

## О ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИЭФИРАХ

XXVIII. ИЗУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПОЛИЭТЕРИФИКАЦИИ,  
ПРОТЕКАЮЩЕЙ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ

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

В предыдущих сообщениях [1, 2] нами были приведены некоторые данные о закономерностях реакции полиэтерификации, протекающей на границе раздела фаз на примере поликонденсации хлорангидрида изофталевой кислоты с 2,2-ди-(4-оксифенил)пропаном (дианом). Было установлено, что полиэфир с наибольшим молекулярным весом при эквимолекулярном соотношении исходных веществ получается, когда к 0,1 *M* водному щелочному раствору диана прибавляют 0,1 *M* раствор хлорангидрида изофталевой кислоты в *n*-ксилоле в течение ~ 11—12 мин., при количестве едкого натра в реакционной смеси, равном 2,1—2,2 моля на 1 моль диана, и интенсивном перемешивании реакционной массы в течение 30 мин.

Поскольку полиэтерификация, осуществляемая за счет взаимодействия хлорангидридов дикарбоновых кислот и дифенолов в двух несмешивающихся растворителях, протекает, очевидно, на поверхности их раздела, можно предполагать, что применение эмульгаторов, изменяющих величину поверхностного натяжения и способствующих образованию эмульсии, т. е. увеличивающих величину поверхности раздела, должно способствовать возрастанию молекулярного веса полиэфира. С целью выяснения влияния природы эмульгатора на выход и молекулярный вес полиэфира нами были проведены опыты с использованием различных наиболее распространенных эмульгаторов, таких как стеарат натрия, мерзольят (натриевые соли жирных сульфокислот), «новость» (сульфопроизводные высокомолекулярных жирных спиртов), ОП-20 (моно- и диалкилфениловые простые эфиры полиэтиленгликоля), трилон Б (динатриевая соль этилендиаминотетрауксусной кислоты), некаль (смесь натриевых солей моно-, ди- и три-*н*-тор.бутилнафталинсульфокислот).

Таблица 1

Влияние природы эмульгатора на приведенную вязкость и выход полиэфира  
(Концентрация эмульгатора в водном слое 1 вес. %)

Эмульгатор	Приведенная вязкость полиэфира в крезоле	Выход полиэфира, % от теоретического	Эмульгатор	Приведенная вязкость полиэфира в крезоле	Выход полиэфира, % от теоретического
Стеарат натрия	0,78	76	ОП-20	0,94	82
Мерзольят	1,54	79	Трилон-Б	0,22	50
Новость	1,06	75	Некаль	1,44	75

Как видно из табл. 1, где приведены результаты этих опытов, лучшие результаты были получены при использовании в качестве эмульгаторов

мерзольята и некаля. Так, приведенная вязкость полиэфира в крезоле, полученного при применении «некаля», составляла 1,44, а при применении «мерзольята» — 1,54, в то время как приведенная вязкость полиэфира, полученного в тех же условиях поликонденсации без эмульгатора, составляла всего лишь 1,02. Таким образом, применение в качестве эмульгирующих средств натриевых солей жирных сульфокислот (мерзольят) и жирноароматических сульфокислот (некаль) способствует получению полиэфира большего молекулярного веса. Для этих эмульгаторов нами было исследовано влияние концентрации эмульгатора на приведенную вязкость и выход полиэфира. В табл. 2 приведены результаты этих опытов. Из них видно, что оптимальной концентрацией эмульгаторов в случае применения «мерзольята» является концентрация в 1 вес. %, в случае «некаля» — 1—2 вес. %. Меньшее, чем это, как и более высокое, содержание эмульгатора, вызывает уменьшение молекулярного веса образующегося полиэфира.

Таблица 2  
Влияние концентрации эмульгатора на приведенную вязкость и выход полиэфира

Мерзольят			Некаль		
Концентрация эмульгатора в водном слое, вес. %	Приведенная вязкость полиэфира в крезоле	Выход, % от теоретического	Концентрация эмульгатора в водном слое, вес. %	Приведенная вязкость полиэфира в крезоле	Выход, % от теоретического
0,25	1,10	78	0,25	0,68	82
0,50	1,24	75	0,50	1,06	78
0,88	1,14	77	0,75	1,34	75
1,00	1,54	79	1,00	1,44	75
1,35	1,24	83	1,50	1,43	80
1,75	1,10	75	2,00	1,46	85
2,00	1,02	82	2,50	1,12	80
2,50	0,76	84	3,00	1,10	83

Все опыты (табл. 1 и 2) были проведены следующим образом: к 40 мл 0,125 М щелочного раствора диана приливали раствор 0,5 г эмульгатора в 10 мл воды при медленном перемешивании, затем при интенсивном перемешивании к нему в течение ~ 11—12 мин. приливали 50 мл 0,1 М раствора хлорангидрида изофталевой кислоты в *n*-ксилоле и перемешивали реакционную массу ~ 20 мин. По окончании реакции реакционную смесь выливали в ацетон, выпавший полиэфир отфильтровывали, промывали последовательно водой, ацетоном, серным эфиром и сушили при 60—80°.

Ранее нами было исследовано влияние на выход и приведенную вязкость полиэфира природы растворителя хлорангидрида изофталевой кислоты. Было показано, что во многих применяемых органических растворителях получались полиэфирные лишь с небольшими приведенными вязкостями. Можно было ожидать, что применение эмульгаторов будет способствовать увеличению молекулярного веса полиэфира и в том случае, когда в качестве растворителя хлорангидрида кислоты будет применяться не *n*-ксилол, а другие растворители. Это дало бы возможность расширить круг растворителей, используемых в реакции полиэтерификации, протекающей на границе раздела фаз. В табл. 3 помещены данные о приведенных вязкостях в крезоле и выходах полиэфиров, полученных при проведении межфазной полиэтерификации в присутствии некаля при применении различных соединений в качестве растворителей хлорангидрида изофталевой кислоты. Для сравнения в этой же таблице указаны приведенные вязкости в крезоле и выходы полиэфиров, полученных в отсутствие эмульгатора.

Как видно из данных табл. 3, применение эмульгатора во всех случаях способствует увеличению молекулярного веса полиэфиров приблизительно в два-три раза, по сравнению с молекулярными весами полиэфиров,

Таблица 3

Влияние природы растворителя на приведенную вязкость и выход полиэфира

Растворитель хлорангидрида изофталевой кислоты	Проведение опытов			
	в присутствии эмульгатора (некаль) <sup>1</sup>		без эмульгатора	
	приведенная вязкость поли- эфира в крезоле	выход, % от теорети- ческого	приведенная вязкость поли- эфира в крезоле	выход, % от теорети- ческого
<i>n</i> -Ксилол	1,46	80	1,02	88
Тетралин	0,64	80	0,28	86
	0,94	84	0,30	Количе- ственный То же
<i>n</i> -Гептан				
Четыреххлористый углерод	1,12	83	0,40	« «
Хлороформ	0,44	77	0,12	80
Дихлорэтан	0,72	80	0,16	—
Тетрахлорэтилен	1,02	82	—	—
Трихлорэтилен	0,96	80	—	—
Хлорбензол	0,72	80	0,20	83
Этиловый эфир	0,58	87	0,33	77

<sup>1</sup> При проведении опытов применяли 1,5%-ный раствор некаля в водном слое.

полученных в отсутствие эмульгатора. Полиэфиры с высокими приведенными вязкостями были получены при применении в качестве растворителя хлорангидрида изофталевой кислоты таких веществ, как *n*-гептан, *n*-ксилол, четыреххлористый углерод, тетрахлорэтилен, трихлорэтилен.

Из литературных данных известно, что некоторые вещества, такие, например, как сульфокислоты [3], окислы и соли металлов [4] и др. являются катализаторами равновесной полиэтерификации. В статье Коникса [5], посвященной описанию некоторых полиэфиров двухатомных фенолов и ароматических дикарбоновых кислот, есть указание, что катализаторами полиэтерификации, протекающей на границе раздела фаз, могут служить четвертичные аммониевые основания и их соли. Стремясь увеличить молекулярный вес полиэфира, получаемого межфазной полиэтерификацией, мы решили исследовать влияние на поликонденсационный процесс небольших добавок (1% от веса хлорангидрида кислоты) веществ различной химической природы. В табл. 4 приведены результаты этих опытов.

Таблица 4

Влияние природы катализатора на приведенную вязкость и выход полиэфира<sup>1</sup>

Катализатор	Приведенная вязкость полиэфира в крезоле	Выход полиэфира, % от теоретического	Катализатор	Приведенная вязкость полиэфира в крезоле	Выход полиэфира, % от теоретического
Бромистый тетраэтиламмоний	1,06	82	Пиридин	0,44	79
Бромистый тетраметиламмоний	0,86	85	<i>n</i> -Толуолсульфокислота	0,72	60
Солянокислый триэтиламин	0,68	79	Хлористый цинк	0,58	84
Триэтиламин	1,03	83	Уксуснокислый цинк	0,72	74
Диметиламин	0,86	81	Хлористый аммоний	0,48	80
Диэтиламин	0,94	82	Окись свинца	0,54	28

<sup>1</sup> Во всех опытах катализатор брали в количестве ~ 1% от веса хлорангидрида кислоты.

Как видно из табл. 4, примененные нами третичные амины и соли четвертичного аммониевого основания не вызывают заметного увеличения приведенной вязкости полиэфира (приведенная вязкость полиэфира, полученного в тех же условиях в отсутствие катализатора, составляет 1,02, выход 86—88%). Катализаторы же, обычно применяемые в равновесной поликонденсации, вызывают уменьшение молекулярного веса полиэфира.

Нами было также исследовано влияние концентрации катализатора в реакционной массе на выход и молекулярный вес полиэфира. С этой целью мы провели ряд опытов в присутствии различных количеств бромистого тетраэтиламмония, который вводили в водный слой. Как видно из табл. 5, увеличение концентрации катализатора от 0,24 до 3,0% (от веса хлорангидрида кислоты) приводит к некоторому увеличению приведенной вязкости полиэфира с 1,02 до 1,20. Дальнейшее увеличение концентрации бромистого тетраэтиламмония в реакционной смеси вызывает уменьшение приведенной вязкости полиэфира.

Проведение реакции в присутствии мерзольта и некаля (1%- и 1,5%-ный растворы эмульгатора в водной фазе соответственно) и бромистого тетраэтиламмония, взятого в количестве 3% от веса хлорангидрида кислоты, приводит к образованию олигоэфиров с приведенными вязкостями соответственно 1,16 и 1,04, т. е. одновременное присутствие в реакционной смеси указанных эмульгаторов и катализатора не приводит к повышению молекулярного веса полиэфира.

### Выводы

1. Исследовано влияние различных эмульгаторов и каталитическое действие различных веществ на процесс полиэтерификации, протекающей на границе раздела фаз.

2. Показано, что олигоэфиры с наибольшим молекулярным весом получают при применении в качестве эмульгаторов мерзольта и некаля (приведенные вязкости в крезоле 1,54 и 1,44, соответственно).

3. Найдено, что применение эмульгатора дает возможность расширить круг органических растворителей для хлорангидрида изофталевой кислоты при проведении межфазной полиэтерификации.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
14 III 1960

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. С. Лебедева, Высокомолек. соед., 2, 61, 1960.
2. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. С. Лебедева, Высокомолек. соед., 2, 997, 1960.
3. H. B a t z e r, H. L a n g, Makromol. Chem., 15, 211, 1955.
4. В. В. Коршак, В. А. Замятина, Н. И. Бекасова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 482.
5. A. S o n i x, Industr. and Engng. Chem., 51, 147, 1959.

Таблица 5

Влияние концентрации катализатора (бромистого тетраэтиламмония) на приведенную вязкость и выход полиэфира

Концентрация бромистого тетраэтиламмония <sup>1</sup>	Приведенная вязкость полиэфира в крезоле	Выход полиэфира, % от теоретического
0.24	1.02	89
0.69	1.04	90
1.17	1.06	82
1.65	1.10	91
2.19	1.16	83
3.00	1.20	89
5.80	0,78	93

<sup>1</sup> % от веса хлорангидрида изофталевой кислоты.

**HETEROCHAIN POLYESTERS. XXVIII. INVESTIGATION OF SOME  
CORRELATIONS IN INTERFACIAL POLYESTERIFICATION***V. V. Korshak, S. V. Vinogradova, A. S. Lebedeva*

## S u m m a r y

A study has been made of the effect of various emulsifiers and of the catalytic action of various substances on the intrinsic viscosity and yield of the polyester of dian and isophthalic acid, obtained by interfacial polycondensation.

It has been shown that polyesters of the highest molecular weight (intrinsic viscosity in cresol 1.44 and 1.54) are formed with nekal and with the sodium salts of fatty sulfoacids (merzolyat) as emulsifiers. The use of an emulsifier widens the number of organic solvents applicable in interfacial polycondensation to form the polyester of dian and isophthalic acid.