

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том 2

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1960

О ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИЭФИРАХ

XXVI. ИЗУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПОЛИЭТЕРИФИКАЦИИ,
ПРОТЕКАЮЩЕЙ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ДВУХ ФАЗ

B. B. Коршак, С. В. Виноградова, А. С. Лебедева

В ряде предыдущих сообщений [1—4] были приведены данные о полиэфирах двухатомных фенолов различного строения (полиарилатах) и показано, что некоторые из них обладают цennыми свойствами (высокой температурой размягчения, способностью образовывать прочные пленки, хорошими диэлектрическими показателями и т. п.). Синтез полиарилатов был осуществлен поликонденсацией хлорангидридов дикарбоновых кислот с двухатомными фенолами при повышенной температуре в диниле в токе азота. Как показало кинетическое исследование этой реакции, для получения полиэфиров высокого молекулярного веса поликонденсационный процесс необходимо проводить при высокой температуре длительное время [5].

Недавно в литературе появились указания на возможность значительного упрощения поликонденсации, при взаимодействии хлорангидридов дикарбоновых кислот с диаминами или двухатомными фенолами, за счет проведения его на границе раздела двух фаз [6—10]. В этом случае поликонденсация протекает при низкой температуре, на воздухе, с большой скоростью. Нам представлялось интересным исследовать закономерности полиэтерификации, протекающей на поверхности раздела. Работа ставила своей целью изучение влияния на молекулярный вес и выход полиэфира таких факторов, как интенсивность перемешивания реакционной массы, скорость и порядок прибавления исходных веществ, концентрация реагирующих веществ, температура реакции и природа растворителя. В качестве объекта исследования было выбрано взаимодействие хлорангидрида изофталевой кислоты с *n,n'*-диоксидифенилпропаном.

Экспериментальная часть

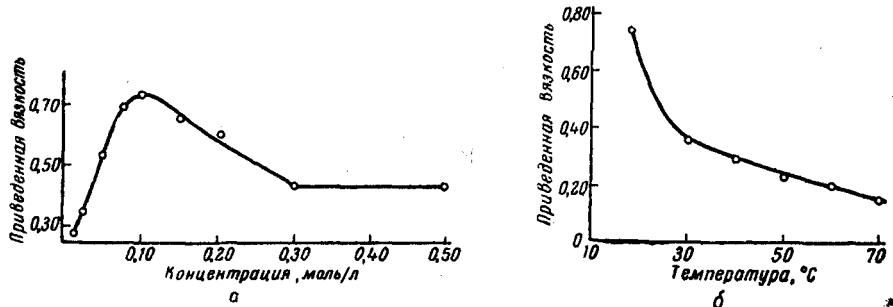
И с х о д н ы е п р о д у к т ы. Хлорангидрид изофталевой кислоты был получен из изофталевой кислоты и хлористого тионила [11] и очищен перегонкой в вакууме с последующей перекристаллизацией из петролейного эфира. Выход хлорангидрида изофталевой кислоты составлял ~95%, т. пл. 42,5—43,5° (по литературным данным, т. пл. 42—43° [11]).

n,n'-Диоксидифенилпропан был очищен трехкратной перекристаллизацией из смеси воды с уксусной кислотой в токе сернистого ангидрида и имел т. пл. 152—153° (по литературным данным, т. пл. 151—152° [12]).

Применяемые органические растворители были очищены перегонкой и имели константы, хорошо согласующиеся с литературными данными.

Синтез полиэфиров. В широкую конденсационную пробирку, снабженную мешалкой и капельной воронкой, помещали водный щелочной раствор 1,12 г *n,n'*-диоксидифенилпропана (диана) (или раствор 1 г хлорангидрида изофталевой кислоты в органическом раствори-

теле) и при интенсивном перемешивании прикалывали раствор хлорангидрида изофтальевой кислоты (или соответственно щелочной раствор диана) при выбранной температуре в течение определенного времени. По



окончании прикалывания второго компонента реакционную массу перемешивали еще 15 минут. Полученный полиэфир отфильтровывали, тщательно промывали ацетоном, горячей водой, метанолом, серным эфиром и сушили при 90—100°. Для получения фенолята всегда брали эквимолярное количество едкого натра. Полученные результаты представлены в табл. 1—5 и на рис. а и б.

Обсуждение результатов

В связи с тем, что взаимодействие хлорангидридов дикарбоновых кислот с двухатомными фенолами происходит на границе раздела двух фаз, на поликонденсационный процесс большое влияние должна оказывать величина поверхности раздела, обуславливающая величину поверхности соприкосновения реагирующих веществ. Одним из способов увеличения поверхности раздела двух несмешивающихся жидкостей является перемешивание. Для выяснения влияния интенсивности перемешивания на выход и молекулярный вес полимера нами была проведена серия опытов с различным видом мешалок и с различной интенсивностью перемешивания (при одной и той же мешалке) при прочих равных условиях по-

Таблица 1

Влияние интенсивности перемешивания реакционной массы на выход полиэфира

Интенсивность перемешивания, об/мин	Выход полиэфира, %
500	46
750	59
1000	76
1500—1750	93

поликонденсации. Так, нами было использовано перемешивание при помощи магнитного смесителя (система Ротмаг), мешалки от обычного электромотора, взвалтывания на качалке. Оказалось, что при перемешивании мешалкой от электромотора приведенная вязкость полимера была равна 0,50, а выход 89 %. Исследование влияния интенсивности перемешивания реакционной массы с помощью мешалки от электромотора (табл. 1) показало, что выход полимера существенным образом зависит от числа оборотов мешалки. Так, при увеличении скорости вращения мешалки от 500 до 1500—1750 об/мин выход полимера возрастал с 46 до 93 %.

В табл. 2 приведены данные о влиянии скорости и порядка прибавления реагирующих веществ на выход полиэфира и его приведенную вязкость. Из этих данных видно, что при одинаковых условиях опыта наибольшими приведенными вязкостями обладают полиэфиры, полученные при прибавлении раствора хлорангидрида изофтальевой кислоты (в *n*-ксилоле) к щелочному раствору диана. Кроме того, на приведенную вязкость образующегося полиэфира влияет продолжительность прибавления

реагента. Наилучшие результаты (приведенная вязкость в крезоле 0,74—0,81) были получены при 9—18-минутной продолжительности внесения реагентов. Из табл. 2 видно также, что на выход полиэфиров существенно не влияют ни порядок прибавления реагентов, ни продолжительность прибавления. Выходы полиэфиров колеблются в пределах 85—94%.

Таблица 2

Влияние скорости и порядка прибавления исходных веществ на приведенную вязкость и выход полиэфира¹

Порядок прибавления реагентов	Время прибавления реагентов, мин.	Выход полиэфира, %	Приведенная вязкость полиэфира в крезоле ($C=2/100 \text{ мл}$)
Раствор диана к раствору хлорангидрида	Прилит сразу	86	0,48
	3,0	88	0,50
	4,5	87	0,70
	10,0	86	0,72
	14,5	87	0,74
	30,0	87	0,60
Раствор хлорангидрида к раствору диана	Прилит сразу	86	0,64
	3,5	85	0,60
	6,5	86	0,62
	9,0	93	0,74
	10,5	89	0,81
	15,0	88	0,72
	18,0	91	0,74
	30,0	91	0,70

¹ Все опыты были проведены при комнатной температуре, при эквимолекулярном соотношении исходных веществ, одинаковой интенсивности и времени перемешивания, при $0,1 M$ концентрациях растворов исходных веществ. В качестве растворителя для хлорангидрида изофтальевой кислоты был использован *n*-ксилол.

Большое влияние на молекулярный вес образующегося полиэфира оказывает концентрация растворов реагирующих веществ. В табл. 3 приведены данные о зависимости выхода полимера и его приведенной вязкости от концентрации растворов (при равных концентрациях) реагирующих веществ. Как видно из этой таблицы и рис. а, где графически представлено изменение приведенной вязкости полиэфира в зависимости от концентрации реагирующих веществ, приведенная вязкость полиэфира изменяется по кривой с максимумом, приходящимся на концентрацию исходных веществ $0,10 \text{ моль/л}$. Ниже и выше этой концентрации наблюдается уменьшение приведенной вязкости полиэфира от 0,74 для концентрации $0,1 \text{ моль/л}$ до 0,28 для концентрации $0,015 \text{ моль/л}$ и 0,44 для концентрации $0,30 \text{ моль/л}$. Применение для реакции растворов с концентрацией большей, чем $0,30 \text{ моль/л}$, на величине приведенной вязкости уже не отражается. Изменение концентрации исходных веществ существенным образом не влияет на выход полиэфира, который колеблется в пределе 78—91%.

Нами была исследована также зависимость приведенной вязкости полиэфира и его выхода от природы растворителя (табл. 4). Растворителями служили самые разнообразные соединения: алифатические углеводороды (*n*-гептан), ароматические углеводороды (бензол, толуол, изомерные ксины), хлорированные алифатические углеводороды (хлороформ, четыреххлористый углерод, дихлорэтан и симметричный тетрахлорэтан),

хлорированные ароматические углеводороды (хлорбензол), а также тетралин, серный и петролейный эфиры.

Таблица 3

Влияние концентрации растворов реагирующих веществ на приведенную вязкость полиэфира и его выход¹

Концентрация растворов исходных веществ, моль/л	Выход полиэфира, %	Приведенная вязкость полиэфира в крезоле	Концентрация растворов исходных веществ, моль/л	Выход полиэфира, %	Приведенная вязкость полиэфира в крезоле
0,015	78	0,28	0,150	86	0,62
0,025	79	0,34	0,200	91	0,60
0,050	90	0,54	0,300	83	0,44
0,075	90	0,70	0,500	88	0,44
0,100	88	0,74			

¹ Все опыты были проведены при комнатной температуре, при эквимолекулярном соотношении исходных веществ, одинаковой интенсивности перемешивания и продолжительности реакции. В качестве растворителя для хлорангидрида был использован *n*-ксилол.

Оказалось, что природа растворителя оказывает большое влияние на приведенную вязкость получающегося полиэфира.

Таблица 4

Влияние природы растворителя на приведенную вязкость полиэфира и его выход¹

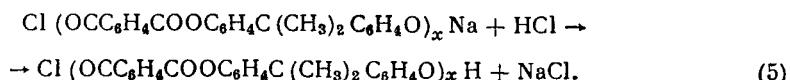
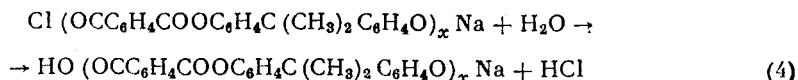
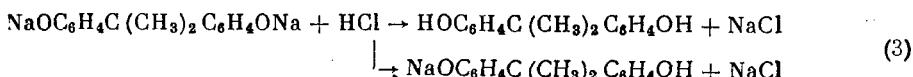
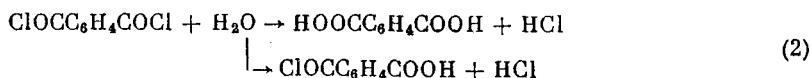
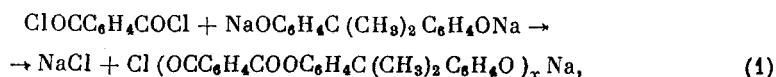
Растворитель хлорангидрида изофтальевой кислоты	Выход полиэфира, %	Приведенная вязкость полиэфира в крезоле
<i>n</i> -Гептан	99	0,30
Петролейный эфир (т. кип. 70—72°)	91	0,22
Хлороформ	Количественный	0,12
Четыреххлористый углерод	То же	0,40
Дихлорэтан	80	0,16
<i>cис</i> - <i>m</i> , <i>t</i> -Тетрахлорэтан	17	0,10 0,32
Бензол	91	0,20
Толуол	84	0,26
<i>n</i> -Ксиол	85	0,74
<i>m</i> -Ксиол	88	0,60
<i>o</i> -Ксиол	80	0,50 0,40
Хлорбензол	83	0,20
Тетралин	86	0,28
Этиловый эфир	77	0,32

¹ Все опыты были проведены при комнатной температуре, при эквимолекулярном соотношении исходных веществ, одинаковой интенсивности перемешивания и продолжительности реакции.

Наибольшей приведенной вязкостью обладали полиэфиры, полученные при применении в качестве растворителя для хлорангидрида изофтальевой кислоты ароматических углеводородов, причем наилучшие результаты получались с ксиолами. В ряду изомерных ксиолов приведенная вязкость полиэфиров увеличивается следующим образом: *n*-ксиол > *m*-ксиол > *o*-ксиол.

Представляло также интерес определить влияние температуры реакции на поликонденсацию на границе раздела двух фаз. С этой целью был поставлен ряд опытов при 20, 30, 50, 60 и 70°. Результаты представлены в табл. 5 и на рис. б. Из последнего видно, что приведенная вязкость полиэфира уменьшается с увеличением температуры реакции от 0,74, при 20° до 0,16 при 70°. Выход полиэфира с ростом температуры реакции также несколько уменьшается и составляет при 70° 75% (в то время как при 20° он равен 88%).

При протекании полиэтерификации на границе раздела двух фаз, когда одна из фаз водная, возможны следующие типы конкурирующих реакций:



Реакция (1) приводит к желаемому для нас результату — синтезу полимера. Остальные (2—5), наоборот, препятствуют его образованию, превращая исходные вещества или растущие цепи в нереакционноспособные, т. е. вызывая обрыв цепи. То обстоятельство, что в большинстве исследованных нами случаев полимер получался с хорошими выходами, говорит несомненно о преобладании реакции (1), которая, очевидно, протекает со значительно большей скоростью, чем другие реакции.

Уменьшение молекулярного веса полиэфира и его выхода с ростом температуры, по-видимому, можно объяснить возрастающей ролью в процессе поликонденсации реакций (2—5), скорость которых, конечно, возрастает при повышенных температурах. В результате уничтожения реакционноспособных групп исходных веществ, с одной стороны, уменьшается выход полимера, с другой стороны, нарушается соотношение исходных веществ, что приводит, в конечном итоге, к обрыву полимерной цепи, т. е. к уменьшению молекулярного веса полиэфира. Кроме того эти реакции могут затрагивать и функциональные группы растущей цепи и тем самым тоже обрывать цепь.

Таблица 5

Влияние температуры реакции на выход полиэфира и его приведенную вязкость¹

Температура реакции, °С	Выход полиэфира, %	Приведенная вязкость полиэфира в крезоле
20	88	0,74
30	84	0,36
40	86	0,30
50	82	0,24
60	81	0,20
70	75	0,16

¹ Все опыты были проведены при эквимолекулярном соотношении 0,1 M растворов реагентов, при одинаковых интенсивности и времени перемешивания. В качестве растворителя для хлорангидрида был взят *n*-ксилол.

Выводы

1. Исследованы некоторые закономерности полиэтерификации, протекающей на границе раздела двух фаз, а именно: выяснено влияние на молекулярный вес полиэфира хлорангидрида изофталевой кислоты и диана и его выход таких факторов, как интенсивность перемешивания реакционной массы, скорость и порядок прибавления исходных веществ, концентрация растворов реагирующих веществ, температура реакции и природа растворителя.

2. Установлено, что выход полиэфира и его приведенная вязкость увеличиваются с увеличением интенсивности перемешивания реакционной массы.

3. Наибольший молекулярный вес полиэфира при работе с растворами исходных веществ равных концентраций получается при прибавлении раствора хлорангидрида изофталевой кислоты в *p*-ксилоле к водному щелочному раствору диана (концентрация 0,1 M) в течение ~ 11 мин. при ~ 20°.

4. Рассмотрены возможные реакции при протекании полиэтерификации на границе раздела двух фаз.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
27 VIII 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Коршак, С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 637.
2. Б. В. Коршак, С. В. Виноградова, Высокомолек. соед., 1, 1482, 1959.
3. Б. В. Коршак, С. В. Виноградова, Высокомолек. соед., 1, 834, 1959.
4. С. В. Виноградова, Б. В. Коршак, Высокомолек. соед., 1, 838, 1959.
5. С. В. Виноградова, Б. В. Коршак, Докл. АН СССР, 123, 849, 1958.
6. Chem. Eng. News, 36, 52, 1958.
7. Англ. пат. 737184; ИЖХим, 1957, № 18, 354.
8. A. Coninx, Ind. Chem. belge, 22, 1457, 1957; Industr. and Engng. Chem., 51, 147, 1959.
9. Б. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, А. Ю. Альбина, Докл. АН СССР, 126, 1270, 1959.
10. Т. М. Фрунзе, Б. В. Коршак, В. В. Курашев, П. Алиевский, Высокомолек. соед., 1, 1795, 1959.
11. F. Reindel, F. Siegel, Ber., 56, 1554, 1923.
12. А. Дианин, ЖРФХО, 23, 492, 1891.

ON HETEROCHAIN POLYESTERS. XXVI. A STUDY OF SOME LAWS GOVERNING POLYESTERIFICATION AT THE INTERFACE BOUNDARY

V. V. Korshak, S. V. Vinogradova, A. S. Lebedeva

Summary

A study has been made of the influence of various factors: stirring intensity, solution concentration, nature of the solvent, rate and order of addition of the reagents and reaction temperature on the yield and reduced viscosity of the polyester of diane and isophthalic acid obtained on polycondensation at the interface boundary. The highest molecular weight of the polyester for concentrated solutions of the reagents was obtained on adding in about 11 minutes at 20° C a solution of isophthalyl chloride in *p*-xylene to an aqueous alkaline solution of diane phenolate (concentration of the solution 0.1 M), the reaction mass being mixed with a stirrer. The possible reactions during polyesterification at the interface boundary have been examined.