + 0,55 моль ЭГ, содержание активатора 1 мол%: 1 — $\text{H}_2[\text{Ge}(\text{HCitr})_2]$; 2 — $\text{H}[\text{GeTart}]$; 3 — $\text{H}_2[\text{GeMal}_2]$; 4 — без активатора.
 $T=150\text{ }^\circ\text{C}$

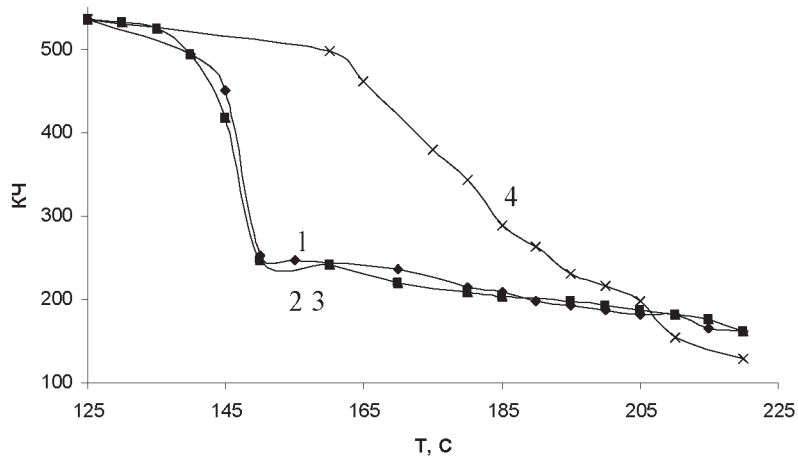


Рис. 11. Максимальные значения КЧ в процессах поликонденсации систем состава 0,25 моль ФК + 0,25 моль МК + 0,55 моль ЭГ, содержание активатора 1 мол%: 1 — $H_2[Ge(HCitr)_2]$; 2 — $H[GeTart]$; 3 — $H_2[GeMal_2]$; 4 — без активатора

Как видно из таблицы, более высокая начальная скорость поликонденсации наблюдается при использовании композиции $TiCl_3 \cdot 2H_3Mal$. Однако наибольшая глубина процесса и лучшее качество полученных олигоэфиров достигаются в случае активатора $SnCl_4 \cdot 2H_3Mal$.

Таблица

Характеристики процессов и продуктов поликонденсации фталевой и малеиновой кислот с этиленгликолем

Активатор	Начальная скорость ПК при 150 °С, W, моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹ ·10 ²	Глубина ПК S, % 150 / 220 °С	Вязкость, Па·с, 80 °С для ПК при 220 °С	Средняя молярная масса ПГМФ, М, г/моль
—	—	—	1365*	4980 *
—	7,5	24 / 71	685	1115
$H_2[Ge(HCitr)_2]$	45,4	49 / 72	545	1095
$H[GeTart]$	45,9	51 / 73	605	1105
$H_2[GeMal_2]$	46,2	52 / 75	675	1185
$SnCl_4 \cdot 2H_4Citr$	16,7	54 / 75	850	1305
$SnCl_4 \cdot H_4Tart$	18,2	61 / 78	920	1490

Активатор	Начальная скорость ПК при 150 °С, W, моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹ ·10 ²	Глубина ПК S, % 150 / 220 °С	Вязкость, Па·с, 80 °С для ПК при 220 °С	Средняя молярная масса ПГМФ, М, г/моль
SnCl ₄ ·2H ₃ Mal	26,5	64 / 81	1155	2440
TiCl ₄ ·2H ₄ Citr	9,7	23 / 71	685	1130
TiCl ₄ ·H ₄ Tart	8,4	27 / 72	710	1190
TiCl ₄ ·2H ₃ Mal	20,3	31 / 73	730	1230
TiCl ₃ ·2H ₄ Citr	30,3	55 / 72	790	1305
TiCl ₃ ·H ₄ Tart	37,9	56 / 72	875	1520
TiCl ₃ ·2H ₃ Mal	50,5	59 / 74	995	2015

Примечание: состав смеси: 0,25 моль ФК, 0,25 моль МК, 0,55 моль ЭГ, 1 мол% активатора. Данные для смолы (*) относятся к промышленному ПГМФ, любезно предоставленному Жилёвским заводом пластмасс.

Таким образом, композиция тетрахлорида олова с яблочной кислотой SnCl₄·2H₃Mal обеспечивает максимальную скорость и глубину поликонденсации, следовательно, может быть рекомендована для промышленного использования при производстве ПГМФ как наиболее эффективная из изученных активаторов.

Литература

1. Виноградова С. В., Васнев В. А. Поликонденсационные процессы и полимеры. — М.: Наука, 2000. — 373 с.
2. Виноградова С. В., Васнев В. А. Тенденции развития поликонденсации и конденсационных полимеров // Успехи химии. — 2004. — Т. 73, № 5. — С. 526–541.
3. Марцинко Е. Э., Сейфуллина И. И., Песарогло А. Г. и др. Влияние бисцитратных (малатных) германиевых кислот на процесс поликонденсации малеинового ангидрида с этиленгликолем. // Журн. прикл. химии. — 2007. — Т. 80, № 10. — С. 1670–1673.
4. Григорьев А. П., Федотова О. Я. Лабораторный практикум по технологии пластических масс. — М.: Высшая школа, 1986. — 495 с.
5. Сейфуллина И. И., Белоусова Е. М., Пожарицкий А. Ф., Бобровская М. М. Спектрофотометрическое исследование комплексообразования германия (IV) с винной и лимонной кислотами // Журн. неорган. химии. — 1973. — Т. 18, № 10. — С. 2766–2771.
6. Сейфуллина И. И., Белоусова Е. М., Пожарицкий А. Ф. О комплексообразовании германия с яблочной и оксиглутаровой кислотами // Журн. общ. химии. — 1975. — Т. 45, № 7. — С. 1311–1314.

**О. А. Чебаненко¹, О. Е. Марцинко¹, І. Й. Сейфулліна¹, С. М. Савін¹,
Т. В. Ложичевська²**

¹Одеський національний університет, кафедра загальної хімії та полімерів,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна

²Одеський державний медичний університет, кафедра фармацевтичної хімії,
Валіховський пров., 2, Одеса, 65082, Україна

АКТИВАЦІЯ ПРОЦЕСІВ ОДЕРЖАННЯ ПОЛІГЛІКОЛЬ- МАЛЕІНАТФТАЛАТУ СПОЛУКАМИ ТИТАНУ, СТАНУМУ І ГЕРМАНІЮ З ГІДРОКСОКАРБОНОВИМИ КИСЛОТАМИ

Резюме

В якості активаторів поліконденсації малеїнової та фталевої кислот з етиленгліколем досліджено композиції хлоридів Ti^{4+} , Sn^{4+} , Ti^{3+} з рядом гідроксокарбонів кислот: цитратної, тартратної, малатної, а також комплекси Ge^{4+} з останніми. Запропоновано системи для промислового використання при виробництві поліестерів карбонів кислот з гліколями.

Ключові слова: поліконденсація, поліглікольмалеїнатфталат, тетрахлорид стануму, малатна кислота

**E. A. Chebanenko¹, E. E. Martsinko¹, I. I. Seifullina¹, S. N. Savin¹,
T. V. Lozhichevskaya²**

¹Odessa I. I. Mechnykov National University, department of general chemistry
and polymers, Dvoryanskaya st., 2, Odessa, 65082, Ukraine

²Odessa State Medical University, department of pharmaceutical chemistry,
Valikhovskiy lane, 2, Odessa, 65082, Ukraine

ACTIVATION OF POLYGLYCOLMALEATEPHTHALATE SYNTHESIS PROCESSES BY COMPOUNDS OF TITANIUM, TIN AND GERMANIUM WITH HYDROXYCARBOXYLIC ACIDS

Summary

The compositions of Ti^{4+} , Sn^{4+} , Ti^{3+} chlorides with a number of hydroxycarboxylic acids: citric, tartaric, malic and complexes of Ge^{4+} with these acids have been investigated as activators of polycondensation of maleic and phthalic acids with ethyleneglycol. The systems for industry use by production of polyesters of dicarboxylic acids with glycols have been proposed.

Key words: polycondensation, polyglycolmaleatephthalate, tin tetrachloride, malic acid.