

ПОЛИЭФИРЫ ЛЕВОГЛЮКОЗАНА

II. АЛКИДНЫЕ СМОЛЫ НА ОСНОВЕ ЛЕВОГЛЮКОЗАНА
И ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ*В. В. Коршак, В. А. Сергеев, Н. Б. Клейзер*

Левоглюказан, являющийся 1,6-ангидропиранозой, содержит три реакционноспособных вторичных гидроксила и может образовывать простые и сложные эфиры. Однако продукты поликонденсации левоглюказана с дикарбоновыми кислотами еще не описаны. Поэтому нами было предпринято исследование реакции образования полиэфиров левоглюказана с рядом дикарбоновых кислот и изучены свойства полученных полиэфиров. Поликонденсацию левоглюказана проводили с адициновой, азелаиновой и себациновой кислотами, малеиновым и фталевым ангидридами, а также с хлорангидридами адициновой и терефталевой кислот.

Полиэфиры левоглюказана с адициновой, азелаиновой и себациновой кислотами получали при 143° в токе азота при эквимолекулярном соотношении реагирующих веществ. Реакцию контролировали во времени определением кислотных чисел, вязкости раствора полиэфира в диоксане при 20° и температур каплепадения проб, отбираемых через определенные промежутки времени.

Полученные результаты приведены на рис. 1.

Кривые 1, 2, 3 характеризуют изменение вязкости полилевоглюказанадицинатата, полилевоглюказаназелаината и полилевоглюказансебацинатата соответственно; кривые 4, 5 — характеризуют изменение кислотных чисел в реакции образования полилевоглюказаназелаината и полилевоглюказансебацинатата соответственно. Изучение кинетики поликонденсации показало, что реакция полиэтерификации протекает как реакция второго порядка. Константы скорости (расчитанные по уравнению Когана [1]) полиэтерификации левоглюказана азелаиновой и себациновой кислотами равны соответственно 0,096 $[\text{экв}/\text{моль}]^{-1} \cdot [\text{час}]^{-1}$ и 0,073 $[\text{экв}/\text{моль}]^{-1} \cdot [\text{час}]^{-1}$. Молекулярные веса полиэфиров, вычисленные по концептум группам, имеют порядок 1000—1300. Увеличение времени поликонденсации с целью получения более высокомолекулярных продуктов приводит к желатинизации.

В случае поликонденсации левоглюказана с адициновой кислотой при 143° желатинизация наступает через 20 час., в случае азелаиновой кислоты через 91 час и в случае себациновой кислоты через 98 час. Проведение полиэтерификации в вакууме ускоряет процесс и, например, желатинизация при получении полилевоглюказансебацинатата наступает уже через 31 час.

Полученные полиэфиры хорошо растворимы в диоксане, диметилформамиде, пиридине и нерастворимы в воде, бензоле и толуоле.

На рис. 2, а приведены термомеханические кривые сжатия полиэфиров. Кривая 1 соответствует полилевоглюказанадицинату (кислотное число 50, темп. каплепадения 158°); кривая 2 — полилевоглюказаназелаинату (кислотное число 51, темп. каплепадения 78°); кривая 3 — полилевоглюказансебацинату (кислотное число 51, темп. каплепадения 75°).

Как видно из термомеханических кривых сжатия, все синтезированные полиэфиры имеют довольно низкие температуры размягчения, причем наиболее высокую температуру размягчения имеет полилевоглюкозанадипинат. Аналогичная зависимость наблюдается в случае температур каплепадения полиэфиров.

При поликонденсации левоглюказана с фталевым (при 170° в течение 250 мин.) или с малеиновым (при 170° в течение 50 мин.) ангидридами получены продукты с молекулярными весами порядка 300. Увеличение времени поликонденсации приводит к получению спиртых продуктов.

Результаты поликонденсации левоглюказана с различными хлорангидридами

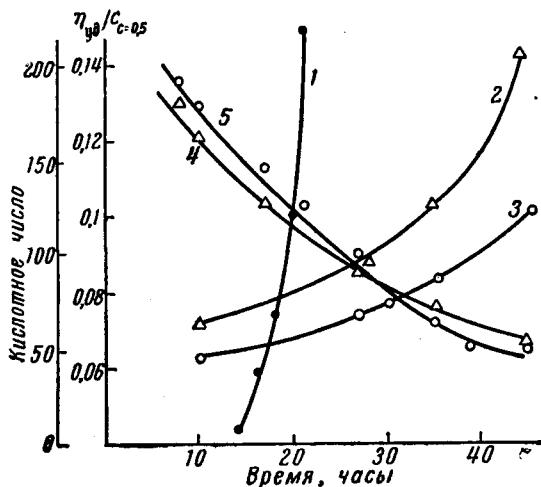


Рис. 1. Изменение во времени:
1 — приведенной вязкости полилевоглюкозанадипината; 2 — приведенной вязкости полилевоглюкозаназелайната; 3 — приведенной вязкости полилевоглюкозансебацината; 4 — кислотных чисел полилевоглюкозаназелайната; 5 — кислотных чисел полилевоглюкозансебацината

кислот при 85° в растворе в абсолютном диоксане в присутствии пиридина для связывания HCl приведены в табл. 1.

Как видно из таблицы, во всех опытах, за исключением реакции поликонденсации левоглюказана с хлорангидридом адипиновой кислоты, получены как растворимые, так и нерастворимые полиэфиры. Увеличение

Таблица 1

Поликонденсация левоглюказана с хлорангидридами кислот

Состав исходной смеси, моли				Продолжительность реакции, часы	Выход продукта, %	Выход растворимого продукта, %	Выход нерастворимого продукта, %	Приведенная вязкость 0,5%-ного раствора в диоксане
левоглюказан	хлористый ацетил	хлорангидрид терефталевой кислоты	хлорангидрид адипиновой кислоты					
1	—	1,5	—	3	96	20	43,5	—
1	—	1	—	5,5	99,8	43	18	0,15
1	1	1	—	5,5	93,3	59,5	11	0,08
1	—	0,5	0,5	4	99,6	60	3	0,15
1	—	—	1,5	0,25	40	—	40	—
1	1	—	1	3	—	Масло	—	—
1	—	—	1	3	—	»	—	—
1	—	—	0,5	3,5	—	»	—	—

концентрации хлорангидрида приводит к увеличению выхода нерастворимой части. Из этой таблицы также видно, что вязкость растворов растворимых полиэфиров незначительна. Молекулярный вес, вычисленный по концевым группам и по данным элементарного анализа, лежал в пределах 1000—1300. Попытка увеличить молекулярный вес растворимой части блокировкой одной гидроксильной группы левоглюказана хлористым ацетилом не привела к ожидаемым результатам (см. табл. 1).

Все синтезированные полиэфиры (растворимые) хорошо растворяются

в диметилформамиде, диоксане, пиридине и не растворяются в воде, спирте и бензole.

Термомеханические кривые сжатия полиэфиров, описанных в табл. 1, приведены на рис. 2, б.

Кривая 1 соответствует нерастворимому полиэфиру левоглюкозана и терефталевой кислоты; кривая 2 — растворимому полиэфиру левоглюкозана и терефталевой кислоты; кривая 3 — полиэфиру левоглюкозана и

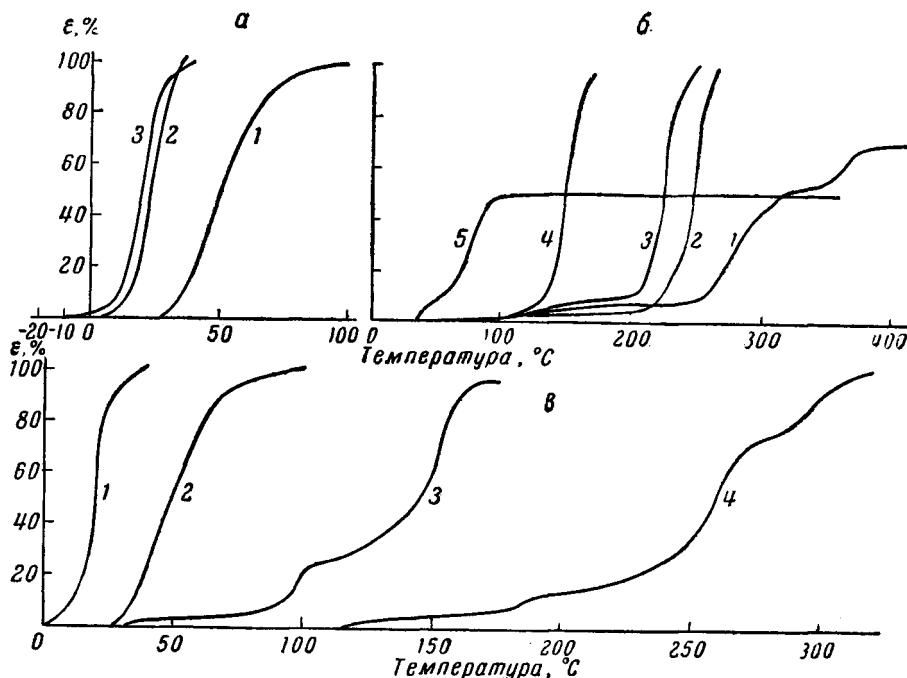


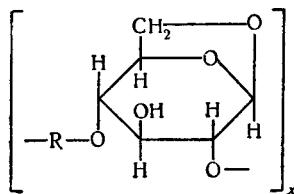
Рис. 2. Термомеханические кривые сжатия полиэфиров:

- а:** 1 — полилевоглюкозанадипинат, 2 — полилевоглюкозанавелинат; 3 — полилевоглюкозансебацинат;
- б:** 1 — спиртый полилевоглюкозантерефталат; 2 — растворимый полилевоглюкозантерефталат; 3 — полилевоглюкозанацетилтерефталат; 4 — полилевоглюкозантерефталатадипинат; 5 — нерастворимый полилевоглюкозанадипинат;
- в:** 1 — неотверженный полилевоглюкозансебацинат; 2 — неотверженный полилевоглюкозанадипинат; 3 — отверженный полилевоглюкозандипинат; 4 — отверженный полилевоглюкозансебацинат

терефталевой кислоты, полученного в присутствии хлористого ацетила; кривая 4 — смешанному полиэфиру левоглюкозана с терефталевой и адипиновой кислотами; кривая 5 — нерастворимому полиэфиру левоглюкозана и адипиновой кислоты. Как видно из этого рисунка, ароматические полиэфиры левоглюкозана являются более термостойкими продуктами по сравнению с алифатическими полиэфирами (см. рис. 2, а).

На рис. 3 приведен ИК-спектр полиэфира левоглюкозана и терефталевой кислоты (1). На этом же рисунке (для сравнения) приведены ИК-спектры триацетата левоглюкозана (2) и ацетилированного полимера левоглюкозана (3), полученного нами ранее [2]. Как видно из рис. 3, ИК-спектр полилевоглюкозантерефталата имеет интенсивную полосу поглощения в области 730 cm^{-1} , характерную для фенильного ядра с двумя замещенными атомами водорода [3]. В спектре полиэфира также имеется полоса поглощения 1750 cm^{-1} , характерная для карбонильной группы [3], и полоса поглощения в области 3300 cm^{-1} , характерная для гидроксильной группы [4]. Сравнение ИК-спектров показывает, что полосу поглощения в области $780—790 \text{ cm}^{-1}$, по-видимому, можно приписать валентным колебаниям C—O—C-группы в 1,6-ангидромостики. Эти резуль-

таты находятся в соответствии с результатами полимеризации левоглюкозана и его эфиров, описанной нами ранее [2]. Синтезированные полиэфиры, по-видимому, имеют следующее строение и в среднем содержат одну свободную гидроксильную группу на звено:



где R — остаток кислоты.

Так как в синтезированных полиэфирах сохраняется 1,6-ангидромостик, то казалось интересным перевести полиэфиры в неплавкое и нерастворимое состояние методом полимеризации. В литературе описана полимеризация левоглюкозана [2, 5, 6] и его эфиров [2] благодаря раскрытию 1,6-ангидромостика. Так, нами [2] была описана полимеризация левоглюкозана под влиянием эфирата фтористого бора, трихлоруксусной кислоты и бензолсульфокислоты, приводящая к получению полимеров с мол. весом 30 000—67 000, и полимеризация триметиллевоглюкозана, приводящая к получению полимеров с высоким мол. весом.

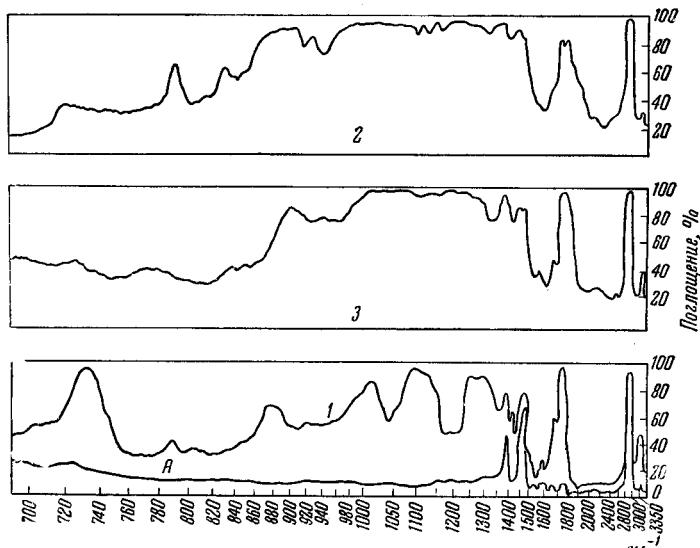


Рис. 3. ИК-спектры:

1 — полилевоглюкозанатерфталат; 2 — триацетат левоглюкозана;
3 — ацетилированный полимер левоглюкозана (A — спектр вазелинового масла)

На рис. 2, в приведена термомеханическая кривая сжатия полилевоглюкозанадипината (кривая 3), отверженного бензолсульфокислотой при 90°. Для сравнения на этом же рисунке приведена термомеханическая кривая сжатия неотверженного полилевоглюкозанадипината (кривая 2).

Как видно из этого рисунка, отвержение полиэфира значительно повышает его термостойкость.

В табл. 2 приведены свойства пленок, полученных на основе отверженных полиэфиров, и (для сравнения) приведены свойства пленок на основе глифталей и кифталей.

Из этой таблицы видно, что полиэфиры, отверженные бензолсульфокислотой (№ 1—3) имеют довольно высокие механические показатели. Существенным недостатком является плохая стойкость таких покрытий к влаге воздуха при хранении. Это, по-видимому, объясняется тем, что под влиянием влаги воздуха и благодаря наличию в полиэфире равномерно распределенной бензолсульфокислоты происходит его деструкция (гидролиз).

Таблица 2

№ по пор.	Полиэфир	Твердость по мантику	Эластич- ность, мм по НИИЛК	Прочность на удар, кГ/см ²
1	Полилевоглюкозанадилинат	5 мин. 56 сек.	5	50
2	Полилевоглюкозапазелалинат	3 » 00 »	4	50
3	Полилевоглюкозансебацинат	3 » 28 »	4	50
4	Полилевоглюкозантерефталатадинат	7 » 00 »	20	20
5	Полилевоглюкозантерефталат	7 » 00 »	20	5
6	Полилевоглюкозансебацинат	5 » 18 »	1	50
7	Ксифтали, модифицированные	5—7 мин.	1	10—50
8	Глифтали	1—5 »	1	50

В дальнейшем, для устранения этого недостатка, отверждение полиэфиров проводили гексаметилендиизоцианатом. В этом случае отверждение происходит благодаря взаимодействию гидроксильных групп полиэфира с гексаметилендиизоцианатом. Предварительно было показано, что левоглюкозан относительно легко реагирует с гексаметилендиизоцианатом и образует неплавкие и нерастворимые полиуретаны. На рис. 2, в приведена термомеханическая кривая сжатия полилевоглюкозансебацината, отверженного гексаметилендиизоцианатом (кривая 4). Для сравнения на этом же рисунке приведена термомеханическая кривая сжатия неотверженного полилевоглюкозансебацината (кривая 1). Как видно из рисунка, отверждение полиэфира значительно повышает его термостойкость.

В табл. 2 (см. № 4—6) приведены свойства пленок на основе полиэфиров, отверженных гексаметилендиизоцианатом. Как видно из этой таблицы, особенно хорошие показатели имеет пленка на основе полилевоглюкозансебацината (см. № 6) и в этом отношении она не уступает пленкам на основе глифталевых или ксифталевых смол. Недостатком пленок является их невысокая стойкость к действию кислот и щелочей.

Выводы

1. Описана поликонденсация левоглюкозана с адииновой, азелайновой и себациновой кислотами, фталевым и малеиновым ангидридами, хлорангидридами адииновой и терефталевой кислот.

2. Получены и охарактеризованы полиэфиры левоглюкозана с указанными кислотами. Найдено, что эти полиэфиры способны отверждаться при длительном нагревании или же под действием диизоцианатов на ходу.

3. Показано, что полиэфиры левоглюкозана с дикарбоновыми кислотами способны отверждаться под влиянием кислых катализаторов за счет размыкания оксидного мостика (в положении 1,6).

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Коган, Ж. прикл. химии, 9, 1070, 1936.
 2. В. В. Коршак, О. П. Голова, В. А. Сергеев, Н. М. Мерлис, Р. Я. Шнейер, Высокомолек. соед., 3, 477, 1961.
 3. Л. Беллами, Инфракрасные спектры молекул, Москва, 1957, стр. 76, 215.
 4. Р. Г. Жбанков, В сб. Доклады 1-го научно-технического совещания по применению методов молекулярного спектрального анализа, Минск, 1958, стр. 101.
 5. I. S. C. Cargabho, W. Prins, C. Schucht, J. Amer. Chem. Soc., 81, 4056, 1959.
 6. M. L. Wolfson, A. Tompson, R. B. Ward, J. Amer. Chem. Soc., 81, 4623, 1959.
-

**LAEVOGLUCOSAN POLYESTERS. II. ALKYD RESINS
ON THE BASIS OF LAEVOGLUCOSAN AND DICARBOXYLIC ACIDS**

V. V. Korshak, V. A. Sergeev, N. B. Kleizer

Summary

Polycondensation of laevoglucosan with adipic, azelaic and sebacic acids, phthalic and maleic anhydrides and adipic and terephthalic chlorides has been described. Polyesters both homogeneous and mixed have been produced and characterized. It has been shown that depending upon the reagent ratios and duration of the polycondensation reaction either fusible and soluble or non-fusible and non-soluble polyesters are obtained. The polycondensation is carried out either in block or in solution, in an inert atmosphere or in vacuum. The laevoglucosan-dicarboxylic acid ratio was varied from 1 : 1 to 1 : 1.4. It was found that the fusible and soluble polyesters may be transformed by various methods to the non-fusible, non-soluble compounds. One of the methods is the ability revealed of the laevoglucosan polyesters to polymerize under the influence of strong acids, due to fission of the 1—6 anhydro-bridge of laevoglucosan. Another means is diisothiocyanate treatment of laevoglucosan, crosslinkage taking place as the result of interaction between the thiocyanates and the free hydroxyl groups of the polyester. The properties of coatings based on hardened laevoglucosan polyesters have been described.