

УДК 541.64+678.674

**СИНТЕЗ ТРИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КРЕСТОПОДОБНЫХ
ЭФИРОКИСЛОТ И ПОЛИЭФИРОВ СЕТЧАТОЙ РЕГУЛЯРНОЙ
СТРУКТУРЫ**

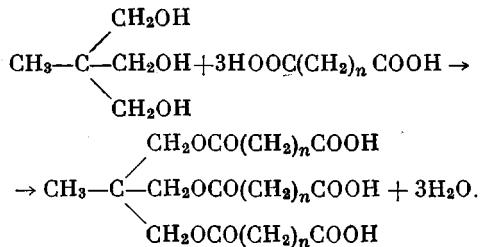
К. А. Андрианов, М. Б. Фромберг, Т. М. Белкина

Полимеры регулярного строения могут быть получены как реакцией полимеризации [1], так и поликонденсации [2].

Пути синтеза пространственных полимеров регулярного строения реакцией поликонденсации изложены ранее [3]. В одной из работ [4] описаны полиэфиры и полизифирамиды сетчатого регулярного строения, полученные поликонденсацией крестоподобных тетрафункциональных эфирокислот и гликолей и таких же кислот и аминов.

В настоящей работе был осуществлен синтез крестоподобных трифункциональных эфирокислот и полимеров регулярного строения на основе этих олигомеров.

Крестоподобные трифункциональные эфирокислоты были получены взаимодействием трехатомных спиртов и дикарбоновых кислот, взятых в двукратном (по сравнению с эквивалентным количеством) избытке, с выделением продуктов, соответствующих указанной схеме реакции:



Для реакции были использованы адипиновая (АК), азелайновая (АЗК) и себациновая кислоты (СК) и в качестве спиртов триметилолэтан (ТМЭ) и триметилолпропан (ТМП). В результате были синтезированы соответствующие эфирокислоты, свойства которых приведены в табл. 1.

При анализе ИК-спектров полученных соединений установлены полосы поглощения в области 1200—1300 и 1700—1740 cm^{-1} , характерные для сложноэфирной связи, и полоса в области 2500—3250 cm^{-1} , связанная с валентным колебанием гидроксила карбоксильной группы; в спектре отсутствуют полосы поглощения, характерные для спиртовых OH-групп. Эти данные также подтверждают состав и строение приведенных в таблице соединений.

Эфирокислоты, полученные из АК и АЗК, представляют собой вязкие прозрачные жидкости. Температура стеклования T_c (замерзания) триметилолэтанадипината и триметилолпропаназелайната составляет

соответственно -30 и -50° . Триметилолэтантиристесебацинат является кристаллическим веществом; T_c этого соединения 20° .

Была изучена кинетика реакции образования крестоподобных эфирокислот и полиэфира, полученного при поликонденсации АК и ТМЭ, взятых в эквивалентном соотношении.

Для расчета порядка реакции был применен графический метод [5]. В качестве функций концентрации реагирующих веществ для построения их зависимости от времени реакции были выбраны величины $\lg(1 - F)$, $(1 - F)^{-1}$ и $(1 - F)^2$, где F степень завершенности реакции. Величину F определяли как отношение прореагировавших функциональных групп к исходному количеству функциональных групп. В том случае, когда конечным продуктом реакции являлся нерастворимый полимер, степень завершенности реакции определяли отношением разницы исходного кислотного числа и кислотного числа в момент времени τ к исходному кислотному числу. Когда конечным продуктом реакции была эфирокислота с заданным кислотным числом, степень завершенности реакции определяли как отношение разницы исходного кислотного числа и кислотного числа в момент τ к разнице кислотных чисел в начальный момент и к концу реакции (расчетному кислотному числу).

Опыты проводили при различной температуре. На основании полученных экспериментальных данных были вычислены значения величины F на различных стадиях реакции и построены графики $\lg(1 - F) = f(\tau)$; $(1 - F)^{-1} = f(\tau)$; $(1 - F)^2 = f(\tau)$, где τ — время реакции (рис. 1, а — г).

Как видно из рис. 1, а и б, реакция поликонденсации ТМЭ и АК при соотношении 1 : 6 (двукратный избыток) протекает как реакция первого порядка (линейной является зависи-

Таблица 1

Характеристика трифункциональных эфирокислот

Эфирокислота	Формула	Кислотное число, мг KOH/g		Число омытий, мг KOH/g		a_4^{20}	n_D^{20}	Мол. вес	MRD				
		вычис-лено	найдено	вычис-лено	найдено				вычис-лено	найдено			
Триметилолэтантиридинат	$\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{OCO}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}]_3$	333,3	326,2	666,6	672,0	333,3	345,8	1,2261	1,4825	504	504,7	117,981	117,291
Триметилолэтантириазелаинат	$\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{OCO}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}]_3$	266,6	278,6	533,2	526,0	266,6	247,4	1,11091	1,4780	603	630,3	158,727	160,607
Триметилолэтантиристесебацинат	$\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{OCO}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}]_3$	250,0	249,5	500,0	498,0	250,0	248,5	—	—	672	747	—	—
Триметилолпропантиридинат	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}[\text{CH}_2\text{OCO}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}]_3$	324,0	344,0	648,0	652,0	324,0	308,0	1,21751	1,48339	518	485	122,602	121,69
Триметилолпропантириазеланнат	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}[\text{CH}_2\text{OCO}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}]_3$	260,8	239,8	521,6	525,0	260,8	286,0	1,10391	1,4770	644	628	164,161	164,840
Триметилолпропантиристесебацинат	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}[\text{CH}_2\text{OCO}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}]_3$	244,9	223,0	489,8	460,0	244,9	237,0	—	—	686	654	—	—

мость $\lg(1-F) = f(\tau)$). Реакция поликонденсации ТМЭ и АК в соотношении 1:1,5 является реакцией второго порядка; в данном случае, как видно из рис. 1, б и г, линейная зависимость наблюдается для $(1-F)^{-1} = f(\tau)$.

Из кинетических уравнений реакций первого и второго порядка были вычислены средние константы скоростей поликонденсации ТМЭ и АК при соотношении 1:6 и 1:1,5 (табл. 2).

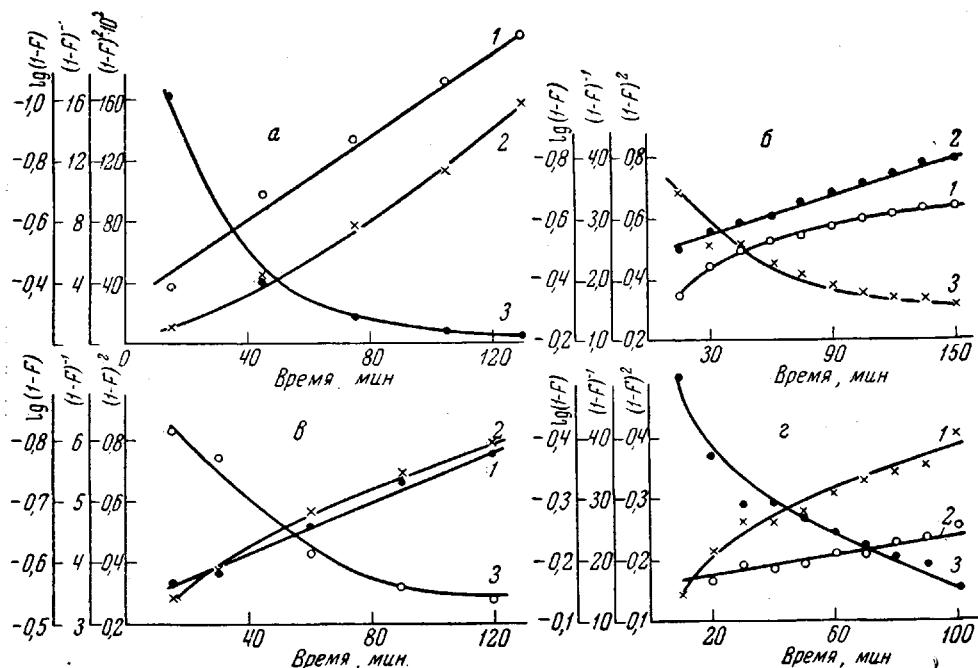


Рис. 1. Кинетика поликонденсации триметилолэтина и адипиновой кислоты: а — при 154° и соотношении 1 : 6; б — при 150° и соотношении 1 : 1,5, в — при 162° и соотношении 1 : 6, г — при 167° и соотношении 1 : 1,5:

1 — $\lg(1-F) = f(\tau)$; 2 — $(1-F)^{-1} = f(\tau)$; 3 — $(1-F)^2 = f(\tau)$

Для реакции первого порядка константы скоростей реакций при 154 и 162° вычисляли из уравнения

$$k_{\tau} = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_A^0}{C_A},$$

где C_A^0 — исходное кислотное число; C_A — кислотное число к моменту времени τ .

Средняя константа скорости реакции образования эфирокислоты $k_{\text{ср}}$ при 154 и 162° соответственно составляет $3,64 \cdot 10^{-3}$ и $4,37 \cdot 10^{-3}$ мин⁻¹. Константу скорости реакции образования полимера при поликонденсации ТМЭ и АК при соотношении 1:1,5 вычисляли из уравнения реакции второго порядка

$$k_{\tau} = \frac{1}{\tau} \frac{C_x}{C_A^0(C_A^0 - C_x)}$$

где C_A^0 кислотное число в начале реакции, г-моль КОН/г; C_A — кислотное число к моменту τ , г-моль КОН/г; $C_x = C_A^0 - C_A$.

Вычисленная средняя константа скорости реакции $k_{\text{ср}}$ при 150 и 167° равнялась соответственно $2,04 \cdot 10^{-3}$ и $2,45 \cdot 10^{-3}$ л·моль⁻¹·мин⁻¹.

По полученным двум значениям констант скоростей реакции при двух

Таблица 2

Расчет константы скорости поликонденсации триметилолэтана и адипиновой кислоты в соотношении 1:6 и 1:1,5 при различных температурах

Соотношение спирта и кислоты							
1 : 6				1 : 1,5			
Темпера- тура, °C	τ , мин	Кислотное число, мг KOH/g	k_τ , мин ⁻¹	Темпера- тура, °C	τ , мин	Кислотное число, мг KOH/g	k_τ , л·моль ⁻¹ × мин ⁻¹
162	0	674,0	—	167	0	495,5	—
	15	576,06	10,36		10	361,3	4,18
	30	571,61	5,46		20	302,6	3,90
	60	565,53	2,62		30	266,7	3,20
	90	561,90	1,99		40	270,0	2,35
	120	559,0	1,46		50	256,3	2,10
					60	241,0	2,10
					70	234,3	1,76
					80	225,2	1,63
					90	218,0	1,57
					100	191,4	1,79
Среднее		$4,37 \cdot 10^{-3}$		Среднее		$2,45 \cdot 10^{-3}$	
154	0	674,0	—	150	0	495,5	—
	15	593,15	8,44		15	341,70	3,359
	45	569,90	3,69		30	250,0	2,867
	75	555,00	2,52		45	273,40	2,019
	105	548,28	1,95		60	244,20	1,977
	130	544,99	1,62		75	226,20	1,788
					90	214,1	1,743
					105	197,6	1,617
					120	188,4	1,528
					150	171,4	1,422
Среднее		$3,64 \cdot 10^{-3}$		Среднее		$2,04 \cdot 10^{-3}$	

температурах нами были вычислены энергии активации реакции поликонденсации ТМЭ и АК при соотношении спирта к кислоте 1:1,5 и 1:6. В первом случае при образовании в результате реакции нерастворимого

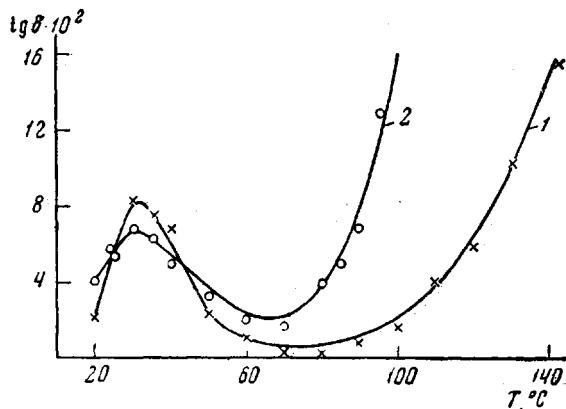


Рис. 2. Зависимость $\text{tg } \delta$ от температуры при частоте 1000 гц полимеров, имеющих одинаковый состав, но различное строение:

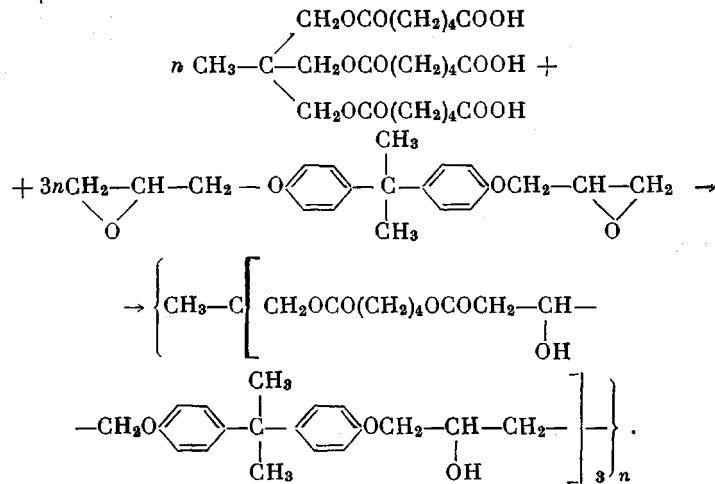
1 — полимер сетчатой регулярной структуры, 2 — полимер нерегулярного строения

полимера энергия активации составляет 20 600 кал/моль, во втором случае энергия активации образования эфирокислоты составляет 27 900 кал/моль.

Небольшая разница энергии активации образования эфирокислоты заданного строения и разветвленного полиэфира, переходящего в трехмерный нерастворимый продукт, свидетельствует, о том, что при поликонденсации АК и ТМЭ реакция может идти сразу в двух направлениях: образования эфирокислоты и разветвленного полиэфира, и что основное направление реакции определяется соотношением исходных компонентов, а не температурой реакции.

Полученные эфирокислоты были использованы также для синтеза полимеров сетчатой структуры с регулярным, заданным распределением боковых ответвлений и сшивающих мостиков между цепями молекул.

Так, при взаимодействии триметилолэтантриадипината с диглицидным эфиром 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана был получен полимер по следующей схеме реакции:



Симметрия в расположении сложноэфирных групп в таком полимере с упорядоченной структурой и отсутствие мономеров и низкомолекулярных продуктов реакции в полимере существенно сказываются на электрических свойствах полимера. Как видно из рис. 2, резкое возрастание $\tg \delta$ у полимера с упорядоченной структурой начинается только при 150° . У полимера такого же состава, полученного из полиэфира на основе ТМЭ и АК и имеющего нерегулярную структуру, $\tg \delta$ достигает тех же значений при 95° .

Экспериментальная часть

Триметилолэтантриадипинат. В реакционную колбу, снабженную ходильником, мешалкой и термометром, помещали 263,7 г (1,8 моля) АК и после ее расплавления при 160° вводили 36,3 г (0,3 моля) ТМЭ. Этерификацию проводили при 170° до получения продукта с кислотным числом 536—542 мг КОН/г (вычислено 535,3) и числом омыления 714—720 мг КОН/г (вычислено 713,1). Продукт реакции экстрагировали ацетоном, отфильтровывали от избытка АК и фильтрат осаждали дистиллированной водой. Операцию осаждения и растворения повторяли 2—3 раза, после чего выделенный продукт сушили до постоянного веса при 120° и 10 мм. Выход триметилолэтантриадипината 91,3 г (58% от теоретич.).

Найдено, %: С 54,38; Н 7,12.
 $\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{O}_{12}$. Вычислено, %: С 54,76; Н 7,10.

Триметилолэтантриазелайнат. Аналогично 271,1 г (1,45 моля) АзК и 28,9 г (0,242 моля) ТМЭ нагревали до получения продукта с кислотным числом 420—425 мг КОН/г (вычислено 421,9) и числом омыления 555—560 мг КОН/г (вычислено 562,5). Из реакционной смеси выделили 87,3 г (55% от теоретич.) триметилолэтантриазелайната.

Найдено, %: С 60,62; Н 8,35.
 $\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{O}_{12}$. Вычислено, %: С 60,90; Н 8,70.

Триметилолэтантри себацинат. Аналогично 182,0 г (0,9 моля) СК и 18,0 г (0,15 моля) ТМЭ нагревали до получения продукта с кислотным числом 384—390 мг КОН/г (вычислено 394,4) и числом омыления 517—530 мг КОН/г (вычислено 525,6), из которого был выделен триметилолэтантри себацинат 59,1 г (56,3% от теоретич.).

Найдено, %: С 62,59; Н 9,34.
 $C_{35}H_{60}O_{12}$. Вычислено, %: С 62,50; Н 8,94.

Триметилолпропантиадипинат. Аналогично 260,2 г (1,78 моля) АК и 39,8 г (0,295 моля) ТМП нагревали до получения продукта с кислотным числом 520—525 мг КОН/г (вычислено 524,6) и числом омыления 705—710 мг КОН/г (вычислено 702,6), из которого выделили 90,3 г (55,4% от теоретич.) триметилолпропантиадипината.

Найдено, %: С 55,85; Н 7,50.
 $C_{24}H_{38}O_{12}$. Вычислено, %: С 55,64; Н 7,33.

Триметилолпропантиазелайната. Аналогично 89,4 г (0,474 моля) АэК и 10,6 г (0,076 моля) ТМП нагревали до получения продукта с кислотным числом 411—415 мг КОН/г (вычислено 417,0) и числом омыления 543—550 мг КОН/г (вычислено 556,0), из которого выделили 31,7 г (59,3% от теоретич.) триметилолпропантиазелайната.

Найдено, %: С 60,70; Н 8,25.
 $C_{33}H_{56}O_{12}$. Вычислено, %: С 61,49; Н 8,69.

Триметилолпропанти себацинат. Аналогично 270,1 г (1,32 моля) и СК и 29,8 г (0,22 моля) ТМП нагревали до получения продукта с кислотным числом 386—395 мг КОН/г (вычислено 390,0) и числом омыления 503—525 мг КОН/г (вычислено 520,0), из которого выделили 89,3 г (56,5% от теоретич.) триметилолпропанти себацината.

Найдено, %: С 62,45; Н 9,52.
 $C_{36}H_{62}O_{12}$. Вычислено, %: С 62,97; Н 9,03.

Определение скорости реакции образования эфирокислоты и полиэфира. Для реакции были использованы АК (ч.д.а.), ТМЭ (содержание ОН-групп, %: вычислено 42,5; найдено 41,9).

Поликонденсацию АК и ТМЭ проводили в реакционной колбе, оборудованной мешалкой, холодильником и термометром. Реакционную колбу помещали в баню с кремнийорганической жидкостью. Температуру реакции регулировали регулятором напряжения с точностью до 1°. Реакцию вели в токе азота, очищенного от примесей кислорода.

Скорость реакции поликонденсации ТМЭ и АК в соотношении 1:6 определяли при 154 и 162°; скорость реакции поликонденсации при соотношении спирта и кислоты 1:1,5 определяли при 150—167°.

Получение диглицидного эфира 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана. Эпоксидную смолу ЭД-5 фракционировали в вакууме при 2 мм. Фракцию, кипящую при 254—257°, обрабатывали раствором едкого натра, промывали дистilledированной водой до нейтральной реакции по бромтимоловому синему и сушили до постоянного веса.

Найдено, %: С 73,22; Н 7,22; эпоксигруппы 24,8.
 $C_{21}O_4H_{24}$. Вычислено, %: С 74,41; Н 7,06; эпоксигруппы 25,2.

Синтез полиэфира из триметилолэтантиадипината и диглицидного эфира 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана. 3,5 г (0,0103 моля) диглицидного эфира 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана с содержанием эпоксигрупп 24,8% (вычислено 25,2%) и 3,2 г (0,006 моля) триметилолэтантиадипината с кислотным числом 352,0 мг КОН/г (вычислено 333,3) нагревали при 150° в течение 3 час. в стальной чашечке с внутренним диаметром 60 мм и высотой 5 мм до получения нерастворимого полимера, затем подвергали термообработке в течение 16 час. при 160°, после чего определяли $tg \delta$ в зависимости от температуры.

Выводы

1. Синтезированы трифункциональные крестоподобные эфирокислоты из триметилолэтана, триметилолпропана и дикарбоновых кислот и изучена их конденсация с диглицидным эфиром 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана.

2. Изучены диэлектрические потери полимеров с регулярной сетчатой структурой и показано, что структура полимера оказывает большое влияние на диэлектрические потери. У полимеров с регулярной сетчатой

структурой $\tg \delta$ изменяется с температурой меньше, чем у полимеров такого же состава и неупорядоченной структуры.

3. Изучена кинетика поликонденсации триметилолэтана и адипиновой кислоты при соотношении 1 : 1,5 и 1 : 6. Показано, что в первом случае реакция протекает как реакция второго порядка, во втором — при избытке адипиновой кислоты — как реакция первого порядка.

4. Вычислена энергия активации образования эфирокислоты и разветвленного полиэфира при поликонденсации триметилолэтана и адипиновой кислоты.

Электротехнический институт
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
8 X 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Natta, J. Polymer Sci., 34, 109, 1959.
2. К. А. А н д р и а н о в, авт. свид. 148236, 1962.
3. К. А. А н д р и а н о в, Докл. АН СССР, 140, 1310, 1961.
4. К. А. А н д р и а н о в, В. Н. Е м е л ь я н о в, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1963, 1267.
5. Э. Г у г г е н г е й м, Физико-химические расчеты, Изд. ин. лит., 1958, стр. 442.

SYNTHESIS OF TRIFUNCTIONAL GROSS-LIKE ESTER ACIDS AND POLYESTERS OF REGULAR RING LATTICE STRUCTURE

K. A. Andrianov, M. B. Fromberg, T. M. Belkina

S u m m a r y

Trifunctional crosslike ester acids from trimethylolethane, trimethylolpropane and dicarboxylic acids have been synthesized and their condensation with the diglycidic ether of di-p-hydroxydiphenylpropane has been investigated. The dielectrical losses of the polymers of regular lattice structure has been investigated and it has been shown that the polymer structure exerts a considerable effect on this property. With regular lattice polymers $\tg \delta$ is less temperature dependent than with polymers of the same composition but of irregular structure. The kinetics of the polycondensation of trimethylolethane and adipic acid in 1 : 1,5 and 1 : 6 ratios have been investigated. It has been shown that in the first case the reaction is of the second order; in the second case, with excess adipic acid it is of the first order. The activation energy of formation of the ester acids and the branched polyester in the polycondensation of trimethylolethane and adipic acid has been calculated.