

Рис. 1. Реакция получения 5-норборнен-2,3-дикарбоксиоилглицина

расплаве, либо в присутствии растворителей по схеме представленной на рис. 1. В данной работе были испробованы оба способа получения.

Для проведения реакции в расплаве смесь глицина (2) и 5 норборнен-2,3-дикарбонового ангидрида (1) помещали в колбу и нагревали в предварительно подогретой до 160–165 °С масляной бани. В течение первых 10 минут смесь периодически перемешивали и возвращали в реакцию массу сублимированный 5-норборнен-2,3-дикарбоновый ангидрид. Далее реакцию смесь выдерживали еще 5 минут. Затем реакцию массу охлаждали и осадок перекристаллизовывали из 10%-ного этанола. Полученный продукт, в виде белого твердого вещества, сушили при комнатной температуре. Температура плавления полученного продукта составляет 150–152 °С.

Для проведения реакции в растворителе эн-

диковый ангидрид суспендировали в воде и добавляли глицин. Смесь нагревали на масляной бане с одновременным удалением воды из зоны реакции. После полного удаления воды температуру реакции повышали до 180 °С и выдерживали в течении 1 часа. После этого реакцию массу охлаждали и полученный осадок перекристаллизовывали из толуола для очистки. Температура плавления полученного продукта составляет 151,5–152 °С.

Следует отметить, что в первом случае выход продукта был несколько выше, по сравнению с вторым случаем, при этом время синтеза составляет всего 15 минут. Кроме того аппаратное оформление синтеза не осложнено необходимостью отгонки воды, что так же является дополнительным бонусом в пользу получения 5-норборнен-2,3-дикарбоксиоилглицин в расплаве.

СИНТЕЗ ДИГЛИКОЛЕВОГО ЭФИРА ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ ПРЯМОЙ ЭТЕРИФИКАЦИЕЙ КИСЛОТЫ

С.М. Еремкин^{1,2}, З.И. Шарипов¹

Научный руководитель – к.х.н., доцент В.Т. Новиков

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30

²ООО «НИОСТ»

634058, Россия, г. Томск, Кузовлевский тракт 2, стр. 270, stepan.eremkin@gmail.com

Полиэтилентерефталат (ПЭТ), являясь одним из крупнотоннажных полимеров, занимает около 20% в доле полимерных отходов. В последнее время разработано несколько способов переработки вторичного ПЭТ, и направление вторичной переработки отходов этого полимера получает активную поддержку со стороны государства. Помимо переработки ПЭТ отходов актуальной задачей является создание технологии получения полимерных добавок для ПЭТ композиций, которые бы ускоряли разложение этого полимера в природных условиях и на полигонах ТБО. К таким добавкам можно отнести

сополиэфиры с производными оксикарбоновых кислот, например, олигомерами молочной кислоты (ОМК) [1]. Дигликолевый эфир терефталевой кислоты (ДГЭ) получают на первой стадии в синтезе ПЭТ путем прямой этерификации терефталевой кислоты (ТФК) этиленгликолем (ЭГ), и, потенциально, данный полупродукт пригоден для получения различных сополиэфиров, склонных к разложению в природных условиях. На чистоту и выход ДГЭ влияют такие факторы как мольное соотношение компонентов, тип и концентрация катализатора, температура, давление, время этерификации, теплообмен в

реакторе [2], поэтому главной задачей данной работы было подобрать оптимальные условия для синтеза ДГЭ. Поскольку олигомеры МК термостабильны в интервале температур 190–200 °С [3], то для дальнейшей сополиконденсации было необходимо получить полупродукт ДГЭ с наименьшим количеством примесей олигомеров и приемлемой температурой плавления.

Этерификация ТФК проводилась без катализатора в автоклаве с электронагревательной рубашкой, механической мешалкой, в среде инертного газа, при плавном нагреве до 275–280 °С и избыточном давлении не более 5 ати в течение 110 мин. Основным параметром, который менялся в серии экспериментов было мольное соотношение ЭГ/ТФК.

По завершению синтеза методом газовой хроматографии (ГХ) оценивалось количество выделенной воды, непрореагировавшего ЭГ, степень протекания побочной реакции образования диэтиленгликоля (ДЭГ). У полученного этерификата определяли температуру плавления и далее измельченный полупродукт кипятили при перемешивании в деминерализованной воде для экстракции растворимых фракций из олигомеров. Полученная горячая смесь подвергалась ступенчатому фильтрованию при $T = 75\text{--}95\text{ }^{\circ}\text{C}$, твердый остаток на фильтре являлся олигомерной фракцией Ф-1, а первый маточный раствор

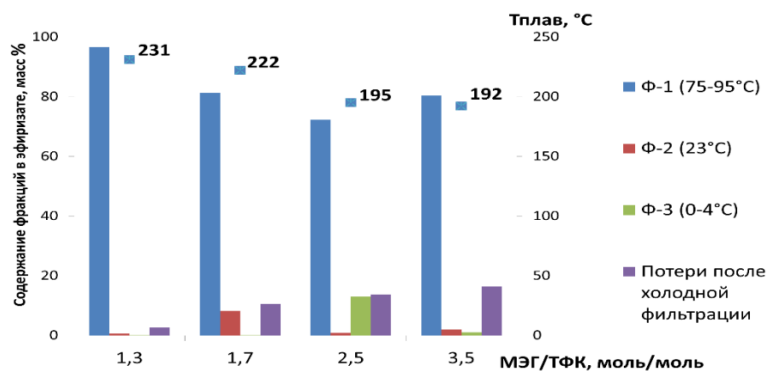


Рис. 1. Зависимость фракционного состава продукта этерификации ТФК от мольного соотношения ЭГ/ТФК

охлаждался до комнатной температуры и выдерживался в течение 16 часов. Далее проводилась повторная фильтрация с выделением фракции Ф-2 ($T_{пл} = 173\text{ }^{\circ}\text{C}$), второй маточный раствор охлаждался при температуре 4 °С до выпадения кристаллов фракции Ф-3, которая соответствует чистому ДГЭ по справочной $T_{пл} = 111\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Было показано, что при загрузке компонентов в мольном соотношении ЭГ/ТФК=2,5 наблюдался наибольший выход чистого ДГЭ и наименьшее количество олигомеров, что влияло на снижение $T_{пл}$ продукта на 36 °С (рис. 1). Дальнейшее увеличение ЭГ приводило к активному протеканию побочной реакции образования ДЭГ, что было видно из анализа конденсата этерификации методом ГХ.

Полученный этерификат с наименьшим количеством олигомеров ДГЭ и $T_{пл} = 195\text{ }^{\circ}\text{C}$ далее был использован для сополиконденсации с олигомером молочной кислоты.

Список литературы

1. Olewnik E., Czerwiński W. // *European Polymer Journal*, 2007. – Vol.43. – P.1009–1019.
2. Yamada T., Imamura Y. // *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 1989. – Vol.28. – Iss.7–8. – P.811–876.
3. Шкарин А.А., Яркова А.В., Похарукова Ю.Е., Новиков В.Т. // *Вестник Томского государственного университета*, 2014. – №385. – С.224–226.