

УДК 541.64 : 678.674

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИЭФИРОВ
ЗВЕЗДНОГО СТРОЕНИЯ**

B. B. Коршак, С. А. Павлова, Ю. А. Черномордик

В последнее время опубликован ряд работ [1, 2], освещающих вопросы синтеза и исследования разветвленных полимерных систем со звездным строением макромолекулы. В этих работах описывается получение монодисперсных блоков «живого» полистирола анионной полимеризацией стирола в присутствии литийалкиловых катализаторов и взаимодействие этого полистирола с 1,2,4-три-*cis*-(хлорметил)бензолом или тетрахлорсиленом. Авторы исследовали поведение полученных полимеров в разбавленных растворах.

Нам представлялось интересным изучить возможность получения разветвленных полимеров звездного строения и определить их вискозиметрические, рефрактометрические и рентгеноструктурные свойства.

Синтез звездных полимеров проводился нами на основе монодисперсных блоков полиэтиленгликоля и три- и тетрафункциональных веществ: трихлорангидрида тримезиновой кислоты, триизоцианата трифенилметана и тетра(хлорацетат)пентаэритрита.

Мы синтезировали в качестве монодисперсного блока гептакозаоксиэтilenгликоль $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{27}\text{H}$ из триэтиленгликоля по видоизмененной методике Пэрри — Гибберта [3]. Кроме того, мы использовали готовые фракционированные промышленные полиэтиленгликоли, полученные реакцией полимеризации окиси этилена.

Синтез разветвленных полимеров проводился по схемам:

- 1) $3\text{HOROC}_4\text{H}_9 + (\text{ClOC})_3\text{C}_6\text{H}_3 \rightarrow (\text{C}_4\text{H}_9\text{OROOOC})_3\text{C}_6\text{H}_3$
- 2) $3\text{HOROC}_4\text{H}_9 + (\text{OCNC}_6\text{H}_4)_3\text{C} \rightarrow (\text{C}_4\text{H}_9\text{OROOCHNC}_6\text{H}_4)_3\text{C}$
- 3) $4\text{HOROK} + (\text{ClCH}_2\text{COOCH}_2)_4\text{C} \rightarrow (\text{HOROCH}_2\text{COOCH}_2)_4\text{C}$

Молекулярный вес гликолов увеличивался при конденсации по сравнению с молекулярным весом исходного линейного гликоля в среднем для триветвленных полимеров в три и тетраветвленного полимера в четыре раза. Продукт оставался растворимым в тех же растворителях, что и исходный гликоль.

Нами получены ИК-спектры в области валентных колебаний групп ОН для образцов линейных и разветвленных полимеров. Два таких спектра представлены на рис. 1.

Из рис. 1 видно, что в спектре образца *a* имеется интенсивная широкая полоса с максимумом в области $3400 - 3500 \text{ см}^{-1}$, обусловленная поглощением групп ОН монометилового эфира этиленгликоля. Эта полоса отсутствует в спектре сложного эфира монометилового простого эфира этиленгликоля и тримезиновой кислоты. Аналогичная картина наблюдалась и в других образцах.

Таким образом, функциональность исходных компонентов, кратность изменения молекулярного веса, данные о растворимости, ИК-спектроскопия и элементарный состав (для моделей) показывают, что полученные нами продукты представляют собой разветвленные полиэфиры со звездным строением макромолекулы.

Мы измерили характеристическую вязкость при 20° продуктов конденсации в хлороформе, а также для различных по молекулярному весу

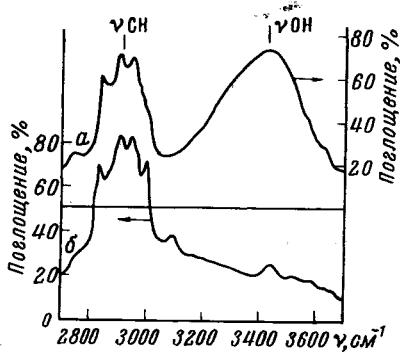


Рис. 1

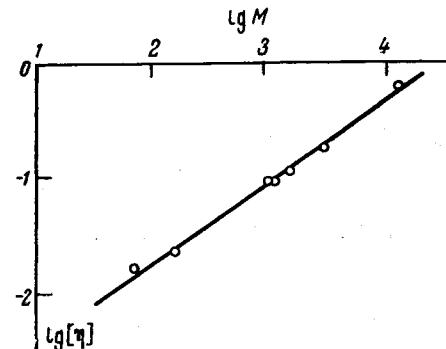


Рис. 2

Рис. 1. ИК-спектры:

a — монометилового эфира этиленгликоля; *b* — сложного эфира тримезиновой кислоты и монометилового эфира этиленгликоля

Рис. 2. График зависимости характеристической вязкости $[\eta]$ от молекулярного веса для линейных моноэфиров гликолей

линейных моноэфиров полиэтиленгликолей построили график зависимости $[\eta]$ от молекулярного веса для моноэфиров линейных гликолей в интервале молекулярных весов от 76 до 17 000 (см. рис. 2).

Как видно из рис. 2, зависимость логарифма характеристической вязкости от логарифма молекулярного веса для моноэфиров линейных гликолей выражается прямой, для которой $[\eta] = 7,72 \cdot 10^{-4} M^{0,69}$. Сравнитель-

Таблица 1

Отношение характеристических вязкостей

Формула *	$[\eta]_p$	$[\eta]_l$	g'	g'
			найдено	теоретич. [4]
$(C_4H_9OR_3OOC)_3C_6H_5$	0,1720	0,1950	0,882	0,907
$(C_4H_9OR_4OOC)_3C_6H_5$	0,1810	0,2050	0,883	0,907
$(C_4H_9OR_5OOC)_3C_6H_5$	0,2430	0,2650	0,917	0,907
$(C_4H_9OR_6OOC)_3C_6H_5$	0,3160	0,3500	0,900	0,907
$(HOR_4OCH_2COOCH_2)_4C$	0,2280	0,2750	0,830	0,823

* $R_3 = (CH_2CH_2O)_{2n}CH_2CH_2-$; $R_4 = (CH_2CH_2O)_{2n}CH_2CH_2-$; $R_5 = (CH_2CH_2O)_{2n}CH_2CH_2-$; $R_6 = (CH_2CH_2O)_{2n}CH_2CH_2-$.

ные данные о характеристических вязкостях линейных $[\eta]_l$ и разветвленных $[\eta]_p$ полимеров соизмеримого молекулярного веса представлены в табл. 1.

Найденные нами отношения характеристических вязкостей разветвленного и линейного полигликолей $g' = [\eta]_p / [\eta]_l$ близки к данным, полученным по теории Зимма—Килба [4].

Поскольку все исходные полигликоли и полученные на их основе разветвленные полиэфиры имели невысокую температуру плавления,

Таблица 2

Показатель преломления n_D^{75}

Гликоль	Мол. вес	Показатель преломления		
		линейного гликоля	линейного монозифира	разветвленного полиэфира
Этиленгликоль	—	1,4163	1,3807	1,4882
Дизиленгликоль	—	1,4311	1,4111	1,4708
Полиэтиленгликоль	1000	1,4512	1,4494	1,4580
То же	1200	1,4520	1,4498	1,4571
» »	1550	1,4529	1,4498	1,4562
» »	3000	1,4539	1,4545	1,4590

нам казалось возможным провести рефрактометрические измерения при 75°. Полученные результаты представлены в табл. 2.

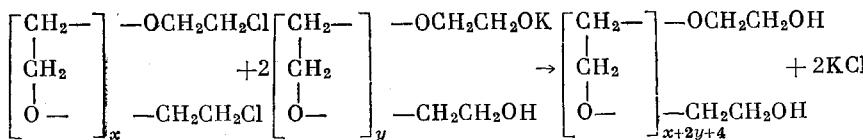
Из табл. 2 видно, что показатель преломления у линейных полиэфиров возрастает с ростом молекулярного веса гликоля и может быть представлен аддитивной функцией от молекулярного веса [5]. Изменение показателя преломления для звездных полигликолей подчиняется более сложной закономерности. Он сначала уменьшается с ростом боковых ветвлений, проходит через минимум и затем несколько возрастает. Показатель преломления у монозамещенных гликолей меньше, чем у исходных.

Рентгеноструктурное исследование исходных линейных и полученных разветвленных образцов полигликолей показало идентичность их кристаллографического строения (рис. 3). Последнее связывалось нами с определяющим влиянием высокоупорядоченного строения ветвлений. Об этом свидетельствует также и идентичность температур плавления исходных блоков и конечных продуктов реакции.

Экспериментальная часть

Гептакозаоксиэтиленгликоль $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{27}\text{H}$ получили по видоизмененной методике прямого синтеза Пэрри — Гибберта [3].

В качестве исходного вещества был использован триэтиленгликоль (технический), который подвергли тщательному фракционированию в вакууме. Синтез проводили по следующей схеме реакций:



Для доказательства образования в ходе синтеза $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{ONa}$ и $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_8\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OK}$ были получены и выделены трифенилметильные производные этих продуктов по реакции:

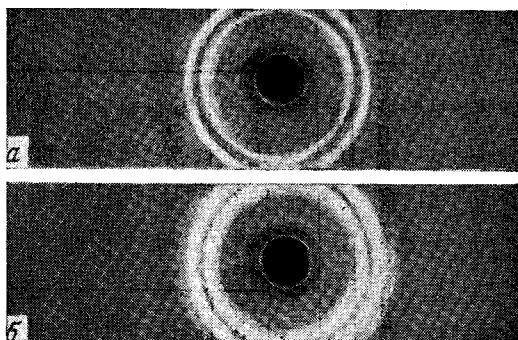
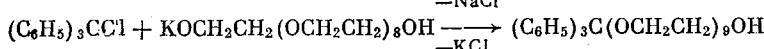
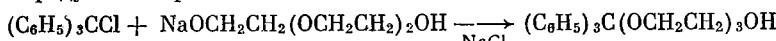


Рис. 3. Рентгенограммы:

а — гептакозаоксиэтиленгликоль; б — разветвленного полиэтиленгликоля на основе гептакозаоксиэтеногликоля и тримелдиновой кислоты

Т а б л и ц а 3
Продукты синтеза гептакозаоксиэтиленгликоля

Наименование продукта	Элементарный состав, %						Т. кип. или т. пл., °С	Мол. вес.	Показатель преломления			
	С		Н		Cl				найдено	по литературным данным		
	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено						
Триэтиленгликоль	—	—	—	—	—	—	134/2 *	—	152 149	150	1,4565	1,4568[6]
Триэтиленгликольди-хлорид	38,78 38,98	38,50	6,30 6,26	6,44	37,27 37,05	37,90	107/4 *	124/17[7]	—	—	1,4599***	1,4592[7] ***
Трифенилметиловый эфир триэтиленгликоля	77,20 77,24	76,73	7,01 7,03	6,91	—	—	157—8 **	—	—	—	—	—
Нонаэтиленгликоль	52,35 52,55	52,60	9,11 8,94	9,18	—	—	190/10 ⁻² *	190/10 ⁻² *[8]	416 418	414	1,4641	—
Нонаэтиленгликольди-хлорид	47,12 47,16	46,40	8,15 7,92	7,73	15,95 15,70	15,20	180/10 ⁻² *	—	—	—	—	—
Трифенилметиловый эфир нонаэтиленгликоля	67,61 67,71	67,68	8,15 8,09	7,93	—	—	—	—	—	—	—	—
Гептакозаоксиэтиленгликоль	52,91 52,81	53,73	9,26 9,24	9,12	—	—	36—37 **	—	1198 1179	1206	—	—

* Температура кипения, °С/м.м.

** Температура плавления.

*** Данные для n_D^{25} .

Характеристики полученных промежуточных и конечного продуктов представлены в табл. 3.

Для получения монобутилового эфира диэтиленгликоля (МБЭДЭГ) 1 г металлического натрия растворяли в 10 мл абсолютного метанола в атмосфере аргона. 10 г диэтиленгликоля добавляли в раствор и отгоняли метанол. Затем вводили 12 г бромистого бутила и грели реакционную массу при 80° до нейтральной реакции по фенолфталеину. Продукт из фильтрата выделяли перегонкой в вакууме. Полученный МБЭДЭГ — прозрачная маслянистая жидкость, n_D^{20} 1,4331; по литературным данным n_D^{20} 1,4321 [9], $M_{найд}$ 163,9, $M_{выч}$ 162,0, $[\eta] = 0,024$. Вязкость этого и последующих продуктов определяли в хлороформе при 20°.

Продукт растворим в ацетоне, спирте, хлороформе, воде, нерастворим в гептане, эфире. Выход — 70% от теоретич.

Для синтеза монобутилового эфира полиэтиленгликоля (мол. вес 1000) (МБЭПЭГ-1000) в 20 г полиэтиленгликоля (мол. вес 1000), нагревшего в токе аргона до 80°, растворяли при энергичном перемешивании 0,46 г мелко нарезанного металлического натрия. Затем вводили бромистый бутил в количестве 4,11 г. Реакционную массу перемешивали при 80° до нейтральной реакции по фенолфталеину. Продукт выделяли из фильтрата после отгонки избыточного бромистого бутила. Продукт имел т. пл. 39—40°, $M_{найд}$ 1063, $M_{выч}$ 1056, $[\eta] = 0,091$, растворимость такая же, как и МБЭДЭГ. Выход — 75% от теоретич.

Синтез монобутилового эфира полиэтиленгликоля (мол. вес 1200) (МБЭПЭГ-1200), (мол. вес 1550) (МБЭПЭГ-1550), (мол. вес 3000) (МБЭПЭГ-3000) проводили аналогично синтезу МБЭПЭГ-1000. Полученные продукты представляли собой белые кристаллические твердые вещества. МБЭПЭГ-1200 имел т. пл. 36—37°, $M_{найд}$ 1228, $M_{выч}$ 1263, $[\eta] = 0,094$, растворялся аналогично МБЭДЭГ. Выход — 75% от теоретич. МБЭПЭГ-1550 плавился при 47—48°, $M_{найд}$ 1614, $M_{выч}$ 1606, $[\eta] = 0,110$, растворялся аналогично МБЭДЭГ. Выход — 75% от теоретич. МБЭПЭГ-3000 имел т. пл. 60—61°, $M_{найд}$ 3020, $M_{выч}$ 3036, $[\eta] = 0,186$, растворялся в хлороформе, в воде, не растворялся в ацетоне, спирте, гептане, эфире. Выход — 75% от теоретич.

Триветвленный сложный эфир на основе простого монометилового эфира этиленгликоля и хлорангидрида тримезиновой кислоты (ТВММЭЭГ) ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{COOC}$)₃ C_6H_3 был получен в конденсационной пробирке, через которую пропускали аргон. В пробирку помещали 1,1505 г хлорангидрида тримезиновой кислоты, затем вводили 1,2 г монометилового эфира этиленгликоля. Реакционную массу при комнатной температуре выдерживали в течение 1 часа. Экзотермическая реакция приводила к растворению кристаллического хлорангидрида в жидким эфире. Затем температуру реакционной смеси поднимали до 100° и в течение 2 час. нагревали при этой температуре. Прогрев завершали при 190° в течение 2 час. ТВММЭЭГ — белый кристаллический продукт, т. пл. 43—44°, $M_{найд}$ 363, $M_{выч}$ 384, $[\eta] = 0,033$. Растворимость аналогична МБЭДЭГ. Выход — 80% от теоретич. Найдено, %: С 56,01; 56,15; Н 6,18; 6,35. $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_6$. Вычислено, %: С 56,25; Н 6,25.

Реакции остальных монозамещенных полигликолей с хлорангидридом тримезиновой кислоты проводили аналогично предыдущему синтезу.

На 1 моль хлорангидрида брали 3 моля полигликоля. Исходные компоненты сразу нагревали до 100°. Конечный продукт подвергали очистке четырехкратным перекристаллизацием из бензольного раствора петролейным эфиром. ТВМБЭПЭГ-1000, -1200, -1550, -3000 — белые твердые кристаллические вещества. ТВМБЭДЭГ имеет $M_{найд}$ 642, $M_{выч}$ 642, $[\eta] = 0,041$; выход 80% от теоретич. Найдено, %: С 60,94; 60,86; Н 8,16; 8,21. $\text{C}_{33}\text{H}_{54}\text{O}_{12}$. Вычислено, %: С 61,68; Н 8,45.

ТВМБЭПЭГ-1000 плавится при 33—34°, $M_{найд}$ 3400, $M_{выч}$ 3324, $[\eta] = 0,172$. Растворимость аналогична МБЭДЭГ; выход — 60% от теоретич. ТВМБЭПЭГ-1200, т. пл. 33—34°, $M_{найд}$ 3600, $M_{выч}$ 3942, $[\eta] = 0,181$; выход — 60% от теоретич. ТВМБЭПЭГ-1550 — т. пл. 41—42°, $M_{найд}$ 5200, $M_{выч}$ 4974, $[\eta] = 0,243$; выход — 60% от теоретич. ТВМБЭПЭГ-3000 — т. пл. 51—52°, $M_{найд}$ 7690, $M_{выч}$ 9027, $[\eta] = 0,316$, растворимость аналогична МБЭПЭГ-3000, выход — 60% от теоретич.

Триветвленный полиэфир на основе триизоцианата трифенилметана и монобутилового эфира полигликоля (мол. вес 1000) (ТВМБЭПЭГ-1000-ТИ) получен следующим путем: 5,28 г монобутилового простого эфира полиэтиленгликоля (мол. вес. 1000) помещали в колбу емкостью 100 мл, нагревали в атмосфере аргона до 70° и вводили при энергичном перемешивании раствор 0,6117 г триизоцианата в диоксане. После двухчасового нагревания отгоняли диоксан. ТВМБЭПЭГ-1000-ТИ — твердый продукт желтого цвета, $M_{найд}$ 2600, $M_{выч}$ 3434, выход — 60% от теоретич.

Триветвленный полиэфир получали на основе гептакозаоксиэтиленгликоля (ПЭГ-1200) и тетра(хлорацетат)пентаэритрита.

10 г ПЭГ-1200 покрывали слоем петролейного эфира, вводили 0,32 г металлического калия и растворяли его сначала при комнатной температуре в течение 10 час; растворение завершали при 135°. В охлажденную до 70° реакционную смесь вводили раствор пентаэритриттетра (хлорацетата) в диоксане и перемешивали в течение 10 час. Отфильтровывали KCl и от фильтрата отгоняли диоксан. Продукт подвергали четырехкратному перекристаллизации из бензольного раствора петролейным эфиром. Полученный продукт — кристаллическое твердое вещество коричневого цвета с т. пл. 33—

$M_{\text{найд}}$ 5400, $M_{\text{выч}}$ 5120, $[\eta] = 0,202$. Растворимость продукта аналогична МБЭДЭГ. Выход — 60% от теоретич.

Выводы

1. Синтезированы разветвленные полиэфиры со звездным строением макромолекулы.
2. Характеристика разветвленности по вязкости количественно совпадает с данными теории Зимма — Килба.
3. Изменение показателя преломления для разветвленных полиэфиров не подчиняется закону аддитивности, как это имеет место для линейных полиэтиленгликолей.
4. Разветвленные полиэфиры имеют кристаллическую структуру, обусловленную строением ветвлений.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
24 III 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Morton, T. E. Helminia k, S. D. Gadkary, F. Bueche, J. Polymer Sci., 57, 471, 1962.
2. T. A. Orofino, F. Wenger, J. Phys. Chem., 67, 566, 1963.
3. R. Fordyce, E. L. Lovell, H. Hibbert, J. Amer. Chem. Soc., 61, 1905, 1939.
4. B. H. Zimm, R. W. Kilb, J. Polymer Sci., 37, 19, 1959.
5. I. D. Ingham, D. D. Lawson, J. Polymer Sci., A3, 2707, 1965.
6. Словарь органических соединений, т. III, Изд. иностр. лит., 1949, стр. 829.
7. H. E. Hill, G. K. Weisse, пат. США 2837574, 1958; РЖХим., 87464, 1959.
8. A. J. S. Evans, Англ. пат. 788100, 1957; Chem. Abstrs, 52, 11929, 1958.
9. Словарь органических соединений, т. 1, Изд. иностр. лит., 1949, стр. 828.

SYNTHESIS AND STUDY OF BRANCHED STAR POLYESTERS

V. V. Korshak, S. A. Pavlova, Yu. A. Chernomordik

Summary

Branched star polyesters have been synthesized and their intrinsic viscosities, refractive indeces and X-ray characteristics have been studied.