

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIX

## СОЕДИНЕНИЯ

1977

№ 2

УДК 541.64:547(455+463)

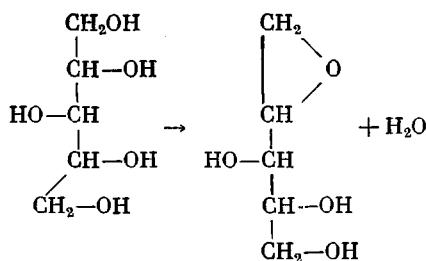
### ФУНКЦИОНАЛЬНОСТЬ ОЛИГОЭФИРОВ НА ОСНОВЕ КСИЛITA И ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

*Т. А. Баженова, Л. И. Грачева, М. В. Шоштаева*

Изучена дегидратация ксилита в ходе его поликонденсации с дикарбоновыми кислотами и показано, что скорость дегидратации зависит от температуры синтеза и силы дикарбоновой кислоты. Протекание реакции дегидратации приводит к существенному снижению функциональности ксилита. Установлено, что различие в функциональности ксилита в олигоэфирах, синтезированных в разных условиях, приводит к различию как в молекулярных характеристиках (среднечисленная, средневесовая молекулярная масса, полидисперсность по молекулярной массе), так и в характеристиках по функциональности (средневесовая, среднечисленная функциональность и полидисперсность по функциональности).

При синтезе полиуретанов в качестве гидроксилсодержащего компонента часто используют сложные олигоэфиры, получаемые методом равновесной высокотемпературной поликонденсации полиатомных спиртов и дикарбоновых кислот при значительном избытке гидроксилсодержащего компонента [1]. Процесс получения пенополиуретанов и их физико-механические свойства определяются составом, молекулярной массой и функциональностью исходных олигоэфиров.

Показано [2], что применение пятиатомного спирта — ксилита вместо глицерина при синтезе гидроксилсодержащих олигоэфиров позволяет получать пенополиуретаны с повышенной прочностью и теплостойкостью. Однако синтез ксилитных олигоэфиров осложнен возможным протеканием побочной реакции дегидратации ксилита [3]. При дегидратации ксилит теряет две гидроксильные группы и превращается в ангидроксилит



В процессе получения гидроксилсодержащих олигоэфиров, протекающем в избытке ксилита, роль реакции дегидратации, несомненно, повышается.

Изменение функциональности ксилита приводит к соответствующему снижению функциональности молекул олигоэфира, так как структурная формула олигоэфира с молекулярной массой  $M$ , приобретает вид  $\text{HO}-[\text{K(OH)}-\text{A}-]_n-\text{OH}$  вместо  $\text{HO}-[\text{K}-(\text{OH})_3-\text{A}-]_n-\text{OH}$  в случае отсутствия реакции дегидратации ( $\text{K}$  — остаток ксилита,  $\text{A}$  — остаток дикарбоновой кислоты).

Для олигомеров подобного типа с регулярным чередованием функциональных групп в цепи «дефектность» по функциональности, вызванная протеканием побочной реакции, а также полидисперсность по молекулярной массе обусловливают полидисперсность по функциональности [4].

В настоящей статье приведены данные по функциональности и полидисперсности по функциональности сложных олигоэфиров на основе ксиликита и дикарбоновых кислот.

Олигоэфиры синтезировали методом равновесной поликонденсации в расплаве при 180, 200 и 220° в токе аргона при соотношении ксиликита: дикарбоновая кислота 1,7. В синтезе использовали ксиликит «пищевой» и дикарбоновые кислоты марки ч.

Для характеристики олигоэфиров определяли кислотные, гидроксильные числа, числа омыния и среднечисленную молекулярную массу  $\bar{M}_n$  (эбулиоскопическим методом в ацетоне). О протекании дегидратации ксиликита в ходе реакции полимеризации судили по уменьшению общего содержания гидроксильных групп как связанных в результате реакции поликонденсации, так и свободных. Количество связанных гидроксильных групп рассчитывали из эфирного числа олигоэфиров, а свободных — из гидроксильного. Степень дегидратации ксиликита во фракциях оценивали так же, как и в исходном олигоэфире. Для функциональности ксиликита и продуктов его дегидратации нами принято обозначение  $\bar{F}$ .

Для оценки полидисперсности по молекулярной массе проводили фракционирование олигоэфиров методом ГПХ в препаративном варианте. Колонка имела размеры: длина — 120 см и диаметр — 1,2 см. В качестве наполнителя использовали сефадекс марки LH-20, а элюента — метanol. Скорость истечения регулировали таким образом, чтобы за 30 мин. проводить отбор фракций 3,5 мл. Затем фракции из цилиндра переносили в бюксы и сушили в вакууме при 50—60° до постоянного веса. Выход олигоэфира с колонки — 98—99,5%. Молекулярную массу фракций определяли эбулиоскопически в ацетоне.

По результатам фракционирования рассчитывали среднечисленную  $\bar{M}_n$  и средневесовую  $\bar{M}_w$  молекулярные массы. Величина  $\bar{M}_n$ , рассчитанная по результатам фракционирования, хорошо совпадала с величиной, определенной для исходного олигоэфира. Полидисперсность по молекулярным массам  $n_M$  характеризовали по отношению  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ .

Фракции олигоэфиров для определения функциональности получали на колонке длиной 200 см и диаметром — 3,5 см по методике, аналогичной описанной выше. Среднечисленную функциональность  $\bar{f}_n$  определяли, исходя из средней молекулярной массы  $\bar{M}_n$  и эквивалентной молекулярной массы (последнюю рассчитывали из концентрации ОН-групп) по формуле

$$\bar{f}_n = \frac{\bar{M}_n[\text{ОН}]}{17 \cdot 100}, \quad (1)$$

где [ОН] — содержание гидроксильных групп в олигоэфире, %, 17 — г-экв вес ОН-группы.

Расчет средневесовой функциональности  $\bar{f}_w$  проводили по формуле (2), исходя из данных, полученных при изучении фракций (концентрации функциональных групп во фракциях и молекулярной массы фракций)

$$\bar{f}_w = \frac{\sum (W_i/M_i)f_i^2}{\sum (W_i/M_i)f_i}, \quad (2)$$

где  $W_i = p_i/\sum p_i$  — весовая доля молекул с молекулярной массой  $M_i$ , вес которых  $p_i$ ,  $f_i$  — функциональность  $i$ -й фракции.

Нами изучена дегидратация ксиликита [5] как в процессе получения гидроксилсодержащих олигоэфиров, так и при его прогревании в условиях синтеза. Оказалось, что дегидратация свободного ксиликита протекает лишь в присутствии веществ кислого характера (фосфорная, бензойная кислота, *n*-толуолсульфокислота), при этом ход процесса описывается уравнением реакции первого порядка.

На рис. 1 представлены кинетические кривые дегидратации ксиликита в ходе его полимеризации с дикарбоновыми кислотами (адипиновой и янтарной).

Видно, что дегидратация ксиликита протекает на всем протяжении синтеза олигоэфира, причем наиболее интенсивно на первой стадии (1—1,5 часа). Затем скорость процесса понижается, но уже хорошо описывается уравнением реакции первого порядка. Наблюдаемый перелом соответствует времени израсходования мономерной дикарбоновой кислоты, что показано нами путем анализа проб методом ГПХ по методике [6]. Следо-

вательно, причиной понижения скорости дегидратации после начальной стадии синтеза может быть как уменьшение концентрации карбоксильных групп, катализирующих процесс дегидратации, так и изменение их качественного характера — для дикарбоновых кислот константа диссоциации второй карбоксильной группы существенно меньше первой. Вероятно, поэтому использование дикарбоновой кислоты большей силы, напри-

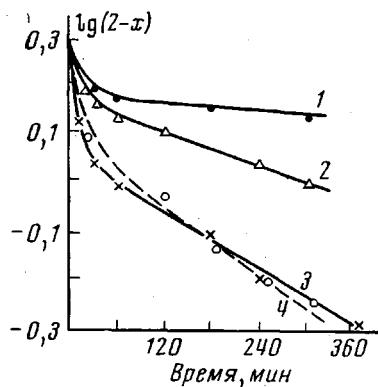


Рис. 1

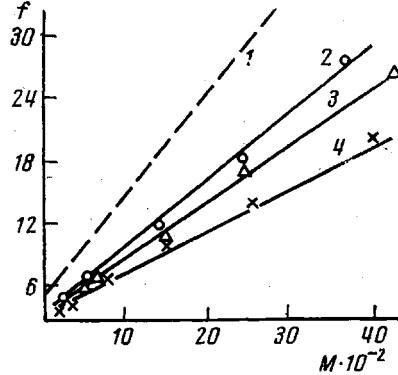


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые дегидратации ксилита в ходе его полиэтерификации с дикарбоновыми кислотами:

1—3 — адипиновая кислота (константы диссоциации  $K_1=3,9 \cdot 10^{-5}$ ,  $K_2=5,3 \cdot 10^{-6}$ ), 4 — янтарная кислота (константы диссоциации  $K_1=7,4 \cdot 10^{-5}$ ,  $K_2=4,5 \cdot 10^{-6}$ ), температура синтеза: 1 — 180, 2, 4 — 200; 3 — 220°; x — среднее количество дегидратированных ОН-групп в молекуле ксилита

Рис. 2. Зависимость функциональности фракции  $f$  олигоэфиров ксилита и адипиновой кислоты от молекулярной массы:

1 — теоретическая прямая в отсутствие реакции дегидратации; 2 — 180, 3 — 200, 4 — 220°

мер янтарной (кривая 4, рис. 1) взамен адипиновой (кривая 2), также приводит к ускорению реакции дегидратации ксилита.

Данные, характеризующие степень дегидратации ксилита в олигоэфирах, полученных в разных условиях, представлены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что  $F_n$  ксилита будет меньше для олигоэфиров, синтезированных при более низкой температуре, а при одной и той же температуре в случае использования дикарбоновой кислоты с большей кислотностью — янтарной. В табл. 1 представлены также данные, характеризующие олигоэфиры по их молекулярным характеристикам и функциональности. Видно, что более высокой температуре синтеза и большей силе кислоты соответствует меньшая полидисперсность по молекулярным массам. Вероятно, это связано с разной скоростью протекания реакции дегидратации ксилита, а в конечном счете — с разной функциональностью ксилита (по теории Флори понижение функциональности разветвляюще-

Таблица 1

Влияние режима синтеза на дегидратацию ксилита и свойства олигоэфиров ксилита и дикарбоновых кислот

Олигоэфир ксилита и кислоты	Температура синтеза, °C	Функциональность ксилита в олигоэфире, $F$	Характеристика олигоэфира					
			$M_w$	$M_n$	$n_M$	$\bar{f}_w$	$\bar{f}_n$	$n_f = \bar{f}_w / \bar{f}_n$
Адипиновой	180	3,56	2200	740	3,05	14,7	7,6	1,94
	200	3,38	1650	600	2,75	9,1	6,2	1,48
	220	3,09	1600	640	2,50	7,3	5,4	1,37
Янтарной	200	3,11	872	591	1,47	—	—	—

го реагента должно привести к уменьшению полидисперсности продуктов трехмерной поликонденсации). Дегидратация приводит к уменьшению количества OH-групп в ксилине, что в свою очередь вызывает уменьшение их содержания (функциональности) в образующихся олигоэфирах. Поэтому различие в скорости протекания реакции дегидратации ксилита при различных температурах отражается на величине функциональности олигоэфиров: олигоэфиры, синтезированные при более низкой температуре, когда скорость дегидратации ксилита меньше, имеют более высокую среднечисленную и средневесовую функциональности. Для них наблюдается также более высокая величина полидисперсности по функциональности, одной из причин последнего является большая величина полидисперсности по молекулярным массам.

Данные по фракционированию и изучению дегидратации ксилита во фракциях олигоэфиров представлены в табл. 2, из которой видно, что ксилин дегидратирован во всех фракциях, но в низкомолекулярных фракциях — в большей степени. Это, очевидно, вызвано тем, что в последних ксилин этифицирован в значительно меньшей степени, и, следовательно, в них содержится большое количество свободных OH-групп, способных к дегидратации. Но для фракций с близкими молекулярными массами степень дегидратации ксилина определяется температурой синтеза: чем выше температура, тем в большей степени дегидратирован ксилин.

На рис. 2 (прямые 2—4) представлена зависимость от молекулярной массы функциональности фракций  $f$  для олигоэфиров ксилита и адипиновой кислоты. Прямая 1 дает функциональность фракций, рассчитанную исходя из предполагаемой структурной формулы олигоэфира при отсутствии реакции дегидратации ксилита. Из рис. 2 видно, что протекание дегидратации ксилита приводит к существенному понижению функциональности фракций по сравнению с вычисленной. С повышением температуры

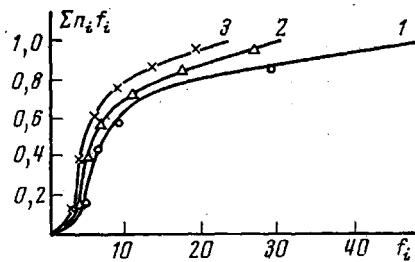


Рис. 3. Интегральные кривые РТФ олигоэфиров ксилита и адипиновой кислоты при температуре синтеза 180 (1), 200 (2) и 220° (3)

Таблица 2  
Характеристика фракций олигоэфиров ксилита и адипиновой кислоты

Температура синтеза, °C	Весовая доля фракции	ММ фракции	F ксилита	Количество OH-групп в ксилите		
				этифицированных	дегидратированных	свободных
220	0,17	4123	3,29	2,00	1,71	1,29
	0,16	2639	3,27	1,93	1,73	1,34
	0,17	1557	3,26	1,77	1,74	1,49
	0,14	762	3,25	1,41	1,75	1,84
	0,20	396	3,02	0,86	1,98	2,16
	0,15	198	3,06	0,30	1,94	2,76
200	0,16	4334	3,63	2,00	1,37	1,63
	0,17	2494	3,60	1,84	1,40	1,76
	0,17	1509	3,51	1,68	1,49	1,83
	0,17	653	3,38	1,21	1,66	2,17
	0,12	437	3,29	0,95	1,71	2,34
180	0,18	3747	4,00	1,93	1,00	2,07
	0,15	1470	3,70	1,77	1,30	1,93
	0,16	996	3,83	1,67	1,17	2,16
	0,16	583	3,59	1,12	1,41	2,47
	0,20	259	3,27	0,30	1,73	2,97

синтеза функциональность фракций одной и той же молекулярной массы меньше. Однако даже при наличии дегидратации ксилита сохраняется прямолинейная зависимость функциональности фракций от молекулярной массы, характерная для олигомеров, синтезированных реакцией поликонденсации многоатомных спиртов и дикарбоновых кислот.

На рис. 3 представлены кривые распределения по типу функциональности (РТФ) трех образцов, рассчитанные по результатам определения функциональности фракций. Видно, что олигоэфиры, синтезированные в различных условиях, различаются по РТФ: более широкое РТФ имеют олигоэфиры, синтезированные при более низкой температуре. Вероятно, это обусловлено взаимосвязью функциональности с молекулярной массой. В результате этого большая полидисперсность по молекулярной массе, характерная для олигоэфиров, синтезированных при более низкой температуре, приводит к большей полидисперсности и по функциональности (рис. 3, табл. 1).

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетических смол

Поступила в редакцию  
20 VII 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. Х. Саундерс, К. К. Фриш. Химия полиуретанов, «Химия», 1968.
2. А. К. Житинкина, Т. Ф. Толстых, М. В. Шоштаева, Сб. Химия и технология вспененных пластмасс, Владимир, 1970, стр. 259.
3. В. С. Киселев, А. М. Лубман, Ж. прикл. химии, 22, 104, 1949.
4. С. Г. Энгелис, В. В. Евреинов, А. И. Кузнецов, Сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1973, стр. 201.
5. Т. А. Баженова, Л. И. Грачева, М. В. Шоштаева, Пласт. массы, 1976, № 6, 12.
6. И. А. Вахтина, О. Г. Тараканова, Л. И. Грачева, Пласт. массы, 1970, № 10, 58