

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) IX

1967

№ 7

УДК 541.64:678.674

ЗАКОНОМЕРНОСТИ СИНТЕЗА ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОЛИАРИЛАТОВ БЕЗ ПРИМЕНЕНИЯ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

В. М. Савинов, Л. Б. Соколов

Известно, что высокие температуры плавления большинства полиарилатов не позволяют получать их поликонденсацией хлорангидридов с диолами в расплаве ввиду того, что реакционная масса вскоре после начала реакции затвердевает и ее не удается перевести в расплав без разложения, в результате чего поликонденсация останавливается на очень ранней стадии [1].

В связи с этим представляло интерес осуществление синтеза данных полимеров при температурах ниже температуры их плавления в отсутствие растворителя, т. е. в твердой фазе.

Стремление к синтезу высокоплавких, термостойких полимеров обуславливает все возрастающий интерес к проведению реакции поликонденсации в твердой фазе. Исследования в этой области представляют не только большой теоретический интерес — их результаты могут найти применение в практике получения поликонденсационных полимеров.

Поликонденсация в твердой фазе, по-видимому, может иметь определенное значение и при получении изделий из высокоплавких полимеров путем проведения реакции непосредственно в изделии.

В настоящее время в литературе имеется уже довольно значительное число примеров реакции поликонденсации в твердой фазе и исследований по выяснению закономерностей и особенностей данного способа осуществления реакции [2—7].

В своей работе мы ставили задачу изучить ряд основных закономерностей поликонденсации в твердой фазе на примере реакции получения полиарилатов из хлорангидрида дикарбоновой кислоты и диола с целью выяснения возможности получения данных полимеров в виде высокомолекулярных продуктов.

Использование хлорангидридов в реакции поликонденсации в настоящее время очень распространено, однако проведение поликонденсации с их участием в твердой фазе не описано. В связи с этим мы и сочли целесообразным сообщить некоторые из ранее (1960—1961 гг.) полученных нами результатов.

Результаты и их обсуждение

Изучение закономерностей поликонденсации в твердой фазе проводилось нами на низкомолекулярных продуктах поликонденсации хлорангидрида терефталевой кислоты с 2,2-ди-(4-оксифенил)пропаном (дианом), которые могут быть получены как сплавлением указанных компонентов, так и реакцией в растворе при повышенной температуре.

Таким образом, в нашем случае поликонденсация в твердой фазе являлась как бы второй стадией общего процесса получения высокомолеку-

лярного полиэфира. С целью сохранения эквимолекулярности исходных компонентов наиболее приемлемым для получения низкомолекулярных исходных полиэфиров можно считать второй способ, который и использовался нами (растворитель — хлорбензол, температура реакции — температура кипения хлорбензола).

Необходимый для синтеза хлорангидрид терефталевой кислоты получали из кислоты и хлористого тионила и очищали перекристаллизацией из *n*-октана; т. пл. получаемого продукта $80\text{--}81^\circ$.

Диан с т. пл. $155\text{--}156^\circ$ был получен многократной перекристаллизацией технического продукта из 50%-ной уксусной кислоты.

После отгонки растворителя продукт реакции сушили в вакууме и использовали для дальнейшей поликонденсации. Интервал температур дальнейшей поликонденсации выбирали, исходя из результатов термомеханического исследования низкомолекулярных полиэфиров (он был всегда ниже температуры их размягчения).

Как правило, для дальнейшей поликонденсации мы использовали полиэфиры с $[\eta] = 0,18\text{--}0,22$ (тетрахлорэтан — фенол при 20°), для которых, исходя из термомеханических данных (рис. 1), температуры размягчения лежат выше 300° . В связи с этим влияние температуры поликонденсации на молекулярный вес полимера рассматривалось нами до 300° . Полученные результаты приведены в таблице, из которой видно, что повышение температуры ведет к непрерывному возрастанию вязкости.

Рис. 1. Термомеханические кривые низкомолекулярных полиэфиров различной вязкости (нагрузка $3,4 \text{ кГ/см}^2$)

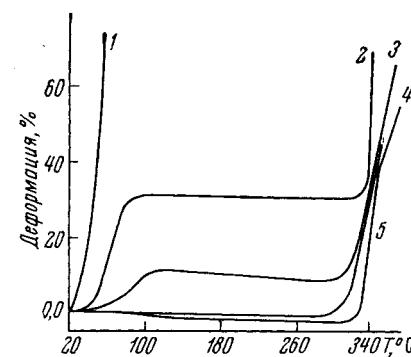
$1 - [\eta] = 0,04$; $2 - [\eta] = 0,06$; $3 - [\eta] = 0,12$; $4 - [\eta] = 0,17$; $5 - [\eta] = 0,22$

ходя из термомеханических данных (рис. 1), температуры размягчения лежат выше 300° . В связи с этим влияние температуры поликонденсации на молекулярный вес полимера рассматривалось нами до 300° . Полученные результаты приведены в таблице, из которой видно, что повышение температуры ведет к непрерывному возрастанию вязкости.

Из таблицы также видно, что применение вакуума не дает преимуществ по сравнению с проведением реакции в атмосфере азота. Это обусловлено тем, что удаление выделяющегося хлористого водорода из сферы реакции не является необходимым условием увеличения степени завершенности реакции ввиду ее необратимости. Поэтому поликонденсация в твердой фазе в нашем случае, по-видимому, может быть проведена в любой инертной атмосфере. Применение вакуума в большинстве случаев в дальнейшем было обусловлено лишь удобствами работы.

Принимая во внимание то, что выбранная нами продолжительность реакции (3 часа для случая, приведенного в таблице) не является временем полного завершения реакции (рис. 2, a), можно считать, что поликонденсация в твердой фазе может дать достаточно высокомолекулярные полиэфиры, пригодные для использования, причем как температура реакции, так и ее продолжительность вполне приемлемы для практического осуществления этого процесса.

Рассматривая влияние температуры на величину молекулярного веса, следует обратить внимание на то, что по имеющимся данным [8] рассмат-



Зависимость вязкости полиэфира от температуры реакции

(продолжительность реакции 180 мин.)

Температура реакции, $^\circ\text{C}$	[η] при 20°	
	в азоте	в вакууме
Исходный полиэфир	0,22	0,20
200	0,37	0,34
220	0,38	0,35
250	0,41	0,44
280	0,65	0,64
290	0,76	0,76
300	Растворим не полно- стью	0,84

рируемая реакция (хлорангидрид терефталевой кислоты — диан) при осуществлении ее в растворе идет в нужном направлении при температурах не выше 220°.

Понижение молекулярного веса, наблюдаемое при повышении температуры выше 220°, связывают с деструктивными процессами. Однако из полученных нами данных следует, что при проведении реакции в твердой фазе данных ограничений в температуре синтеза не наблюдается.

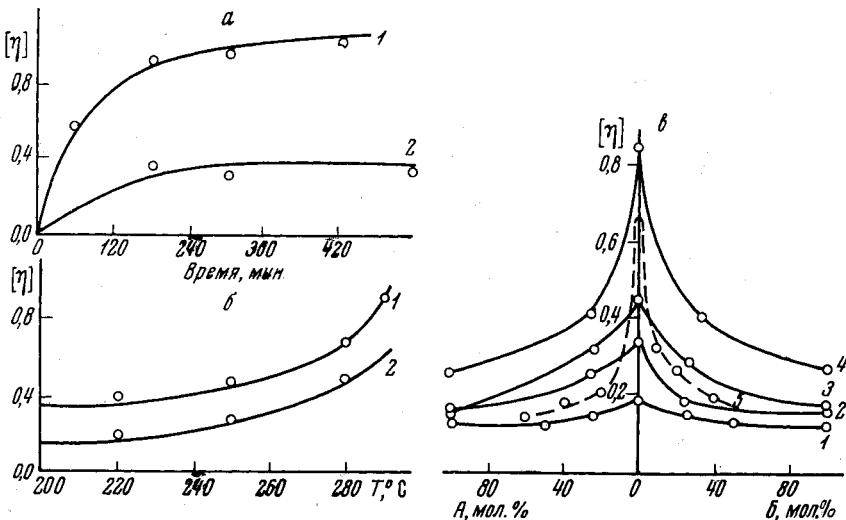


Рис. 2. Зависимость вязкости полиэфира:

a — от продолжительности реакции: 1 — в вакууме при 290°, 2 — в токе азота при 200°; *b* — от температуры реакции (продолжительность реакции 3 часа) для полиэфира с концевыми группами: 1 — COCl, 2 — COOH; *c* — от соотношения компонентов (продолжительность реакции 3 часа): 1 — полиэфиры, получены в кипящем хлорбензоле (исходные низкомолекулярные полиэфиры); 2—4 — полиэфиры, получены из соответствующих низкомолекулярных полиэфиров при 200, 250, 300° соответственно; 5 — литературные данные [8] для полиэфира, полученного в высококипящем растворителе.

А — Избыток хлорангидрида, Б — избыток диана

По крайней мере до 300° имеет место непрерывное повышение вязкости образующегося полимера. Повышение вязкости в нашем случае, по всей вероятности, обусловлено, в основном, реакцией линейной поликонденсации, т. е. реакцией групп OH с группами COCl. Можно полагать, что уменьшение доли деструктивных процессов в нашем случае связано с меньшей подвижностью полимерных цепей полиарилата в твердой фазе по сравнению с подвижностью в растворе.

Однако, по-видимому, при достаточно высоких температурах, (290—300°) кроме линейной поликонденсации, нельзя не учитывать и другие процессы, могущие вызвать увеличение вязкости, такие как разветвление и структурирование, о чем свидетельствует хотя бы неполнная растворимость некоторых из получаемых при этом продуктов.

Причиной разветвлений, спивок и т. д. могут быть как реакции первичных продуктов (например, ацилирование хлорангидридом в ядро), так и реакции продуктов деструкции.

Реакция линейной поликонденсации должна характеризоваться уменьшением количества обеих функциональных групп с увеличением молекулярного веса образующегося полимера. Однако трудности определения концевых групп в данном случае не позволили нам воспользоваться их количественным определением для доказательства преимущественного течения реакции линейной поликонденсации.

В связи с этим нами было рассмотрено изменение содержания хлора совместно с изменением вязкости, а также влияние замены хлорангидри-

ных концевых групп в низкомолекулярных полиэфирах карбоксильными на скорость увеличения вязкости в процессе поликонденсации.

Определение содержания хлора в полимере не может количественно характеризовать содержание концевых групп COCl как ввиду значительных погрешностей при определении малых количеств последнего, так и потому, что полимер может содержать хлор в виде хлористого водорода, выделяющегося во время реакции, по каким-либо образом удерживающееся в массе полимера.

Тем не менее, уменьшение содержания хлора при одновременном увеличении вязкости полиэфира в какой-то мере может указывать на преимущественное течение реакций с участием групп COCl , из которых наиболее вероятной является реакция с гидроксильными группами (линейная поликонденсация).

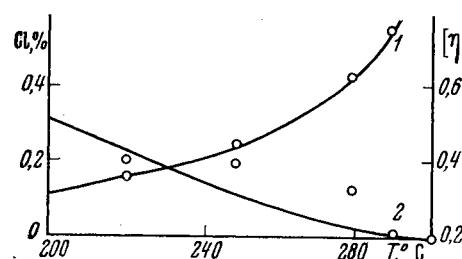


Рис. 3. Изменение вязкости (1) и содержания хлора (2) в продуктах реакции с температурой (продолжительность реакции 3 часа)

наблюдаем примерно одинаковую скорость увеличения вязкости с температурой. Из полученных данных так же можно сделать вывод о том, что химическая реакция, по всей вероятности, не является лимитирующей стадией при проведении поликонденсации в твердой фазе.

Однако использование высокореакционноспособных хлорангидридов (вместо кислот или их эфиров) дает определенные преимущества как при получении исходных низкомолекулярных полиэфиров, так и при их дальнейшей поликонденсации, вследствие необратимости реакции.

Благодаря этому нами сравнительно легко были получены полиэфиры с $[\eta]$ до 1,0. Осуществление равновесной полиэтерификации (кислота [эфир] — диол) в твердой фазе дает чаще всего менее удовлетворительные результаты. Так, в работе [4], посвященной синтезу полиэтилентерефталата в твердой фазе, были получены образцы полиэфира с $\eta_{\text{нд}}$ 0,5%—ного раствора лишь порядка 0,1 (0,06—0,11).

Представляло большой интерес изучить влияние соотношения компонентов (диана и хлорангидрида) на величину молекулярного веса (вязкости) при получении полиэфира в твердой фазе. Полученные результаты могут дать некоторые сведения о протекании побочных реакций в этом случае. Из приведенных на рис. 2, в результатов видно, например, что при достаточно высоких температурах (300°) наблюдается заметное повышение вязкости полиэфиров, получаемых при значительном избытке одного из компонентов.

Данное повышение вязкости вряд ли можно целиком отнести за счет реакции линейной поликонденсации. Таким образом, при получении высокомолекулярных полиэфиров из продуктов с малой степенью поликонденсации при температурах ниже их температуры размягчения, протекает их линейная поликонденсация, в определенной мере осложненная побочными процессами.

Эти процессы в рассматриваемом нами случае заметно проявляются лишь при температурах порядка 300° , что и позволяет получать растворимые, высокомолекулярные продукты при температурах несколько ниже ее.

Авторы благодарят Г. А. Кузнецова и Л. Н. Фоменко за проведение термомеханических измерений.

Выходы

1. Показано, что низкомолекулярные продукты взаимодействия хлорангидрида терефталевой кислоты с 2,2-ди-(4-оксифенил)пропаном при прогреве их ниже температуры плавления образуют растворимые высокомолекулярные полиэфиры.

2. Изучено влияние температуры, продолжительности реакции, вакуума и характера концевых групп на молекулярный вес (вязкость) получающегося полимера.

3. Показано, что при высоких температурах линейная поликонденсация осложняется рядом побочных процессов.

Владимирский научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
29 VII 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Успехи химии, 30, 421, 1961.
2. Г. Кларе, Химия и технология полиамидных волокон, Гизлегпром, 1956, стр. 90.
3. H. Ludewig, Пат. ГДР 9346, 1955; Chem. Abstrs, 52, 5883, 1958.
4. А. И. Корецкая, Г. И. Кудрявцев, А. А. Конкин, Высокомолек. соед., 6, 434, 1964.
5. А. И. Корецкая, Г. И. Кудрявцев, А. А. Конкин, Высокомолек. соед., 7, 980, 1965.
6. Е. А. Баграмянц, А. К. Бонецкая, Н. С. Ениколопян, С. М. Скуратов, Сб. Гетероцепные высокомолекулярные соединения, изд-во «Наука», 1964, стр. 160.
7. А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцева, Докл. АН СССР, 127, 1221, 1959.
8. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, П. М. Валецкий, Ю. В. Миронов, Высокомолек. соед., 3, 66, 1961.

SYNTHESES OF HIGH MOLECULAR POLYARYLATES WITHOUT SOLVENTS

V. M. Savinov, L. B. Sokolov

Summary

The two stage reaction of preparation of high molecular polyesters from chloride of terephthalic acid and diane has been considered. The first stage is formation of lowmolecular polyester in melt or in solution. The second stage is following polycondensation of the polyester in solid phase. The effect of temperature, time of the reaction, nature of the end groups on the polymer molecular weight has been studied.