

**ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ПОЛИЭТЕРИФИКАЦИИ
НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ**

***И. П. Лосев, О. В. Смирнова, О. Г. Фортунатов,
А. Д. Неклюдов***

За последние годы (1957—1959) как в отечественной, так и в зарубежной литературе все чаще встречаются работы, посвященные синтезу полиамидов и полиэфиров методом поликонденсации на границе раздела фаз [1, 2]. Реакция проводится в среде двух несмешивающихся растворителей взаимодействием хлорангидридов дикарбоновых кислот с диаминами или двухатомными фенолами. В этом случае реакция не требует применения повышенных температур и протекает с огромной скоростью [3—5].

Нас интересовали возможность и характер протекания реакции в случае получения полиэфиров. В качестве объектов исследования были синтезированы полиэфиры на основе хлорангидридов адициновой, себациновой, терефталевой кислот и таких диоксисоединений, как этиленгликоль, бутандиол-1,4, резорцин, 4,4'-диоксидифенил-2,2-пропан(диан), 4,4'-диоксидифенил-1,1-циклогексан, 4,4'-диоксидифенилметилэтилметан. Кроме того, нас интересовали закономерности протекания реакции глиэтерификации на границе раздела фаз. Последние изучались нами на примере реакции между 4,4'-диоксидифенил-2,2-пропаном (дианом) и хлорангидридом терефталевой кислоты.

Экспериментальная часть

Применяемые вещества, предварительно очищенные, имели константы, хорошо согласующиеся с литературными данными.

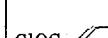
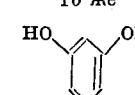
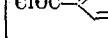
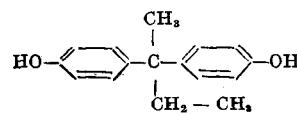
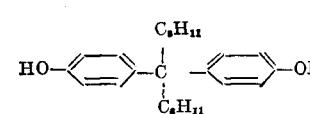
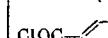
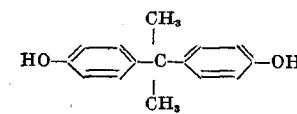
Реакцию полиэтерификации проводили при перемешивании в конденсационной пробирке, снабженной мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником. Необходимую температуру поддерживали терmostатом. Порядок проведения реакции был следующий: в пробирку помещали исходный щелочной раствор дифенола, выдерживали 20 мин., для выравнивания температуры и при перемешивании приливали из капельной воронки раствор хлорангидрида дикарбоновой кислоты в органическом растворителе. Перемешивание производилось в течение 30 мин. при скорости вращения мешалки ~ 1200 об./мин. Полученный полиэфир отфильтровывали, тщательно промывали ацетоном, метанолом, горячей водой и высушивали в вакууме при 30—40° до постоянного веса. Удельную вязкость замеряли по разности времени истечения 0,5%-ного раствора полимера в трикрезоле (фракция 190—200°, уд. вес 1,036) и чистого трикрезола в вискозиметре Оствальда — Пинкевича. Температуры плавления полиэфиров определяли в капилляре.

Обсуждение результатов

Температуры плавления полученных нами полиэфиров и их способность образовывать пленки сильно зависят от химического строения исходных веществ (табл. 1). Наилучшие результаты, как это можно видеть из табл. 1, были получены при поликонденсации 4,4'-диоксидифенил-1,1-циклогекс-

Таблица 1
Полиэфиры

(молярное соотношение исходных веществ 1:1; концентрация 0,05 моль/л, температура 20°, продолжительность реакции и интенсивность перемешивания постоянные)

Гликоль	Хлорангидрид дикарбоновой кислоты	Полиэфир растворим в	Т. пл., °C	Способность к пленкообразованию
HO—(CH ₂) ₂ —OH	ClOC—  —COCl	крезоле, диметилформамиде	215	Прочная, прозрачная пленка
HO—(CH ₂) ₄ —OH	ClOC—(CH ₂) ₈ —COCl	ацетоне, толуоле, метиленхлориде	82—83	Пленка мало прочная
То же	ClOC—(CH ₂) ₄ —COCl	то же	65—66	То же
	ClOC—  —COCl	крезоле	Не плавится	—
То же	ClOC—(CH ₂) ₈ —COCl	ацетоне, толуоле, метиленхлориде	118—120	Пленка мало прочная
То же	ClOC—(CH ₂) ₄ —COCl	то же	98—100	То же
	ClOC—  —COCl	крезоле, диметилформамиде	340—345	Прочная пленка
То же	ClOC—(CH ₂) ₈ —COCl	ацетоне, толуоле	—	Каучукоподобная
» »	ClOC—(CH ₂) ₄ —COCl	то же	—	То же
	ClOC—  —COCl	крезоле	Не плавится	—
То же	ClOC—(CH ₂) ₈ —COCl	ацетоне, толуоле, метиленхлориде	148—150	Прочная, прозрачная пленка
» »	ClOC—(CH ₂) ₄ —COCl	ацетоне, толуоле	94—96	Очень прочная, прозрачная пленка
	ClOC—  —COCl	крезоле	339—340	Прочная пленка
То же	ClOC—(CH ₂) ₈ —COCl	ацетоне, толуоле	—	Каучукоподобная
	ClOC—(CH ₂) ₄ —COCl	то же	—	То же

сана, диана и 4,4'-диоксидифенилметилметана (в виде фенолята Na) и хлорангидрида терефталевой кислоты. Температуры плавления полиэфиров на их основе достигают в случае диана 339—340°, 4,4'-диоксидифенилметилэтоксигидрида — 340—345°. Полиэфиры на основе резорцина и 4,4'-диоксидифенил-1,1-циклогексана не плавятся до 500°. Как правило, получение пленок из таких полимеров сильно затруднено звиду их незначительной растворимости в обычных растворителях. Представляют интерес полученные нами полиэфиры на основе 4,4'-диоксидифенил-1,1-циклогексана и хлорангидридов адипиновой и себа-

Таблица 2
Смешанные полиэфиры

(концентрация 0,05 моль/л, температура 20°, продолжительность реакции и интенсивность перемешивания постоянные, органическая фаза — *n*-гептан)

XATK : ХААК	Т. пл., °C	Растворимость	XATK : ХААК	Т. пл. °C	Растворимость
100 : 0	Не плавится	Нерастворим	50 : 50	138—140	В диметилформамиде В <i>m</i> -крезоле
90 : 10	276—278	В <i>m</i> -крезоле	40 : 60	140—142	То же
80 : 20	238—240	То же	30 : 70	118—122	» »
70 : 30	185—190	» »	20 : 80	108—110	В диметилформамиде В крезоле, толуоле, ацетоне
60 : 40	164—166	В <i>m</i> -крезоле, диметилформамиде	10 : 90	98—102	То же

циновой кислот, которые обнаруживают способность давать прочные, прозрачные пленки и имеют большую адгезию к стеклу и металлам.

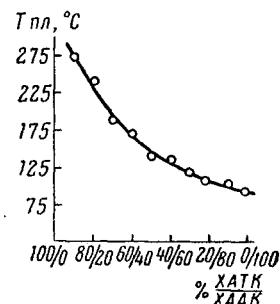
Полиэфиры на основе алифатических гликолов (этиленгликоль, бутандиол-1,4) были получены с очень незначительным выходом, что сильно затруднило их исследование. Применение катализаторов типа хлористого диэтилбензиламмония, диметиланилина, пиридина, положительно влияющих в случае получения ароматических полиэфиров, не дало повышения выхода и молекулярного веса, что позволяет сделать

Рис. 1. Зависимость температуры плавления сополимера 4,4'-диоксидафенил-1,1-циклогексана от соотношения хлорангидридов терефталевой (ХАТК) и ади-
пиновой (ХААК) кислот

вывод о непригодности алифатических гликолов, очевидно, вследствие их малой реакционной способности, для получения на их основе полиэфиров методом поликонденсации на границе раздела фаз.

С целью повышения теплостойкости пленок на основе хлорангидрида адициновой кислоты и 4,4'-диоксидафенил-1,1-циклогексана были синтезированы сополимеры последнего с различным содержанием хлорангидридов адициновой (ХААК) и терефталевой (ХАТК) кислот (табл. 2).

Как следует из рис. 1, построенного на основании табл. 2, с увеличением процентного содержания хлорангидрида терефталевой кислоты в сополимере теплостойкость последнего увеличивается, но одновременно падает способность к пленкообразованию ввиду уменьшения растворимости сополимера. Введение в полиэфир всего 10% хлорангидрида адициновой кислоты резко снижает температуру плавления последнего. С целью выяснения влияния на реакцию полиэтерификации на границе раздела фаз таких факторов, как концентрация исходных веществ, соотношение концентраций реагентов, температура, щелочные добавки, продолжительность проведения процесса, была исследована реакция между дианом и хлорангидридом терефталевой кислоты. В качестве органической фазы был взят бензол. Изучалось влияние вышеперечисленных факторов на удельную вязкость¹ и выход полиэфира.



¹ Не представлялось возможным точно определить молекулярный вес ввиду ограниченной растворимости полиэфира (см. табл. 1).

При исследовании влияния концентрации раствора диана на удельную вязкость и выход полиэфира при постоянной концентрации раствора хлорангидрида терефталевой кислоты, равной 0,05 моль/л, оказалось, что максимальное значение удельной вязкости мы получаем при концентрации раствора диана 0,055 моль/л, т. е. при избытке последнего по отношению

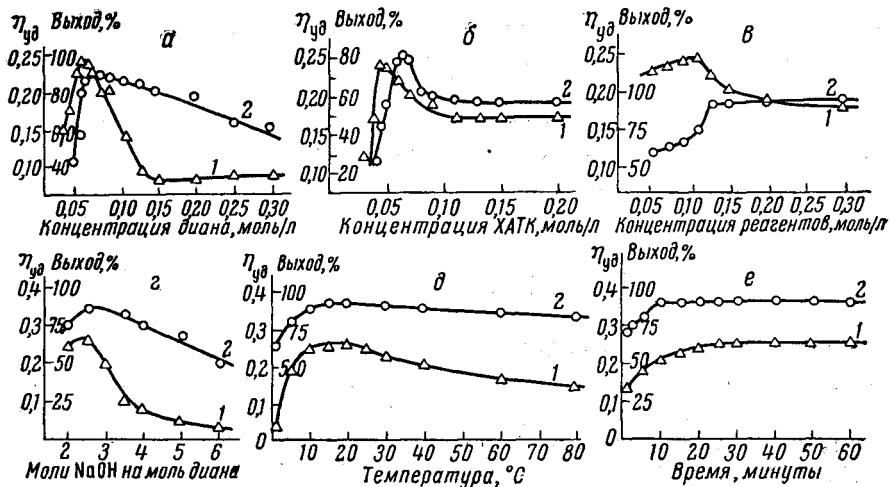


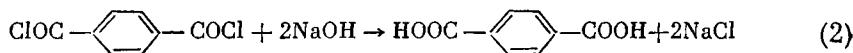
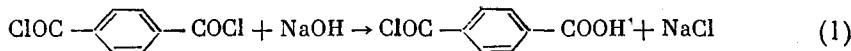
Рис. 2. Зависимость η_{sp} (1) и выхода полимера (2) от: а — концентрации раствора диана; б — концентрации раствора хлорангидрида терефталевой кислоты; в — концентрации растворов реагентов; г — количества NaOH (моль/л); д — температуры реакции; е — продолжительности реакции

к хлорангидриду терефталевой кислоты в количестве 0,005 моль/л (рис. 2, а). Выход полиэфира достигает 90%, но максимум его сдвинут по отношению к максимуму удельной вязкости на 0,02 моль/л. Мы предположили, что это несовпадение максимумов объясняется тем, что часть диана не вошла в реакцию за счет неполной растворимости и что для достижения наибольшего значения удельной вязкости необходим небольшой избыток щелочи. Это подтвердилось кривой, изображенной на рис. 2, г.

Как видно из рис. 2, а, вязкость и выход полимера снижаются с увеличением концентрации раствора диана, что, очевидно, связано с тем, что находящиеся в избытке молекулы диана блокируют своими группами концевые группы растущей цепи, вызывая этим обрыв последней. Аналогичная картина наблюдается и в случае выяснения зависимости выхода и удельной вязкости полиэфира от концентрации хлорангидрида терефталевой кислоты (рис. 2, б). Концентрация диана в этом случае постоянна и равна 0,05 моль/л. Из кривых рис. 2, б ясствует, что избыток хлорангидрида терефталевой кислоты оказывает точно такое же влияние, как и избыток диана. Максимальное значение удельной вязкости (0,24) достигается при концентрации хлорангидрида 0,045 моль/л, т. е. при избытке диана 0,005 моль/л, что хорошо согласуется с результатами исследования влияния концентрации раствора диана на удельную вязкость и выход полиэфира, графически представленных на рис. 2, а. Подытоживая сказанное, можно сделать следующий вывод: реакция протекает наиболее успешно при наличии избыточной концентрации диана 0,005 моль/л. Увеличение концентрации одного из компонентов при постоянной концентрации другого вызывает снижение удельной вязкости и выхода полимера.

С целью выяснения зависимости удельной вязкости и выхода полиэфира от концентрации реагентов был исследован диапазон концентраций от 0,05 до 0,25 моль/л. Как следует из рис. 2, в, где графически представлено изменение удельной вязкости и выхода полиэфира в зависимости от концент-

рации растворов реагентов, удельная вязкость полиэфира изменяется по кривой с максимумом, приходящимся на концентрацию исходных веществ 0,11 моль/л. Применение для реакции растворов с концентрацией большей чем 0,2 моль/л, не отражается на удельной вязкости и выходе полимера. Что касается выхода, то последний колеблется от 58 до 90% и достигает максимального значения при 0,13 моль/л. Расхождение между точками максимумов составляет 0,02 моль/л, как и в первых случаях. Мы предположили, что это явление можно объяснить недостатком NaOH. Это предположение подтвердились кривыми, представленными на рис. 2, г, иллюстрирующими зависимость удельной вязкости и выхода полимера от количества щелочного агента. Реакцию проводили при постоянной концентрации реагентов 0,11 моль/л, соответствующей максимальному значению удельной вязкости полиэфира. Как видно из рис. 2, г, максимальное значение удельной вязкости и выхода полиэфира достигается при избытке щелочки, равном 0,5 моля на моль диана ($\eta_{уд} = 0,255$). Оба максимума лежат в одной точке. С увеличением концентрации NaOH удельная вязкость и выход полимера резко падают, так как, очевидно, имеет место реакция между щелочью и хлорангидридом терефталевой кислоты, приводящая к удалению последнего из сферы реакции:



Исследование температурного режима реакции, представленное графически на рис. 2, д, показало, что наилучшей температурой является 18–20°. Увеличение температуры незначительно сказывается на удельной вязкости и выходе полиэфира.

Сдвиг температурного режима в область более низких температур (от 1 до 10°) вызывает снижение удельной вязкости и выхода полимера, что, по-видимому, связано со снижением активности реагирующих веществ при низких температурах. Особенно ярко это иллюстрируется кривой удельной вязкости. При 1° удельная вязкость составляет всего 0,09, тогда как при 20° ее значение достигает 0,257. Исследование зависимости удельной вязкости и выхода полиэфира из диана и хлорангидрида терефталевой кислоты от продолжительности реакции показало, что удельная вязкость продолжает нарастать при длительности реакции до 25 мин., выше которых увеличение продолжительности реакции на удельной вязкости не сказывается. Выход достигает постоянного значения уже при продолжительности реакции, равной 15 мин. (рис. 2, е).

В заключение следует отметить, что изменение продолжительности реакции от 1 до 60 мин. на выходе полимера сказывается незначительно (от 70 до 90%).

Выводы

1. Реакцией полиэтерификации на границе раздела фаз получены ароматические и арилалифатические полиэфиры на основе хлорангидридов адициновой, себациновой и терефталевой кислот. Выяснена возможность пленкообразования этих полиэфиров.

2. Выяснено влияние соотношения концентраций реагентов, концентрации растворов реагирующих веществ, температуры реакции, продолжительности реакции, количества щелочного агента на молекулярный вес полиэфира из диана и хлорангидрида терефталевой кислоты и его выход.

ЛИТЕРАТУРА

1. Англ. пат. 737184, РЖХим, № 18, 354, 1957.
2. P. W. Morgan, SPE Journal, 15, 485, 1959.
3. W. M. Eggersson, Chem. Engng. News, 36, 52, 1958.
4. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, В. В. Курашев, П. А. Алиевский, Высокомолек. соед., 1, 1795, 1959.
5. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. Е. Лебедева, Высокомолек. соед., 2, 64, 1960.

INVESTIGATION OF INTERFACIAL POLYESTERIFICATION

I. P. Losev, O. V. Smirnova, O. G. Fortunatov, A. D. Neklyudov

Summary

A number of factors affecting the interfacial polyesterification of dian and terephthalyl chloride has been investigated. The molecular weight and yield of the polyester have been studied as functions of the concentrations of the solutions of reagents, of the temperature, of the stirring time and of the amount of alkaline agent.

Several aromatic and arylaliphatic polyesters have been synthesized from adipyl, sebacyl and terephthalyl chlorides. The film forming capacity of the polymers has been investigated. A copolymer has been synthesized from 4,4'-dihydroxydiphenyl-1,1-cyclohexane and adipyl and terephthalyl chlorides.