

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) IX

СОЕДИНЕНИЯ

1967

№ 8

УДК 678.674:678.01:54

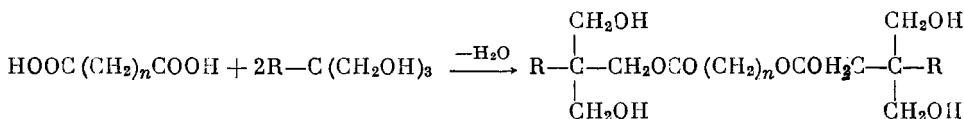
СИНТЕЗ ОЛИГОМЕРНЫХ ЭФИРОСПИРТОВ И ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ЭФИРОКИСЛОТАМИ

K. A. Андреанов, M. B. Фромберг, T. M. Белкина

В последнее время все большее внимание уделяется разработке методов синтеза пространственных полимеров регулярного строения [1—3]. В предыдущем сообщении [4] нами был описан синтез олигомерных трифункциональных эфирикислот с карбоксильными группами на концах ответвлений общей формулы $RC[CH_2OCO(CH_2)_nCOOH]_3$, где $R = CH_3, C_2H_5$. Из таких олигомеров и диглицидного эфира 4,4'-диоксидифенилпропана были получены полимеры с сетчатой регулярной структурой, обладающие специфическими свойствами, отличными от свойств полимеров такого же химического состава, но неупорядоченной структуры.

Настоящая работа посвящена синтезу олигомерных тетрафункциональных эфироспиртов с гидроксильными группами на концах ответвлений и получению полиэфиров сетчатого строения с регулярным чередованием звеньев путем реакции поликонденсации олигомерных эфироспиртов и эфирикислот, содержащих соответственно гидроксильные и карбоксильные функциональные группы.

Олигомерные эфироспирты были получены взаимодействием двухосновных алифатических кислот: глутаровой, адипиновой, себациновой, азелайновой и трехатомных спиртов 1,1,1- trimетилолэтана и 1,1,1-trиметилолпропана по следующей схеме:



Как было показано ранее [2, 4], образование олигомерных эфирикислот с карбоксильными группами на концах ответвлений происходит, когда реакция проводится не менее, чем с двухкратным избытком кислоты. Для выяснения условий синтеза олигомерных эфироспиртов с концевыми гидроксильными группами мы проводили реакцию 1,1,1-trиметилолэтана с двухосновными кислотами как при стехиометрическом соотношении, так и при двойном избытке спирта.

Опыты показали, что образование эфироспиртов происходит уже при стехиометрическом соотношении спирта и кислоты, причем реакция в этом случае протекает количественно. Полученные продукты по элементарному составу, молекулярному весу, содержанию функциональных групп и другим характеристикам не отличались от эфироспиртов, синтезированных с избытком спирта. Поэтому в дальнейшем реакцию проводили при стехиометрическом соотношении спирта и кислоты.

Свойства полученных тетрафункциональных эфироспиртов приведены в табл. 1.

При анализе ИК-спектров * этих соединений установлено появление интенсивной полосы поглощения в области 1055 см^{-1} , являющейся прямым

* ИК-спектры сняты Н. П. Гашниковой.

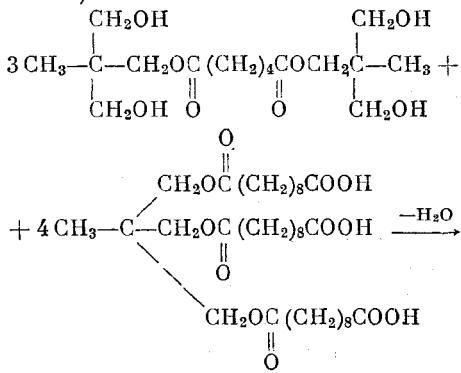
Таблица

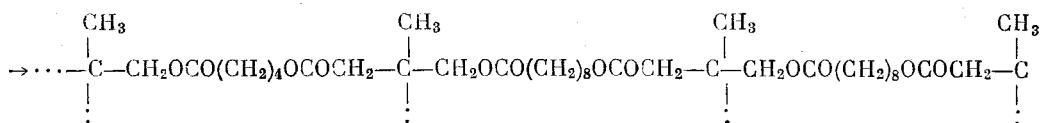
Характеристика эфироэпиротов

Эфироспирт	Элементарный состав					
	Содержание ОН-группы, %	Молекулярная рефракция, MR			C, %	
		20 n_D^2	20 d_4^2	Мол. вес	20 n_D	20 d_4
Buc-(1,1,1- trimethylэтан) глутарат	19,01	333,3	324,5	1,2061	1,4890	336
Buc-(1,1,1- trimethylолэтил)адипинат	19,0	320,0	318,0	1,1893	1,4885	350
Buc-(1,1,1- trimethylолэтил)азелинат	16,35	285,7	277,8	1,1377	1,4838	392
Buc-(1,1,1- trimethylэтан) себацинат	16,74	275,5	277,3	1,1106	1,4897	406
Buc-(1,1,1- trimethylэтан) глутарат	18,70	307,3	309,8	1,1799	1,4900	364
Buc-(1,1,1- trimethylолпропан) глутарат	17,90	17,33	296,2	298,9	1,1735	1,4880
Buc-(1,1,1- trimethylолпропан) адипинат	16,19	17,22	266,6	264,9	1,1213	1,4858
Buc-(1,1,1- trimethylолпропан) себацинат	15,66	14,48	258,0	254,7	1,1039	1,4844

подтверждением присутствия первичных спиртов. О наличии спиртовой группы OH свидетельствует также сильно смещенная до 3500 см^{-1} полоса поглощения, соответствующая в большей мере гидроксилам спиртов, чем кислот. Полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям гидроксилов карбоксильной группы, в спектре отсутствуют. Эти данные, также как результаты элементарного и функционального анализа, величины молекулярного веса, эфирных и кислотных чисел, приведенные в табл. 1, подтверждают состав и строение полученных эфироспиртов, которые представляют собой вязкие жидкости, растворимые в метиловом и этиловом спиртах, ацетоне, метилэтилкетоне, диоксане, циклогексаноне, этилцеллозольве. Температура стеклования эфироспиртов находится в пределах от -15 до -37° и зависит от природы исходных кислот и спиртов. Как видно из табл. 2, температура стеклования эфироспиртов, полученных из 1,1,1- trimетилолпропана, ниже на $3-8^\circ$, чем эфироспиртов из 1,1,1- trimетилолэтана. С увеличением числа метиленовых групп в исходной кислоте температура стеклования понижается, причем в большей степени у эфироспиртов с нечетным числом метиленовых групп.

Синтезированные олигомерные тетрафункциональные эфироспирты были использованы для получения полиэфиров сетчатого строения с упорядоченной структурой путем поликонденсации эфироспиртов и ранее полученных [4] трифункциональных эфирокислот с карбоксильными группами на концах ответвлений. Реакцию изучали на примере взаимодействия *bis*-(1,1,1-триметилолэтан)адипината (эфироспирт) и 1,1,1-триметилолэтантрисебацината (эфирная кислота):





Как видно из приведенной схемы, в результате взаимодействия олигомерных эфироспиртов и эфироспиртов получается смешанный полиэфир с регулярным чередованием звеньев между узлами сетки.

Для сравнения из адипиновой и себациновой кислот и 1,1,1- trimетилолэтана в тех же условиях был получен полиэфир того же состава, имеющий произвольное неупорядоченное расположение звеньев в макромолекуле.

Изучение этих реакций показало, что при образовании полиэфиров регулярного строения из олигомерных блоков (эфироспиртов и эфироспиртов) изменение кислотного и эфирного чисел в процессе поликонденсации происходит быстрее, чем в случае получения полиэфиров неупорядоченного строения из мономерных спиртов и дикарбоновых кислот (рис. 1). При этом образование геля при получении полиэфира с регулярным чередованием звеньев наступает при достижении кислотного числа 105 мг КОН/г и эфирного числа 355 мг КОН/г; в аналогичных условиях кислотное и эфирное числа полиэфира неупорядоченного строения достигают соответственно только 125 и 300 мг КОН/г. Нарастание удельной вязкости в процессе поликонденсации так же происходит быстрее при образовании полиэфиров с регулярным чер-

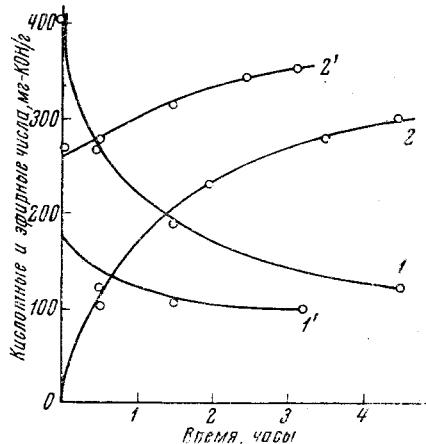


Рис. 1. Изменение кислотных (1, 1') и эфирных (2, 2') чисел в процессе поликонденсации:

1, 2 — адипиновой и себациновой кислот и 1,1,1-trиметилолэтана; 1', 2' — бис-(1,1,1-trиметилолэтан)адипината и 1,1,1-trиметилолэтантрисебацината

Таблица 2
Температура стеклования эфироспиртов

Кислота	Температура стеклования, °С	
	1,1,1-trimethylolethane	1,1,1-trimethylolpropyl
Глутаровая	-45	-20
Адипиновая	-25	-28
Азелайновая	-34	-37
Себациновая	-29	-35

дованием звеньев (рис. 2). Очевидно, это обусловлено большей функциональностью эфироспиртов и эфироспиртов по сравнению с исходными мономерами.

Степень завершенности реакции поликонденсации при взаимодействии олигомерных эфироспиртов и эфироспиртов к моменту образования геля достигает 0,4. Это соответствует величинам, рассчитанным по уравнению Флори [5] для точки гелеобразования при поликонденсации трехмерных систем. Согласно Флори, образование геля происходит при достижении критического значения коэффициента разветвления $\alpha_{kp} = 0,4$. Для рассматриваемых систем α_{kp} равно степени завершенности реакции (P), т. е. $P_{\text{расч}} = \alpha_{kp} = 0,4$.

Изучение термомеханических характеристик (рис. 3) показало, что свойства полученных полиэфиров различны. Полиэфиры с регулярными чередованиями звеньев, полученные из олигомерных блоков, обладают

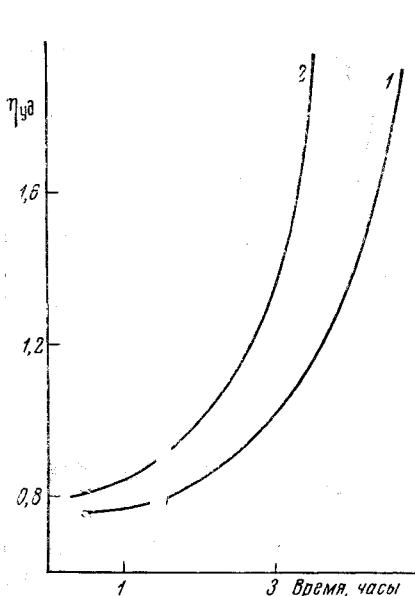


Рис. 2. Изменение удельной вязкости 10%-ных растворов полиэфиров на основе:

1 — адипиновой и себациновой кислот и 1,1,1-триметилолэтана; 2 — (1,1,1-триметилолэтантилсебацината и бис-(1,1,1-триметилолэтан)адипината

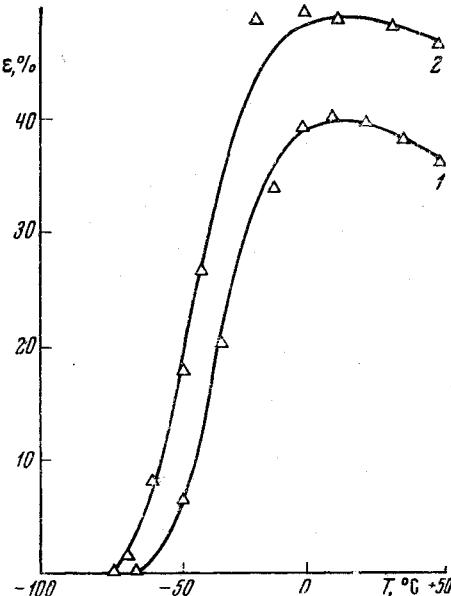


Рис. 3. Термомеханические кривые полиэфира упорядоченного строения из олигомерных эфирокислот и эфироспирта (1) и полиэфира неупорядоченного строения (2). Постоянная нагрузка 2 кГ/см², скорость охлаждения ~2 град/мин

меньшей деформацией сжатия и более высокой температурой стеклования, чем полиэфиры неупорядоченной структуры, полученные из мономерных многоатомных спиртов и дикарбоновых кислот.

Экспериментальная часть

Получение бис-(1,1,1-триметилолэтан)адипината. В реакционную колбу, снабженную затвором, прямым холодильником, мешалкой и трубкой для подачи азота, загружали 89 г адипиновой кислоты и 146 г 1,1,1-триметилолэтана и нагревали смесь при 200° в токе азота, очищенного от кислорода, до получения пробы с содержанием карбоксильных групп менее 0,00003 г-экв КОН/г. Продукт переносили петролейным эфиром из раствора в ацетоне, затем сушили до постоянного веса в вакууме 10 мм рт. ст. при 100—110°. Выход бис-(1,1,1-триметилолэтан)адипината — 168,2 г.

Найдено, %: С 54,40, Н 8,38.
 $C_{16}O_8H_{30}$. Вычислено, %: С 54,80, Н 8,54.

В случае получения эфироспирта при двойном избытке спирта аналогично нагревали 36,01 г 1,1,1-триметилолэтана и 10,96 г адипиновой кислоты. Эфироспирт экстрагировали из реакционной смеси сухим ацетоном, раствор деканттировали, отфильтровывали от осадка 1,1,1-триметилолэтана, из фильтрата отгоняли ацетон и продукт высушивали в вакууме. Выход эфироспирта — 21,8 г.

Найдено, %: С 53,90, Н 8,68.
 $C_{16}O_8H_{30}$. Вычислено, %: С 54,80, Н 8,54.

Получение полиэфира из 1,1,1-триметилолэтантилсебацината и бис-(1,1,1-триметилолэтан)адипината. В реакционной колбе с мешалкой, холодильником, термометром и трубкой для подачи инертного газа нагревали

при 150° в токе сухого азота 100 г 1,1,1- trimетилолэтантрисебацинат (кислотное число 250,3 мг КОН/г; вычислено 244,9 мг КОН/г) и 40 г бис-(1,1,1-trиметилолэтан)адипината (гидроксильное число 19,0%; вычислено — 19,4%) до образования геля.

Получение полиэфира из адипиновой и себациновой кислот и 1,1,1-триметилолэтана. Аналогично нагревали 29,6 г 1,1,1-trиметилолэтана, 59,6 г себациновой кислоты и 10,8 г адипиновой кислоты до образования геля.

Выводы

1. Синтезированы тетрафункциональные эфироспирты из дикарбоновых кислот, триметилолэтана и триметилолпропана.

2. Синтезированы полиэфиры с регулярным чередованием звеньев из олигомерных эфироспиртов и изучены некоторые закономерности их взаимодействия с эфирокислотами.

Всесоюзный электротехнический институт
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
30 VII 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, Докл. АН СССР, **140**, 1319, 1961.
2. К. А. Андрианов, В. Н. Емельянов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1963, 1340.
3. К. А. Андрианов, В. Н. Емельянов, И. М. Райгородский, Пласт. массы, 1965, № 7, 23.
4. К. А. Андрианов, М. Б. Фромберг, Т. М. Белкина, Высокомолек. соед., 7, 1451, 1965.
5. P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., **63**, 3083, 1941.

SYNTHESIS OF OLIGOMERIC ESTEROALCOHOLS AND THEIR REACTION WITH ESTEROACIDS

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

Summary

Synthesis of oligomeric esteroalcohols and their reaction with esteroacids has been described. This reaction can be used for preparation of polyesters of regular network structure.