

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XIX

№ 9

1977

УДК 541.64 : 547 (46+426)

ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ ТРИОЛ: ДИКАРБОНОВАЯ КИСЛОТА  
НА СВОЙСТВА РАЗВЕТВЛЕННЫХ ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ  
ОЛИГОЭФИРОВ

Грачева Л. И., Шоштаева М. В.

Изучено влияние соотношения триол:дикарбоновая кислота на некоторые свойства разветвленных гидроксилсодержащих олигоэфиров. Для исследованных олигоэфиров проведено сравнение полидисперсности, найденной экспериментально, и полидисперсности, рассчитанной по Флори.

В литературе отсутствуют данные по влиянию соотношения триола и дикарбоновой кислоты на свойства разветвленных гидроксилсодержащих олигоэфиров, несмотря на то, что последние широко используют при синтезе сшитых полиуретанов.

Нами исследовано влияние соотношения компонентов на такие свойства, как средние молекулярные массы, ММР, содержание гидроксильных групп, эфирное число и вязкость, для олигоэфиров, синтезированных с использованием адициновой кислоты и одного из трех триолов — 1,1,1-триметилолпропана, глицерина и 1,2,6-гексантриола (I, II и III соответственно), а также с использованием себациновой кислоты и глицерина (олигоэфир IV).

Изменение физико-химических свойств олигомеров I с изменением соотношения триол : дикарбоновая кислота

Мольное соотношение триол : кислота	Эфирное число, мг КОН/г	Содержание OH-групп, %	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_n$
2,70	228	21,2	370	255
1,80	315	15,2	800	400
1,80	315	15,3	970	470
1,50	362	12,6	1770	830
1,35	380	11,5	2030	700
1,30	393	11,0	2530	840
1,18	418	9,7	5010	1350

Синтез олигоэфиров проводили методом равновесной высокотемпературной поликонденсации триола и дикарбоновой кислоты при  $200 \pm 2^\circ$  в токе инертного газа до кислотного числа ниже 1 мг КОН/г.

Контроль состава олигоэфиров проводили путем определения количества триола методом ГЖХ [1] после щелочного омыления олигоэфира, а также по соотношению гидроксильного, кислотного и эфирного чисел.

Вязкость олигоэфиров  $\eta$  определяли на вискозиметре Хеппнера.

Фракционирование олигоэфиров проводили методом ГПХ на сепадексе LH-20 по препаративной методике, аналогичной [2]; в качестве элюента использовали метанол. Молекулярные массы фракций измеряли эбулиоскопическим методом в ацетоне. По полученным данным строили интегральные и дифференциальные кривые ММР, а также рассчитывали средние молекулярные массы.

Изучение кинетики некатализированной реакции олигоэфир – фенилизоцианат проводили химическим методом по Стеггу [3].

Было найдено, что с изменением соотношения триол:дикарбоновая кислота в олигоэфирах происходит увеличение содержания сложнозефирных связей, уменьшение содержания свободных гидроксильных групп и увеличение средних молекулярных масс (таблица).

Изменение соотношения триол:дикарбоновая кислота отражается и на характере ММР. В качестве примера на рис. 1 приведены кривые ММР для олигомера III. Аналогичный характер ММР наблюдается и для других серий олигоэфиров. Как видно из рис. 1, все дифференциальные кривые имеют пик в низкомолекулярной части и высокомолекулярный «хвост».

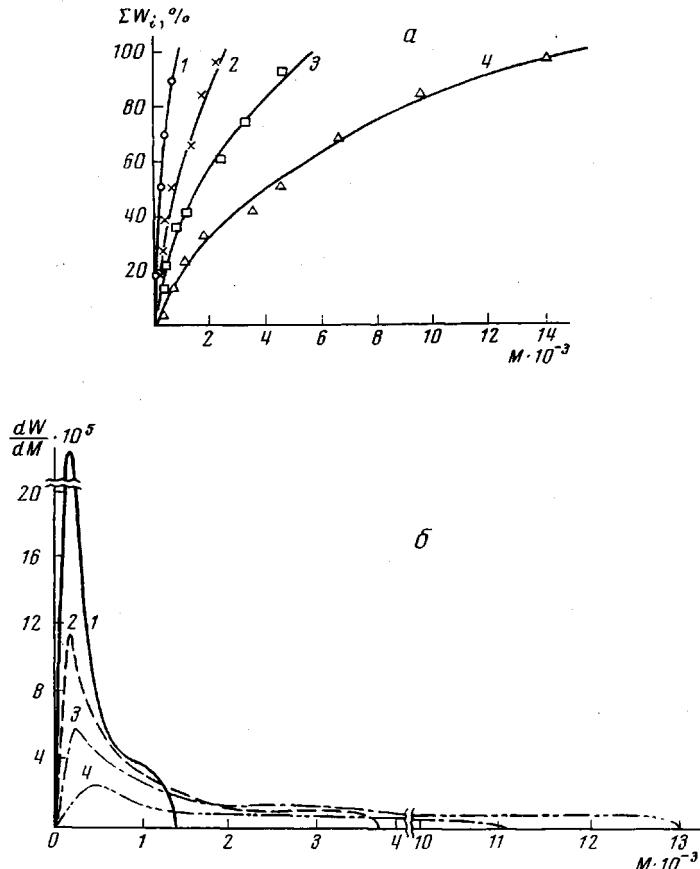


Рис. 1. Интегральные (a) и дифференциальные (б) кривые ММР для олигомеров I, синтезированных при соотношении триол:дикарбоновая кислота: 1 – 2,70; 2 – 1,70; 3 – 1,75; 4 – 1,18

С уменьшением количества триола в рецептуре олигоэфира пик сглаживается, высокомолекулярный «хвост» увеличивается за счет увеличения содержания фракций, молекулярная масса которых постоянно растет.

Данные, представленные в таблице, показывают, что для изученных олигоэфиров средневесовая и среднечисленная молекулярные массы изменяются по-разному: с уменьшением соотношения триол:дикарбоновая кислота наблюдается более интенсивное возрастание  $\bar{M}_w$ . Это, в свою очередь, приводит к более резкому изменению свойств, определяемых  $\bar{M}_w$ . К их числу относится вязкость, величина которой, как видно из рис. 2, также резко возрастает в области небольшого избытка триола.

Из рис. 3 видно, что с уменьшением содержания триола все олигоэфиры имеют тенденцию к увеличению полидисперсности, причем при большом

избытке триола это изменение небольшое, а в области, близкой к эквимольному соотношению, коэффициент полидисперсности резко возрастает.

Такой характер изменения полидисперсности наблюдается для всех исследованных типов олигоэфиров, хотя согласно теоретическим расчетам [4] наличие в глицерине и гексантриоле вторичных гидроксильных групп должно бы привести в случае II и III к более узкому ММР. Возможно, отсутствие различия в полидисперсности связано с тем, что синтез олигоэфиров проводили при  $200 \pm 2^\circ$ , а по некоторым данным [5] при температуре выше  $180^\circ$  реакционная способность первичной и вторичной гидроксильных групп в реакции этерификации выравнивается.

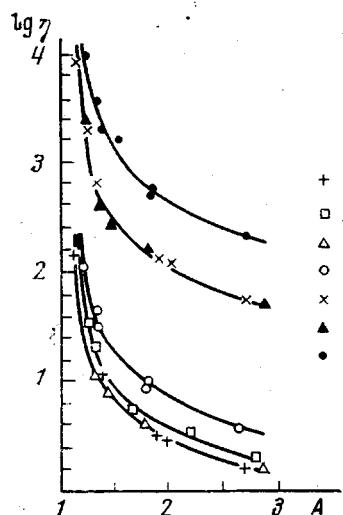


Рис. 2

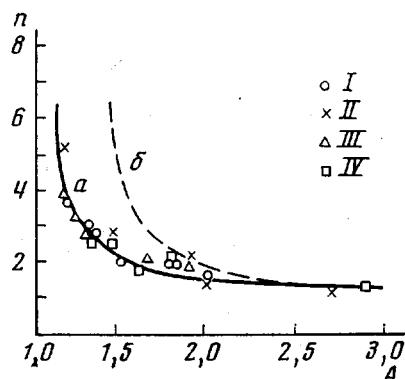


Рис. 3

Рис. 2. Влияние мольного соотношения триол : дикарбоновая кислота ( $A$ ) на вязкость олигоэфиров  $\eta$ : 1, 5 – II, 2 – IV, 3, 6 – III, 4, 7 – I; 1–4 – 90, 5–7 – 25°

Рис. 3. Зависимость коэффициента полидисперсности  $n$  от мольного соотношения триол : дикарбоновая кислота ( $A$ );  $a$  – экспериментальная кривая;  $b$  – зависимость, рассчитанная по Флори. Цифры у точек – номера олигоэфиров

На рис. 3 (кривая  $b$ ) представлено также изменение коэффициента полидисперсности, рассчитанного по формуле Флори [6]. Видно, что  $n$  ускоренно возрастает с уменьшением содержания триола в олигоэфире, стремясь к бесконечности в точке геля. Для разветвленных систем с функциональностью ветвящего компонента, равной 3, гелеобразование по Флори должно иметь место при  $\alpha_{kp}$ , равном 0,5, что соответствует соотношению триол : дикарбоновая кислота, равному 1,33.

При сравнении экспериментальных данных с расчетными видно, что совпадение между ними только качественное: для тех и других наблюдается увеличение коэффициента полидисперсности с уменьшением содержания триола в рецептуре олигоэфира.

Количественное совпадение наблюдается только в области большого избытка триола. При уменьшении избытка экспериментальная кривая значительно отклоняется от теоретической: полидисперсность реальных олигоэфиров значительно ниже, и разница в величинах вычисленных и наблюдаемых коэффициентов полидисперсности увеличивается по мере приближения к эквимольному соотношению. Хотя нами и не установлена область гелеобразования, но полученные данные по полидисперсности (рис. 3) свидетельствуют о том, что для изученных олигоэфиров положение гель-точки не совпадает с предсказанным по Флори, и олигоэфиры при соотношении ниже 1,33 имеют еще сравнительно небольшие для та-

ких разветвленных полимеров значения коэффициентов полидисперсности, а гелеобразование будет иметь место при значении мольного соотношения реагентов  $\sim 1,15$ . Этот вывод подтверждается также данными по изменению вязкости олигоэфиров с уменьшением соотношения триол:дикарбоновая кислота (рис. 2): резкое увеличение вязкости, как и полидисперсности наблюдается при том же соотношении реагентов. Данные по вязкости олигоэфиров подтверждают сделанный при изучении полидисперсности вывод, что строение исходных компонентов не влияет на положение гель-точки, так как кривые по изменению вязкости для олигоэфиров различного строения, в ряде случаев не совпадающие при большом избытке триола, сходятся в одной точке при уменьшении избытка.

Более узкое ММР изученных олигоэфиров по сравнению с теоретическим, во-первых, может быть обусловлено влиянием обменных реакций, особенно, если учесть постоянное присутствие мономерного триола в реакционной смеси почти на всем протяжении синтеза. Сужение ММР олигоэфиров под влиянием обменных реакций мы наблюдали и при изучении последней стадии синтеза олигоэфира подобного типа [7].

Во-вторых, причиной расхождения между экспериментом и теорией может быть несовпадение в реальных процессах основных упрощающих допущений, введенных Флори при теоретическом рассмотрении ММР. В частности, в практике часто не соблюдаются принцип независимости реакционной способности от длины цепи, особенно в области олигомеров [8–11]. Согласно расчетам, проведенным в работах [12, 13], к более узкому ММР при одной и той же разветвленности может привести понижение реакционной способности функциональных групп с ростом длины цепи.

Нами установлено наличие влияния длины цепи на реакционную способность OH-групп для фракций I в реакции с фенилизоцианатом. Значение констант скорости второго порядка  $k$  приведены ниже.  $[OH] = [NCO] = 0,2 \text{ г-экв/л}$ ,  $80 \pm 0,1^\circ$ .

ММ фракций	410	480	800	1180	1650	2500
$k \cdot 10^3, \text{ л/г-экв.мин}$	65,1	18,7	13,0	10,4	12,0	11,6

Как видно, при увеличении молекулярной массы в области  $400 - \sim 800$  происходит резкое понижение константы скорости (почти в 5 раз); дальнейшее увеличение молекулярной массы до  $\sim 2500$  заметно не отражается на ее величине.

Следовательно, изменение реакционной способности OH-групп с увеличением длины цепи молекулы может быть одной из причин более узкого ММР изученных олигоэфиров по сравнению с рассчитанным по Флори.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетических смол

Поступила в редакцию  
4 I 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

- Я. А. Царфин, В. Д. Харченкова, Ж. аналит. химии, 30, 391, 1975.
- И. А. Вахтина, О. Г. Тараканов, Л. И. Грачева, Пласт. массы, 1970, № 10, 58.
- H. E. Stagg, Analyst, 71, 557, 1946.
- С. И. Кучанов, Л. М. Письмен, Высокомолек. соед., A14, 131, 1972.
- А. Я. Дринберг, Технология пленкообразующих веществ, Госхимиздат, 1955, стр. 365.
- P. G. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953.
- В. В. Коршак, И. А. Вахтина, Л. И. Грачева, М. В. Шоштаева, Пласт. массы, 1970, № 10, 10.
- H. Yumoto, N. Ogata, Makromolek. Chem., 25, 91, 1957.
- G. Challa, Makromolek. Chem., 38, 105; 123; 138, 1960.
- M. T. Pope, T. G. Weakly, R. G. P. Williams, J. Chem. Soc., 1959, 3442.
- M. T. Pope, R. G. P. Williams, J. Chem. Soc., 1959, 3580.
- V. S. Nanda, S. C. Jain, J. Chem. Phys., 49, 1318, 1968.
- C. И. Кучанов, Л. М. Письмен, Высокомолек. соед., A14, 886, 1972.