ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том 2 1960 № 7

О ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИЭФИРАХ

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

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

В предыдущем сообщении [1] нами были рассмотрены некоторые закономерности реакции полиэтерификации, протекающей на границе раздела двух фаз. Так, на примере поликонденсации хлорангидрида изофталевой кислоты и *n,n'*-диоксидифенилпропана (диана) было изучено влияние на молекулярный вес и выход полиэфира таких факторов, как интенсивность перемешивания реакционной смеси, скорость и порядок прибавления растворов реагирующих веществ, концентрация растворов исходных веществ, природа растворителя и температура реакции.

Продолжая работу в этом направлении, мы поставили перед собой задачу исследовать влияние на полиэтерификацию на границе раздела двух фаз соотношения исходных веществ, количества добавляемой в реакционную смесь щелочи и добавок монофункциональных веществ.

Экспериментальная часть

Полиэтерификацию хлорангидрида изофталевой кислоты с *n,n'*-диоксидифенилпропаном во всех опытах осуществляли аналогично описанному ранее [1]. 0,1 *М* раствор хлорангидрида изофталевой кислоты в *n*-ксилоле прибавляли к 0,1 *М* водному щелочному раствору *n,n'*-диоксидифенилпропана в течение ~11—12 мин. при комнатной температуре (~20°) и интенсивном перемешивании реакционной массы мешалкой, вращающейся со скоростью ~1000 об/мин. Во всех опытах применяли едкий натр марки «чистый» (содержание щелочи 99,6%).

Обсуждение результатов

На многочисленных примерах классической равновесной поликонденсации было показано [2, 3], что соотношение исходных веществ оказывает большое влияние на величину молекулярного веса полимера. Поэтому представлялось интересным исследовать влияние соотношения исходных веществ на молекуляный вес и выход полиэфира при проведении полиэтерификации на границе раздела двух фаз.

В табл. 1 приведены данные о выходах и приведенных вязкостях полиэфиров, полученных из хлорангидрида изофталевой кислоты и *n,n'*-диоксидифенилпропана, взятых в различных соотношениях. Едкий натр во всех опытах был взят в количестве, эквивалентном *n,n'*-диоксидифенилпропану, т. е. соотношение *n,n'*-диоксидифенилпропан : едкий натр было равно 1 : 2.

Как видно из данных табл. 1 и рис. 1,*а*, наибольшей приведенной вязкостью (т. е. наибольшим молекулярным весом) обладает полиэфир, полученный при эквимолекулярном соотношении исходных веществ. Увеличение содержания в реакционной смеси как хлорангидрида изо-

Таблица 1

Изменение приведенной вязкости и выхода полиэфира в зависимости от соотношения исходных веществ [1]

Молярное соотношение диан : :хлорангидрид изофталевой кислоты	Приведенная вязкость полиэфира в крезоле	Выход полиэфира, % от теоретического	Молярное соотношение диан : :хлорангидрид изофталевой кислоты	Приведенная вязкость полиэфира в крезоле	Выход полиэфира, % от теоретического
0,2 : 1,0	0,46	92	1,4 : 1,0	0,32	99
0,4 : 1,0	0,52	86	1,5 : 1,0	0,30	80
0,5 : 1,0	0,52	91	1,6 : 1,0	0,26	98
0,6 : 1,0	0,52	87	1,8 : 1,0	0,14	85
0,8 : 1,0	0,56	94	2,0 : 1,0	0,04	98
1,0 : 1,0 [2]	0,74	88			

[1] Во всех опытах соотношение диан : едкий натр составляло 1 : 2. При расчете приведенной вязкости концентрация была взята в *г*/100 *мл*.

[2] В некоторых опытах при данном соотношении исходных веществ были получены полиэфиры с приведенными вязкостями в крезоле: 0,87; 0,98; 1,04.

фталевой кислоты (слева от максимума), так и диана (справа от максимума) вызывает уменьшение приведенной вязкости полиэфира, причем большее в случае избытка диана. Избыток в реакционной смеси хлорангидрида изофталевой кислоты в 80% вызывает уменьшение приведенной вязкости полиэфира всего лишь менее чем вдвое (от 0,74 для эквимолекулярного соотношения исходных веществ до 0,46 в случае 80%-ного

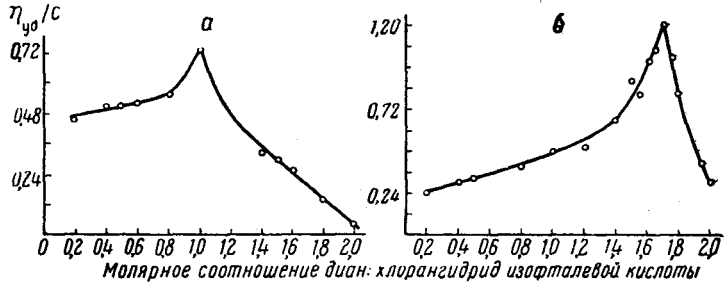

Рис. 1. Изменение приведенной вязкости полиэфира в зависимости от соотношения исходных веществ: *а* — соотношение диан: : едкий натр — 1 : 2; *б* — соотношение хлорангидрид изофталевой кислоты : едкий натр — 1 : 4

избытка хлорангидрида изофталевой кислоты). Если мы сопоставим характер изменения молекулярного веса полиэфира в зависимости от избытка в реакционной смеси кислотного компонента в нашем случае со случаем поликонденсации в расплаве этиленгликоля с адипиновой кислотой [2, 3], то можно будет отметить следующее. Как в том, так и в другом случае с увеличением избытка кислотного реагента молекулярный вес полимера падает. Однако в случае поликонденсации этиленгликоля с адипиновой кислотой избыток в реакционной смеси адипиновой кислоты в 80 мол. % вызывает уменьшение молекулярного веса полиэфира приблизительно в 6 раз. Из этих данных можно заключить, что, как и при поликонденсации в расплаве, при полиэтерификации на границе раздела двух фаз соотношение исходных веществ оказывает большое влияние на молекулярный вес получаемого полиэфира, однако механизм действия избыточного компонента в этом случае, по-видимому, будет иной.

Как уже было отмечено в предыдущем сообщении [1], при проведении полиэтерификации на границе раздела двух фаз, когда одна из фаз водная,

возможно протекание нескольких типов конкурирующих реакций. Одни из них приводят к синтезу полиэфира, другие — к обрыву реакционной цепи. При наличии в реакционной смеси избытка хлорангидрида изофталевой кислоты возможны следующие реакции, препятствующие росту полиэфирной цепи:

$$ClOCC_6H_4COCl + H_2O\ (NaOH) \rightarrow HOOCC_6H_4COOH + HCl\ (NaCl) \quad (1)$$

$$Cl\,[OCC_6H_4COOC_6H_4C(CH_3)_2C_6H_4O]_x\,Na + H_2O\ (NaOH) \rightarrow$$

$$\rightarrow HO\,[OCC_6H_4COOC_6H_4C(CH_3)_2C_6H_4O]_x\,Na + HCl\ (NaCl). \quad (2)$$

$$NaOC_6H_4C(CH_3)_2C_6H_4ONa + HCl \rightarrow HOC_6H_4C(CH_3)_2C_6H_4OH + NaCl \quad (3)$$

$$Cl\,[OCC_6H_4COOC_6H_4C(CH_3)_2C_6H_4O]_x\,Na + HCl \rightarrow$$

$$\rightarrow Cl\,[OCC_6H_4COOC_6H_4C(CH_3)_2C_6H_4O]_xH + NaCl \quad (4)$$

$$Cl\,[OCC_6H_4COOC_6H_4C(CH_3)_2C_6H_4O]_x\,Na + ClOCC_6H_4COCl \rightarrow$$

$$\rightarrow Cl\,[OCC_6H_4COOC_6H_4C(CH_3)_2C_6H_4O]_xOCC_6H_4COCl + NaCl \quad (5)$$

То обстоятельство, что во всех опытах этой серии полимеры были получены с хорошими выходами, несомненно, указывает на то, что значительные количества исходных веществ не могут претерпевать реакции (1) и (3), однако какое-то количество хлорангидрида изофталевой кислоты все-таки гидролизуется. Тот факт, что полиэфирам, полученным при избытке хлорангидрида изофталевой кислоты, были свойственны бо́льшие приведенные вязкости, чем полиэфирам, полученным при избытке диана, по нашему мнению, может быть объяснен частичной гидролизуемостью хлорангидрида изофталевой кислоты, которая компенсируется наличием избытка хлорангидрида, фактически уменьшая этот избыток.

При проведении поликонденсации в расплаве избыточный компонент играет двоякую роль. С одной стороны, при определенных условиях на определенном этапе реакции он может вызвать обрыв реакционной цепи, приводя к тому, что большинство образовавшихся полимерных молекул будет иметь на концах цепи одинаковые функциональные группы. С другой стороны, избыточный компонент будет вызывать деструкцию полимерных цепей (в первую очередь наиболее длинных), что также будет способствовать уменьшению молекулярного веса полимера.

При протекании полиэтерификации на границе раздела двух фаз деструктивные реакции, очевидно, не имеют места. Поэтому уменьшение молекулярного веса образующегося полимера может происходить только за счет обрыва растущей полимерной цепи. Этим обстоятельством и объясняется то, что избыток кислотного компонента при межфазной полиэтерификации значительно менее эффективен (с точки зрения уменьшения молекулярного веса полиэфира), чем в случае проведения полиэтерификации в расплаве или в гомогенном растворе при повышенных температурах.

Как было отмечено выше, помимо реакции гидролиза, приводящей к обрыву полимерной цепи, росту молекулярного веса полиэфира будет препятствовать также и превращение фенолятной группы в гидроксильную за счет взаимодействия фенолята или полимера с хлористым водородом (реакции (3) и (4)), получающимся при гидролизе хлорангидридных групп. Стремясь исключить влияние хлористого водорода на поликонденсационный процесс при изучении влияния соотношения исходных веществ, мы решили провести серию опытов, в которых едкий натр был взят в количестве, достаточном для полной нейтрализации хлорангидрида изофталевой кислоты, т. е. соотношение едкий натр : хлорангидрид кис-

Таблица 2

Изменение приведенной вязкости и выхода полиэфира в зависимости от соотношения исходных веществ [1]

Молярное соотношение диан : :хлорангидрид изофталевой кислоты : едкий натр	Приведенная вязкость полиэфира в крезоле	Выход полиэфира, % от теоретического	Молярное соотношение диан : :хлорангидрид изофталевой кислоты : едкий натр	Приведенная вязкость полиэфира в крезоле	Выход полиэфира, % от теоретического
0,2 : 1,0 : 4,0	0,24	50,0	1,55 : 1,0 : 4,0	0,80	83,0
0,4 : 1,0 : 4,0	0,30	60,0	1,60 : 1,0 : 4,0	1,00	97,0
0,5 : 1,0 : 4,0	0,32	60,0	1,65 : 1,0 : 4,0	1,06	91,0
0,8 : 1,0 : 4,0	0,40	—	1,70 : 1,0 : 4,0	1,20	91,5
1,0 : 1,0 : 4,0	0,48	65,0	1,75 : 1,0 : 4,0	1,02	91,0
1,2 : 1,0 : 4,0	0,50	80,0	1,80 : 1,0 : 4,0	0,82	94,0
1,4 : 1,0 : 4,0	0,66	99,0	1,95 : 1,0 : 4,0	0,42	93,0
1,5 : 1,0 : 4,0	0,88	Колич.	2,0 : 1,0 : 4,0	0,30	92,0

[1] Во всех опытах соотношение хлорангидрид изофталевой кислоты : едкий натр было равно 1 : 4.

лоты было равно 4 : 1. Полученные результаты этих опытов приведены в табл. 2 и на рис. 2, *б*. Из них видно, что максимальной приведенной вязкостью обладает полиэфир, полученный не при эквимолекулярном соотношении исходных веществ, а при соотношении диана к хлорангидриду изофталевой кислоты, равном 1,7 (ср. рис. 1, *а* и *б*). Это смещение

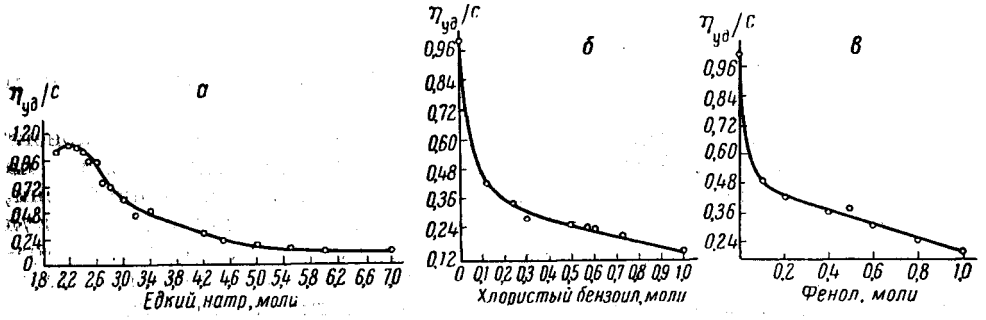

Рис. 2. Изменение приведенной вязкости полиэфира в зависимости от добавляемого количества: *а* — едкого натра; *б* — хлористого бензоила; *в* — фенола

максимума в область бóльших значений соотношения диана к хлорангидриду изофталевой кислоты, по-видимому, может быть связано со значительно возрастающей ролью гидролиза исходного хлорангидида кислоты при наличии в реакционной смеси больших количеств свободной щелочи. Заметное уменьшение выхода полиэфира в первых пяти опытах (см. табл. 2), несомненно, подтверждает это предположение.

Приведенные серии опытов (см. табл. 1 и 2) позволяют высказать предположение о том, что на успешное протекание межфазной полиэтерификации должно оказывать влияние количество едкого натра, находящегося в водной фазе. Во-первых, едкий натр необходим для образования фенолята; во-вторых, присутствие в реакционной смеси едкого натра необходимо для связывания хлористого водорода, выделяющегося в процессе полиэтерификации. Учитывая это, мы попытались выяснить влияние количества едкого натра на выход и молекулярный вес полиэфира. С этой целью была проведена серия опытов, в которых соотношение хлорангидрида изофталевой кислоты к диану оставалось постоянным, как и прочие

условия опыта, а количество едкого натра в водной фазе изменялось. Полученные результаты приведены в табл. 3.

Таблица 3

Изменение приведенной вязкости и выхода полиэфира в зависимости от количества добавляемого едкого натра

Молярное соотношение хлорангидрид изофталевой кислоты : : диан : едкий натр	Приведенная вязкость полиэфира в крезоле	Выход полиэфира, % от теоретического	Молярное соотношение хлорангидрид изофталевой кислоты : : диан : едкий натр	Приведенная вязкость полиэфира в крезоле	Выход полиэфира, % от теоретического
1,0 : 1,0 : 1,8	0,12	10,0	1,0 : 1,0 : 3,0	0,62	75,5
1,0 : 1,0 : 2,0	1,04	80,0	1,0 : 1,0 : 3,2	0,46	—
1,0 : 1,0 : 2,1	1,02	88,0	1,0 : 1,0 : 3,4	0,50	63,0
1,0 : 1,0 : 2,2	1,10	97,0	1,0 : 1,0 : 4,0	0,30	70,5
1,0 : 1,0 : 2,3	1,08	88,0	1,0 : 1,0 : 4,5	0,22	—
1,0 : 1,0 : 2,4	1,04	87,5	1,0 : 1,0 : 5,0	0,20	54,0
1,0 : 1,0 : 2,5	0,96	92,0	1,0 : 1,0 : 5,5	0,16	35,0
1,0 : 1,0 : 2,6	0,94	86,5	1,0 : 1,0 : 6,0	0,14	29,0
1,0 : 1,0 : 2,7	0,76	86,0	1,0 : 1,0 : 7,0	0,14	—
1,0 : 1,0 : 2,8	0,72	79,0			

Из данных табл. 3 можно видеть, что при использовании в реакции едкого натра в количестве, меньшем чем 2 моля едкого натра на 1 моль диана (т. е. в количестве, меньшем, чем необходимо для образования фенолята), приведенная вязкость и выход полиэфира весьма малы, выход и молекулярный вес полиэфира уменьшаются также и тогда, когда в реакционной смеси присутствует большое количество едкого натра. На рис. 2, *а* показано, как изменяется приведенная вязкость полиэфира в зависимости от содержания в реакционной смеси едкого натра. Полиэфиры с наибольшей приведенной вязкостью получаются тогда, когда в реакцию взят небольшой избыток едкого натра (0,2—0,3 моля) по сравнению с тем количеством, которое необходимо для полного превращения двухатомного фенола в соответствующий фенолят. С увеличением в реакционной смеси содержания едкого натра, очевидно, возрастает гидролиз как исходного хлорангидрида изофталевой кислоты, так и концевых хлорангидридных групп реакционной цепи. Это приводит, с одной стороны, к уменьшению выхода полимера, а с другой стороны — к значительному уменьшению его приведенной вязкости, связанному с реакцией обрыва растущей цепи.

Один из нас с сотрудниками [4] на примере изучения закономерностей реакции полиамидирования, протекающей на границе раздела двух фаз, показал, что добавка к исходным компонентам монофункциональных веществ вызывает уменьшение молекулярного веса полиамида. В связи с этим нам представлялось интересным выяснить, какое влияние монофункциональные вещества будут оказывать на полиэтерификацию, протекающую на границе раздела двух фаз. В качестве добавок нами были выбраны вещества той же химической природы, что и исходные компоненты, а именно хлористый бензоил и фенол. В табл. 4 и 5 и на рис. 2, *б* и *в* приведены полученные результаты. Как видно из рис. 2, *б* и *в*, где представлены графические зависимости изменения приведенной вязкости полученных полиэфиров от количества добавляемых монофункциональных веществ, добавка к реакционной смеси как хлористого бензоила, так и фенола приводит к значительному понижению приведенной вязкости полиэфира, т. е. его молекулярного веса, причем наиболее эффективными являются небольшие количества хлористого бензоила или фенола. Так, например, добавка к реакционной смеси 0,1 моля монофункционального вещества на 1 моль хлорангидрида кислоты уменьшает приведенную вязкость полиэфира с 1,0 до 0,42 в случае хлористого бен-

зоила и до 0,48 в случае фенола. При этом наблюдается также и уменьшение выхода полиэфира с 90 до 85 и до 86% соответственно. С увеличением количества добавляемого монофункционального вещества происходит дальнейшее понижение приведенной вязкости и выхода полиэфира (рис. 2,*б*,*в* и табл. 4 и 5.

Таблица 4

Изменение приведенной вязкости и выхода полиэфира в зависимости от добавления различных количеств хлористого бензоила

Молярное соотношение диан : : хлорангидрид изофталевой кислоты : хлористый бензоил	Приведенная вязкость полиэфира в крезоле	Выход полиэфира, % от теоретического	Молярное соотношение диан : : хлорангидрид изофталевой кислоты : хлористый бензоил	Приведенная вязкость полиэфира, в крезоле	Выход полиэфира, % от теоретического
1,0 : 1,0 : 0,0	1,00	90	1,0 : 1,0 : 0,57	0,24	—
1,0 : 1,0 : 0,12	0,42	85	1,0 : 1,0 : 0,61	0,23	62,5
1,0 : 1,0 : 0,24	0,34	—	1,0 : 1,0 : 0,73	0,20	62
1,0 : 1,0 : 0,30	0,27	76,5	1,0 : 1,0 : 1,0	0,13	40
1,0 : 1,0 : 0,49	0,25	69			

Таблица 5

Изменение приведенной вязкости и выхода полиэфира в зависимости от добавления различных количеств фенола [1]

Молярное соотношение хлорангидрид изофталевой кислоты : : диан : фенол	Приведенная вязкость полиэфира в крезоле	Выход полиэфира, % от теоретического	Молярное соотношение хлорангидрид изофталевой кислоты : : диан : фенол	Приведенная вязкость полиэфира в крезоле	Выход полиэфира, % от теоретического
1,0 : 1,0 : 0,0	1,00	90	1,0 : 1,0 : 0,5	0,38	—
1,0 : 1,0 : 0,1	0,48	86	1,0 : 1,0 : 0,6	0,30	72
1,0 : 1,0 : 0,2	0,42	82	1,0 : 1,0 : 0,8	0,25	—
1,0 : 1,0 : 0,4	0,36	79	1,0 : 1,0 : 1,0	0,18	64

[1] Количество едкого натра в реакционной смеси было взято из расчета, чтобы все гидроксильные группы превратить в фенолятные.

Такое влияние добавок монофункциональных веществ на выход и молекулярный вес полиэфира можно объяснить тем, что они, реагируя с исходным веществом или растущей полимерной цепью, закрывают реакционноспособные концевые группы исходного вещества или образующегося полиэфира, в результате чего последние теряют способность к дальнейшим реакциям. Эти реакции могут быть описаны следующими уравнениями:

$$NaOC_6H_4C(CH_3)_2C_6H_4ONa + C_6H_5COCl \rightarrow$$
$$\rightarrow C_6H_5COOC_6H_4C(CH_3)_2C_6H_4OOCC_6H_5 + NaCl \quad (6)$$
$$\ldots - OCC_6H_4COOC_6H_4C(CH_3)_2C_6H_4ONa + C_6H_5COCl \rightarrow$$
$$\rightarrow \ldots - OCC_6H_4COOC_6H_4C(CH_3)_2C_6H_4OOCC_6H_5 + NaCl \quad (7)$$
$$ClOCC_6H_4COCl + C_6H_5ONa \rightarrow C_6H_5COOC_6H_4COOC_6H_5 + NaCl \quad (8)$$
$$\ldots - OC_6H_4C(CH_3)_2C_6H_4OOCC_6H_4COCl + C_6H_5ONa \rightarrow$$
$$\rightarrow \ldots - OC_6H_4C(CH_3)_2C_6H_4COOC_6H_4COOC_6H_5 + NaCl \quad (9)$$

Выводы

1. На примере взаимодействия хлорангидрида изофталевой кислоты с *n*,*n*′-диоксидифенилпропаном (дианом) исследованы некоторые закономерности полиэтерификации, протекающей на границе раздела двух фаз, а именно, изучено влияние на выход и молекулярный вес полиэфира

таких факторов, так соотношение исходных веществ, количество едкого натра, добавок монофункциональных реакционноспособных веществ.

2. Установлено, что при проведении полиэтерификации при молярном соотношении *n,n'*-диоксидифенилпропана к едкому натру, как 1 : 2, полиэфир наибольшего молекулярного веса получается при эквимолекулярном соотношении хлорангидрида изофталевой кислоты к диану.

3. Найдено, что полиэфир наибольшего молекулярного веса (при проведении полиэтерификации при эквимолекулярном соотношении хлорангидрида изофталевой кислоты и диана) получается, когда едкий натр берется в количестве, в 1,1—1,2 раза превышающем эквимолекулярное в отношении *n,n'*-диоксидифенилпропана.

4. Введение в реакционную смесь монофункциональных веществ типа хлорангидрида кислоты или фенола вызывает уменьшение выхода и молекулярного веса полиэфира.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию 5 II 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. С. Лебедева, Высокомолек. соед., 2, 61, 1960.
2. В. В. Коршак, Химия высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, 1950, стр. 299.
3. В. В. Коршак, В. В. Голубев, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1949, 379.
4. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашов, А. Ю. Алыбина, Докл. АН СССР, 126, 1270, 1959.

HETEROCYCLIC POLYESTERS. XXVII. A STUDY OF SOME CORRELATIONS IN POLYESTERIFICATION TAKING PLACE AT THE INTERFACIAL BOUNDARY

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

Summary

A study has been made of the effect of the initial reagent ratio, sodium hydroxide content and monofunctional additions on the reduced viscosity and yield of the polyester of isophthalic acid and *p,p'*-dihydroxydiphenylpropane obtained by interfacial polycondensation.

It was found that when the reaction is carried out at 1 : 2 dihydroxydiphenylpropane — sodium hydroxide molar ratios maximum molecular weight polyester is obtained for equimolar ratios of isophthalyl chloride to dihydroxyldiphenylpropane. Maximum molecular weight polyester (provided dihydroxydiphenylpropane and isophthalyl chloride are taken in equimolar quantities) is obtained when sodium hydroxide is 1.1—1.2 times the equimolar content of dihydroxydiphenylpropane. Addition of monofunctional substances of the type of acyl chlorides or phenol to the reaction mixture lowers the yield and molecular weight of the polyester.