

Сильвия КИВИРЯХК, Ю. КЕРЧА, А. ФОМИНА

ПОЛИЭФИРЫ НА ОСНОВЕ СМЕСЕЙ НАСЫЩЕННЫХ α , ω -ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ КЕРОГЕНА КУКЕРСИТА

Линейные насыщенные полиэферы при комнатной температуре представляют собой вязкие жидкости либо низкоплавкие кристаллические вещества. Фазово-агрегатное состояние полиэферов в этих условиях зависит как от склонности к кристаллизации, так и от их молекулярного веса. Наибольшую склонность к кристаллизации имеют сложные полиэферы с четным числом метиленовых групп в основной цепи. Нечетное число метиленовых групп, наличие боковых ответвлений, а также введение в основную цепь гетероатомов обуславливают понижение температуры плавления полиэферов. Температура плавления полиэферов зависит не только от химического строения цепи, но и от таких параметров, как молекулярный вес [1] и условия кристаллизации, предопределяющих характер возникающей кристаллической структуры. Весьма чувствительной к величине молекулярного веса является температура плавления низкомолекулярных полиэферов [1]. Как и для других полимеров, значения температур плавления полиэферов, полученные различными методами, могут быть не однозначными [2]. Широкие сведения о свойствах полиэферов приведены в [3].

Важной температурной характеристикой полиэферов, как и других полимеров, служит температура стеклования (T_g), которая в отличие от температуры плавления ($T_{пл}$) не является фазовым переходом, а имеет релаксационную природу и зависит как от термодинамической гибкости цепи, определяемой химическим строением, так и от характера межмолекулярных взаимодействий [4]. Особый интерес представляет T_g низкомолекулярных полиэфиргликолей, поскольку свойства последних во многом передаются другим полимерам на их основе. Так, T_g полиэфируретановых эластомеров предопределяется как химическим строением, так и молекулярным весом полиэфирных блоков полиуретанов [5]. В свою очередь T_g определяет нижний предел температурной области эксплуатации эластомеров.

Способность к кристаллизации полиуретановых эластомеров также является следствием такой способности полиэфирных блоков [5]. Вместе с тем самопроизвольная кристаллизация эластомеров приводит к изменению целого комплекса их свойств, что скажется на качестве материалов на их основе. Все сказанное свидетельствует о том, что исследование кристаллизруемости и температурных переходов низкомолекулярных полиэфиргликолей имеет не только теоретический, но и несомненный практический интерес.

Целью данной работы было выяснение способности к кристаллизации и исследование температурных переходов низкомолекулярных полиэферов смесей насыщенных α , ω -дикарбонных кислот, полученных окислением керогена сланца-кукерсита азотной кислотой и воздухом [6],

так наз. сланцевых кислот, с различными диолами. Эти полиэфиогликоли служат потенциальным сырьем для синтеза других полимерных материалов, в частности, полиэфируретанов.

Экспериментальная часть

Синтез полиэфиров сланцевых кислот проводили в расплаве без катализаторов в температурном интервале 140—200°С. Во всех случаях применяли избыток спиртового компонента: на 1 моль кислоты брали от 1,1 до 1,6 моля диола. Синтез осуществляли в большинстве случаев в два этапа: первый — при атмосферном давлении с пропуском инертного газа CO_2 до получения кислотного числа ниже 5 мг КОН/г, второй — переэтерификация в вакууме до получения нужного молекулярного веса. Молекулярный вес определяли по конечным гидроксильным и карбоксильным группам.

Применяемые спиртовые компоненты — этиленгликоль, диэтиленгликоль, 1,4-бутандиол, глицерин — подвергали очистке перегонкой в вакууме.

Взятые для синтеза смеси насыщенных α, ω -дикарбоновых кислот, полученные окислением керогена сланца, различались по глубине и способу очистки, что обуславливало их компонентный состав [7]. Во всех использованных партиях сланцевых кислот определяли их компонентный состав и содержание примесей по методикам, описанным ранее [8, 9].

Сланцевые кислоты с содержанием примесей до 10% хорошо этерифицируются, и полученные полиэферы могут применяться в практических целях. В данной работе рассматриваются полиэферы, полученные из кристаллических сланцевых кислот с содержанием примесей только до 1%, так как большее содержание примесей может повлиять на физико-химические свойства полиэфиров, рассматриваемых в данном случае в зависимости от компонентного состава кислот и диолов.

Результаты

Синтезированные из сланцевых кислот полиэферы оказались от бесцветных до коричневых. Интенсивность окраски, вызванная содержащимися в кислотах примесями, проявляется уже при плавлении кислот или при растворении их в гликолях.

Полиэферы, полученные из совершенно чистых кислот, особенно из концентрата четных кислот (полиэферы ЭК-2), бесцветны. Чистые кристаллические кислоты C_5 — C_{10} той же очистки, но содержащие и нечетные кислоты (полиэферы ЭК-1), дали при тех же условиях синтеза полиэферы со слегка бежеватым оттенком. Это подтверждает, что нечетные насыщенные дикарбоновые кислоты более склонны к разложению [3].

Полиэферы этиленгликоля и сланцевых кислот могут быть при комнатной температуре как в кристаллическом, так и жидком состоянии. В табл. 1 приведены жидкие и в табл. 2 кристаллические полиэферы этиленгликоля и сланцевых кислот разного состава. В таблицах α, ω -насыщенные кислоты обозначены по числу атомов углерода в цепи (C_4 — янтарная, C_5 — глутаровая, C_6 — адипиновая, C_7 — пимелиновая, C_8 — пробковая, C_9 — азелаиновая, C_{10} — себациновая кислоты). С ростом молекулярного веса полиэфера его способность к кристаллизации повышается. Синтезированные из тождественной смеси кислот полиэферы

Таблица 1

Жидкие полиэфирные этиленгликоля и сланцевых кислот

| Полиэфир | Мол. вес поли-эфир | Состав кислот, % | | | | | | | Всего | Средний мол. вес кислот |
|----------|--------------------|------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-------|-------------------------|
| | | C ₄ | C ₅ | C ₆ | C ₇ | C ₈ | C ₉ | C ₁₀ | | |
| ЭЖ-1 | 4200 | 15,4 | 11,8 | 38,3 | 15,0 | 14,0 | 3,6 | 1,9 | 100,0 | 148,8 |
| ЭЖ-2/1 | 2200 | 9,4 | 17,5 | 51,4 | 8,1 | 12,1 | — | 1,5 | 100,0 | 147 |
| ЭЖ-2/2 | 7000 | | | | | | | | | |
| ЭЖ-3/1 | 360 | 5,1 | 37,8 | 27,4 | 18,5 | 6,0 | 1,7 | 2,9 | 99,4 | 146,3 |
| ЭЖ-3/3 | 3600 | | | | | | | | | |
| ЭЖ-3/5 | 8000 | | | | | | | | | |

(олигоэфирные) с низким молекулярным весом (~ 400) могут быть жидкими, увеличение молекулярного веса (выше 1000) приводит к кристаллизации полиэфирного. Влияние молекулярного веса сказывается также на скорости кристаллизации: например, из полиэфирных ЭЖ-2 (табл. 2) ЭЖ-2/1 (мол. вес 400) закристаллизовался через неделю после синтеза, ЭЖ-2/2 (мол. вес 870) — на следующий день после синтеза, ЭЖ-2/4 (мол. вес 4300) — сразу после охлаждения.

Однако общая способность к кристаллизации заложена в компонентном составе исходных кислот. Для кристаллического состояния полиэфирного этиленгликоля и сланцевых кислот (при комнатной температуре) необходимо, чтобы в смеси кислот преобладали кислоты с четным числом метиленовых групп в цепи, имеющие $T_{пл}$ выше, чем полиэфирные нечетных кислот. На склонность полиэфирного к кристаллизации влияет и общее процентное распределение дикарбоновых кислот в смеси. Если содержание всех кислот в смеси относительно равно (за исключением C₉, C₁₀, которых всегда 2—3%), полиэфир не кристаллизуется — например, полиэфирные ЭЖ-1, ЭЖ-2. В кристаллизующихся полиэфирных всегда преобладают 2—3 кислоты, особенно если они четные. Введение в состав полиэфирного значительного количества нового компонента приводит к понижению $T_{пл}$ полиэфирного. Например, полиэфирные ЭЖ-2, синтезированные из сланцевых кислот, где преобладают кислоты C₆ и C₈, приобретают обусловленный кристаллизацией мутный гелеобразный вид уже с молекулярным весом 400 (ЭЖ-2/1), а полиэфирные ЭЖ-1, где кислоты C₆ и C₈ представлены в таких же пропорциях, как и в ЭЖ-2, но содержащие еще около 20% пимелиновой кислоты, приобретают такой внешний вид только с молекулярным весом около 2000.

$T_{пл}$ кристаллических полиэфирных ЭЖ-1 по сравнению с полиэфирными ЭЖ-2 (при близких мол. весах) на 8—9° ниже. Такая же разница в $T_{пл}$ появляется, если дополнительно введенным компонентом является полиол. Полиэфирные ЭЖ-3 и ЭЖ-4 синтезированы из одних и тех же кислот, но в составе ЭЖ-4 есть еще глицерин, который вызывает понижение температуры плавления ЭЖ-4 (конец плавления) на 10°. Из полиэфирных этиленгликоля с индивидуальными кислотами полиэфир янтарной кислоты имеет самую высокую $T_{пл}$ и, следовательно, большое содержание C₄ в смеси кислот сильно повышает $T_{пл}$ данного полиэфирного, вернее, конец плавления. Обратную картину дает глутаровая кислота.

Для кристаллизующихся полиэфирных сланцевых кислот характерен весьма широкий интервал плавления вместо четкого перехода, свойственного индивидуальным соединениям, а также полиэфирным индивидуальным кислотам. Широкий интервал плавления обусловлен полидисперс-

Таблица 2

Кристаллические полиэферы этиленгликоля и сланцевых кислот

| Полиэфир | Мол. вес полиэфира | Внешний вид при комнатной температуре | Плавление, °С | Состав кислот, % | | | | | | | Всего | Средний мол. вес кислот |
|----------|--------------------|---------------------------------------|-----------------|------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-------|-------------------------|
| | | | | C ₄ | C ₅ | C ₆ | C ₇ | C ₈ | C ₉ | C ₁₀ | | |
| ЭК-1/1 | 350 | жидкий | конец 21° | следы | 2,3 | 56,4 | 19,7 | 18,1 | 2,0 | 1,5 | 100,0 | 155,2 |
| ЭК-1/2 | 2100 | кристалл. мягкий | конец 29° | | | | | | | | | |
| ЭК-1/3 | 4400 | кристалл. воско-подобный | интервал 26—31° | | | | | | | | | |
| ЭК-2/1 | 400 | кристалл. мягкий | интервал 10—33° | | | | | | | | | |
| ЭК-2/2 | 870 | кристалл. воско-подобный | интервал 25—35° | | | | | | | | | |
| ЭК-2/4 | 4300 | кристалл. твердый | интервал 35—39° | | | | | | | | | |
| ЭК-3/1 | 410 | кристаллы в жид-кости | конец 51° | | | | | | | | | |
| ЭК-3/2 | 780 | кристалл. мягкий | конец 59° | | | | | | | | | |
| ЭК-3/4 | 4650 | кристалл. твердый | интервал 49—60° | 26,6 | 26,5 | 22,3 | 10,1 | 7,3 | 2,8 | 3,6 | 99,2 | 142 |
| ЭК-4/1* | 350 | кристаллы в жид-кости | конец 44° | | | | | | | | | |
| ЭК-4/3* | 1200 | кристалл. | конец 48° | 26,6 | 26,5 | 22,3 | 10,1 | 7,3 | 2,8 | 3,6 | 99,2 | 142 |

* В состав полиэфира входит глицерин — 0,1 М на 1 М кислот.

ностью этих полиэфиров. Полидисперсность по молекулярным весам свойственна всем конденсационным полимерам. В полиэфирах из смешанных исходных мономеров, представителем которых являются сланцевые кислоты, к полидисперсности по молекулярным весам прибавляется еще полидисперсность по составным компонентам. Вполне понятно, что последняя более четко выражена в низкомолекулярных полиэфирах. Для наглядности в табл. 3 рассчитано, сколько кислотных остатков может находиться в полиэфире (с этиленгликолем) при заданном молекулярном весе. Условный средний молекулярный вес кислот 145.

Таблица 3

Количество кислотных остатков в полиэфирах с разным молекулярным весом

| Мол. вес полиэфира | 400 | 800 | 1000 | 1500 | 2000 | 4000 | 6000 | 8000 |
|---------------------------|-----|-----|------|------|------|------|------|------|
| Остаток кислот в молекуле | 2 | 4,3 | 5,5 | 8,4 | 11,4 | 23 | 34,7 | 46,5 |

Из данных табл. 3 следует, что все 7 кислот, представленных в смеси, могут быть «помещены» в молекуле с молекулярным весом 1300. Но так как кислоты представлены неравномерно, для достижения статистического среднего состава в одной молекуле, соответствующей общей смеси кислот, необходим молекулярный вес выше 15000. Неоднородность молекул обуславливает широкий интервал плавления, который тем шире, чем больше неоднородность полиэфира. С ростом молекулярного веса полиэфира полидисперсность по составным компонентам уменьшается и соответственно сужается интервал плавления. Графическое изображение изменения интервала температуры плавления полиэфиров ЭК-2 по молекулярным весам приведено на рис. 1.

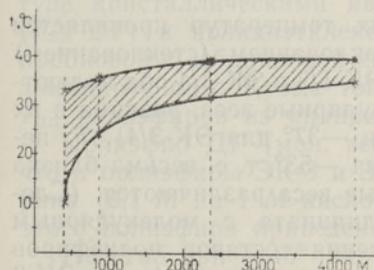


Рис. 1. Интервалы плавления полиэфиров ЭК-2.

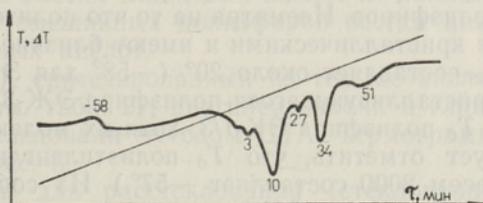


Рис. 2. Термограмма ДТА кристаллического полиэфира этиленгликоля и сланцевых кислот ЭК-1/3 (мол. вес 4400).

Для более глубокого изучения фазовых переходов в сланцевых полиэфирах несколько образцов были подвергнуты дифференциально-термическому анализу (ДТА) по методике, описанной в [10]. Исследования проводились в интервале температур от -100 до $+100^\circ$. Скорость нагревания в данных опытах составляла $3 \pm 0,5^\circ/\text{мин}$ и скорость охлаждения $10^\circ/\text{мин}$. Термограммы полиэфиров этиленгликоля и сланцевых кислот приведены на рис. 2, 3, 4.

Визуально наблюдаемый интервал плавления кристаллических полиэфиров на термограммах ДТА распадается на несколько эндотермиче-

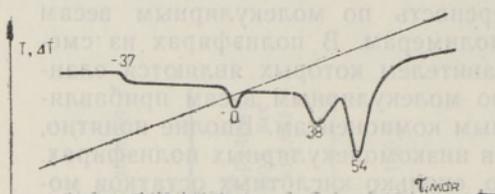


Рис. 3. Термограмма ДТА кристаллического полиэфира этиленгликоля и сланцевых кислот ЭЖ-3/4 (мол. вес 4650).

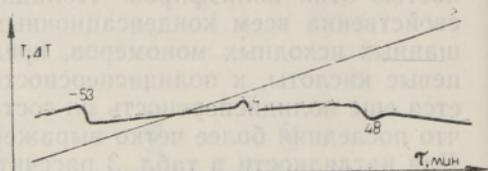


Рис. 4. Термограмма ДТА некристаллического полиэфира этиленгликоля и сланцевых кислот ЭЖ-3/3 (мол. вес 3600).

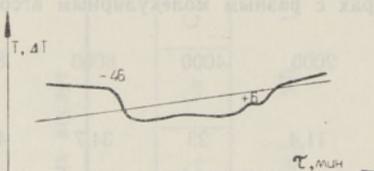


Рис. 5. Термограмма ДТА полиэфира диэтиленгликоля с глицерином и сланцевых кислот ДГ (мол. вес 2500).

ских минимумов плавления, находящихся вблизи визуально определенного интервала плавления, но не совпадающих с ним. Это указывает на то, что данные полиэфиры плавятся не при одной, а при нескольких температурах соответственно компонентному составу макромолекул.

На термограмме находящегося при комнатной температуре в жидком состоянии полиэфира ЭЖ-3/3 (рис. 4) наблюдается при 4° экзотермический пик, характеризующий протекание процесса кристаллизации. Это свидетельствует о том, что процесс частичной кристаллизации может протекать при выдержке этого полиэфира при указанной температуре или в близкой к ней области. Эндотермический пик при 48° характеризует плавление кристаллической фазы, возникшей в образце в ходе нагревания.

На всех термограммах в области низких температур проявляется характерный перегиб, обусловленный расстеклованием (стеклованием) полиэфигов. Несмотря на то что полиэфиры ЭК-1/3 и ЭЖ-3/4 оба являются кристаллическими и имеют близкие молекулярные веса, разница в их T_c составляет около 20° (—58° для ЭК-1/3 и —37° для ЭЖ-3/4). T_c некристаллизующегося полиэфира ЭЖ-3/3 равна —53°, т. е. весьма близка к T_c полиэфира ЭК-1/3, хотя их молекулярные веса различаются. (Следует отметить, что T_c полиэтиленгликолядипината с молекулярным весом 2000 составляет —57°.) Из сопоставления составов полиэфигов ЭЖ-3, ЭК-1 и ЭК-3 видно, что в исходных кислотах полиэфигов ЭК-3 содержится сравнительно много янтарной кислоты против следов в ЭК-1 и 5% в ЭЖ-3. Отсюда можно сделать вывод, что, вероятно, значительное повышение T_c в полиэфирах ЭК-3 обусловлено высоким содержанием короткоцепочной янтарной кислоты.

Полиэфиры 1,4-бутандиола по способности к кристаллизации похожи на полиэфиры этиленгликоля. Полиэфиры 1,4-бутандиола и сланцевых кислот, в которых преобладают нечетные кислоты (состав кислот: C_4 — 11,0; C_5 — 36,0; C_6 — 9,6; C_7 — 27,2; C_8 — 7,0; C_9 — 5,8; C_{10} — 3,4%), при комнатной температуре не обнаруживают признаков кристаллизации, а в случае преобладания четных кислот — способны кристаллизоваться. В табл. 4 приведены сравнительные данные полиэфигов 1,4-бутандиола и этиленгликоля из тождественных кислот. Из них видно, что хотя способность кристаллизоваться у полиэфигов 1,4-бутандиола появляется при более высоких молекулярных весах,

Таблица 4

Полиэфирь этиленгликоля (ЭК) и 1,4-бутандиола (БК) из тождественных кислот

| Полиэфир | Мол. вес полиэфира | Внешний вид при комнатной температуре | Плавление, °С | Состав кислот, % |
|----------|--------------------|---------------------------------------|-----------------|---|
| | | жидкий | | |
| ЭК-5/1 | 490 | содержит кристаллы | — | $\left\{ \begin{array}{l} C_4 - 2,8 \\ C_5 - 3,0 \\ C_6 - 55,9 \\ C_7 - 16,8 \\ C_8 - 17,5 \\ C_9 - 1,5 \\ C_{10} - 2,5 \\ \text{Всего } 100,0 \end{array} \right.$ |
| ЭК-5/2 | 1100 | кристаллический | конец 32° | |
| ЭК-5/3 | 3750 | то же | конец 33° | |
| ЭК-5/4 | 4600 | кристаллический воскоподобный | интервал 27—33° | |
| БК-2/1 | 480 | жидкий (полностью) | конец 17° | |
| БК-2/2 | 900 | то же | — | |
| БК-2/3 | 3500 | кристаллический мягкий | интервал 28—36° | |
| БК-2/4 | 4900 | кристаллический | интервал 35—37° | |

$T_{пл}$, вернее, конец плавления у них немного выше, чем у полиэфиров этиленгликоля (с близкими мол. весами). По всей вероятности, определяющей здесь, является $T_{пл}$ адипинатов с соответствующими диолами, поскольку $T_{пл}$ политетраметилэтиленгликольадипината немного выше, чем $T_{пл}$ полиэтиленгликольадипината, а в данной смеси сланцевых кислот явно преобладает адипиновая кислота.

Полиэфирь диэтиленгликоля и сланцевых кислот при комнатной температуре остаются в жидком состоянии независимо от молекулярного веса полиэфира и от состава взятых кислот. Вязкость этих полиэфиров сравнительно низкая и несколько повышается с ростом молекулярного веса полиэфира.

Некристаллическое состояние полиэфиров диэтиленгликоля и смесей кислот понятно. По данным [3], из полиэфиров диэтиленгликоля с индивидуальными α , ω -дикарбоновыми кислотами при комнатной температуре кристаллическими являются только полидиэтиленгликольсебурат ($T_{пл}$ 28°) и полидиэтиленгликольсебаццинат ($T_{пл}$ 40°), но содержание пробковой и себацциновой кислот в смесях сланцевых кислот не является доминирующим. Кроме того, $T_{пл}$ смешанных полиэфиров всегда ниже $T_{пл}$ полиэфиров из индивидуальных кислот.

Полиэфир ДГ (мол. вес 2500), синтезированный из тех же кислот, что и полиэфирь ЭК-3 и ЭК-4 (см. табл. 2), диэтиленгликоля и глицерина (0,1 М на 1 М кислот), исследовали методом ДТА. Термограмма этого полиэфира приведена на рис. 5.

Перегиб при -46° характерен для расстеклования (стеклования) полиэфира. Эта T_c немного выше T_c полидиэтиленгликольадипината соответствующего молекулярного веса (-53°), определенной по той же методике. По всей вероятности, и здесь повышение T_c связано с весьма высоким содержанием короткоцепочной янтарной кислоты. По данным [11], T_c полидиэтиленгликольсукцината на 20° выше, чем T_c полидиэтиленгликольадипината и -глутарата.

Четких переходов кристаллизации — плавления на этой термограмме нет, но наблюдаемый при $+6^\circ$ переход может характеризовать потенциальную возможность кристаллизации части данного полиэфира. Вероятность образования кристаллической фазы только за счет полидиэтиленгликольсебурата и -себаццината слишком мала. Для получения дополнительных данных был синтезирован ряд полиэфиров индивидуальных α , ω -дикарбоновых кислот с диэтиленгликолем, а также отдельно с глицерином. Полиэфирь глицерина и дикарбоновых кислот синтезиро-

вали в таких условиях, чтобы получились линейные полиэфиры: глицерин брали в избытке 1,5 М на 1 М кислот. Поликонденсацию проводили при температурах ниже 200°, чтобы вторичный гидроксил глицерина остался непрореагировавшим. Из таких линейных олигоэфиров глицерина кристаллическими при комнатной температуре оказались олигоэфиры себаценовой и азелаиновой кислот, данные о которых приведены в табл. 5. От данных [3] сильно отличался и синтезированный полидиэтиленгликольазелаинат, приведенный также в табл. 5.

Таблица 5

Температуры плавления линейных олигоэфиров

| Олигоэфир | Мол. вес | $T_{пл}$, °C |
|--|----------|---------------|
| Себаценовая кислота + глицерин | 580 | 50 |
| Азелаиновая кислота + глицерин | 500 | 36 |
| Азелаиновая кислота + диэтиленгликоль | 1000 | 5* |

* По данным [12], $T_{пл}$ полидиэтиленгликольазелаината 0°.

Учитывая последние цифры, вероятность образования кристаллической фазы в указанном полиэфире при температуре 6° несколько возрастает.

Выводы

1. Синтезирован ряд полиэфиров из смесей насыщенных α, ω -дикарбоновых кислот разного состава, полученных окислением керогена горючего сланца-кукерсита, с этиленгликолем, диэтиленгликолем и 1,4-бутандиолом.

2. Жидкое или кристаллическое состояние этих полиэфиров зависит как от компонентного состава сланцевых кислот и гликолей, так и от молекулярного веса полиэфира.

3. Кристаллические полиэфиры сланцевых кислот охарактеризованы интервалом плавления, который сужается с ростом молекулярного веса полиэфира. На термограммах ДТА интервал плавления распадается на несколько минимумов плавления.

4. T_c , полученные с помощью термограмм ДТА, мало отличаются от T_c полиэфиров адипиновой кислоты. Большое содержание короткоцепочной янтарной кислоты в смеси исходных кислот вызывает повышение T_c полиэфира.

ЛИТЕРАТУРА

- Müller E., Polycarbonsäureestern, In: Hoyben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. XIV/2. Makromolekulare Stoffe, Teil 2, S. 1—47, Thieme-Verlag, Stuttgart, 1963.
- Smith J. G., Kibler Ch. J., Sublett B. J., J. Polym. Sci., Part A-1, vol. 4, 185 (1966).
- Коршак В. В., Виноградова С. В., Гетероцепные полиэфиры, М., 1958.
- Кобеко П. П., Аморфные вещества, М.—Л., 1952.
- Липатов Ю. С., Керча Ю. Ю., Сергеева Л. М., Структура и свойства полиуретанов, Киев, 1970.
- Вески Р. Э., Фомина А. С., Поом А. И., Дегтерева З. А., Побуль Л. Я., Мянник А. О., Пярн А. В., Химия твердого топлива, № 5, 90 (1971).

7. Фомина А. С., Доклад на симпозиуме ООН по разработке и исследованию горючих сланцев, Секция III, Таллин, 1968. Препринт.
8. Побуль Л. Я., Фомина А. С., Дегтерева З. А., Химия и технология топлив и масел, № 10, 55 (1961).
9. Мянник Э., Фомина А., Канн Ю., Иконописцева О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 17, 118 (1968).
10. Керча Ю. Ю., Липатов Ю. С., Ивченко И. К., Высокомол. соед., А9, 798 (1967).
11. Lee W. A., J. Polym. Sci., Part A-2, vol. 8, 555 (1970).
12. Nakatsuka R., Bull. Chem. Soc. Japan, vol. 36, 1294 (1963).

Институт химии
высокомолекулярных соединений
Академии наук Украинской ССР

Поступила в редакцию
3/XI 1972

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Silvia KIVIRÄHK, J. KERTSA, A. FOMINA

POLEVKIVI KEROGEENI OKSÜDEERIMISEL SAADUD α , ω -DIKARBOK-SÜULHAPETE SEGUEST SÜNTEESITUD POLÜESTRID

Lähtudes põlevkivi kerogeeni oksüdeerimisel saadud α , ω -dikarboksüülhapete mitmesugustest segudest, sünteesiti rida polüestrid. Glükoolseteks komponentideks olid etüleenglükool, 1,4-butaandiool ja dietüleenglükool.

Kõik dietüleenglükoolist saadud polüestrid on mittekristsald. Etüleenglükoolist ja 1,4-butaandioolist saadud aga võivad hapete segude koostisest sõltuvalt olla kas kristsald või mittekristsald. Kristsalluvate polüestrite kristsallisuus suureneb moolkaalu suurenedes. Kristsalseid polüestride ei iseloomusta sulamistemperatuur, vaid sulamisintervall, mis DTA termogrammidel jaotub mitmeks endotermiliseks sulamisiinimumiks. DTA abil määratud klaasistumistemperatuurid on nendel polüestritel lähedased adipiinhappe polüestrite klaasistumistemperatuuridele. Seejuures on põlevkivihapetest sünteesitud polüestritel madalama moolkaaluga hapete korral kõrgem klaasistumistemperatuur, nagu ka individuaalsetest monomeeridest sünteesituil.

Silvia KIVIRÄHK, Yu. KERCHA, A. FOMINA

POLYESTERS FROM MIXTURES OF SATURATED α , ω -DICARBOXYLIC ACIDS

A series of polyesters has been synthesized from various mixtures of saturated α , ω -dicarboxylic acids obtained by oxidizing the kerogen of oil shale. The glycol constituents were ethyleneglycol, diethyleneglycol and 1,4-butanediol. All the polyesters from diethyleneglycol and the mixtures of acids named are non-crystalline. The polyesters from ethyleneglycol or 1,4-butanediol can be crystalline or not depending on the composition of the mixtures of the acids. The degree of the crystallinity of the crystallizable polyesters increases with an increase in the molecular weight of polyesters. The crystalline polyesters are not characterized by a particularly determined melting point, but by a melting interval. In the thermograms of DTA the melting interval is divided into a series of endothermic minima of melting. The glass transition temperatures (T_g) determined by means of DTA do not differ much from T_g of the polyesters of adipic acid. An increased content of short-chained acids, namely succinic acid, in the mixture of α , ω -dicarboxylic acids causes an increase in the T_g of polyester.