

УДК 541.64:678.674

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ
НА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНУЮ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЮ*В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Васнев*

В основе низкотемпературной полиэтерификации в растворе лежит реакция ацилирования хлорангидридами карбоновых кислот фенолов и спиртов, осуществляется в присутствии органических оснований, таких как триэтиламин, пиридин и др. Ранее мы сообщали о результатах исследования некоторых закономерностей низкотемпературной поликонденсации хлорангидрида терефталевой кислоты и фенолфталеина (полиарилат Ф-2) в дихлорэтане в присутствии триэтиламина [1]. Целью данной работы является выяснение влияния природы растворителя, используемого в качестве среды в низкотемпературной поликонденсации, на процесс образования полиарилата Ф-2.

Экспериментальная часть

Хлорангидрид терефталевой кислоты очищали фракционной перегонкой в вакууме. Фенолфталеин квалификации «индикаторный» сушили при 120° в течение 2 час.

Триэтиламин квалификации «чистый» очищали двумя способами. По первому способу триэтиламин после длительного выдерживания над натрием кипятили с ним несколько часов, а затем перегоняли в токе аргона в приемник с натрием. По второму способу, к 50 мл перегнанного триэтиламина добавляли 2 мл хлористого бензоила. Полученную смесь кипятили 2 часа, затем охлаждали до комнатной температуры, отфильтровывали выпавший осадок, а триэтиламин перегоняли над натрием, отбирая фракцию, с т. кип. 89,5°.

Дихлорэтан промывали водной щелочью, затем дважды водой и сушили P_2O_5 в течение 20 час. Далее дихлорэтан 3 часа кипятили с новой порцией P_2O_5 и перегоняли, отбирая фракцию с т. кип. 83°. Количество воды в дихлорэтане, определенное по Фишеру, составляло 0,01%.

Ацетон дважды перегоняли над P_2O_5 , отбирая фракцию с т. кип. 56,5°. 1,2,4-трихлорбензол очищали фракционной перегонкой в вакууме.

Бензол и гексан после выдерживания с натрием, кипятили и перегоняли над натрием.

Чистоту всех растворителей контролировали методом газожидкостной хроматографии, анализируя на хроматографах «Хром-2»; адсорбенты: ализен L на хромосорбе W и GCHF — 18/2T (полиэтиленгликоль или высоковакуумная силиконовая смазка на хромосорбе W). Константы используемых растворителей соответствовали литературным данным.

Полиарилаты получали по ранее описанным методам А и Б в присутствии триэтиламина [1].

В случае метода А хлорангидрид терефталевой кислоты добавляли к раствору фенолфталеина и триэтиламина.

При синтезе полиарилата по методу «Б» триэтиламин вводили в раствор хлорангидрида терефталевой кислоты и фенолфталеина.

При синтезе полиарилата в 1,2,4-трихлорбензоле, бензоле и гексане по окончании поликонденсации нерастворимую часть отфильтровывали и отмывали от солянокислого триэтиламина, исходных соединений и растворителя водой и ацетоном. Полимер, оставшийся в фильтрате, осаждали серным эфиром, отфильтровывали и отмывали от примесей водой и спиртом.

При синтезе полиарилатов в ацетоне выпавший полимер отфильтровывали, промывали от примесей ацетоном, затем многократно холодной дистиллированной водой до отрицательной пробы Бельштейна на галоид и снова ацетоном.

Поликонденсацию с удалением ацетона из сферы реакции проводили в колбе с пористым дном и термостатируемой рубашкой. Добавки исходных реагентов вводили в реакционную массу в следующей последовательности: фенолфталеин, хлорангидрид терефталевой кислоты и триэтиламины.

Количество добавляемых соединений составляло 10% от первоначального количества исходных реагентов. Для сохранения суммарной концентрации исходных реагентов неизменной в реакционную смесь также вводили соответствующее количество ацетона. Полиарилаты, получаемые в дихлорэтане, хлороформе, нитробензоле и диметилформамиде, осаждали ацетоном и отмывали от примесей водой и ацетоном.

О величине молекулярного веса полиарилата судили по приведенной вязкости 0,5%-ных растворов в тетрахлорэтане при 25°. В ряде случаев в качестве растворителя использовали смесь тетрахлорэтана с фенолом (3 : 1 по весу).

Обсуждение результатов

Вопрос о влиянии природы растворителя на процесс образования полимера низкотемпературной поликонденсацией довольно сложен. В данном процессе могут оказывать влияние не только полярность растворителя, его способность растворять исходные соединения и получающийся полимер, но и возможность растворителя реагировать с участвующими в полимерификации веществами, катализировать те или иные процессы.

Как видно из результатов, приведенных в табл. 1, величину молекулярного веса и выход образующегося полиарилата трудно коррелировать с полярностью растворителей.

Так, например, молекулярный вес полиарилата, полученного в хлороформе, заметно ниже молекулярного веса полиарилата, синтезированного в дихлорэтане, хотя разница в полярности и в растворяющей способности у этих растворителей невелика. Причина этого заключается, по-видимому, в том, что хлороформ хорошо реагирует с третичными аминами, давая четвертичные аммониевые соли. Так, образование четвертичной аммониевой соли происходит сразу же при взаимодействии триметиламина с хло-

Таблица 1

Влияние природы растворителя на процесс низкотемпературной поликонденсации хлорангидрида терефталевой кислоты и фенолфталеина в присутствии триэтиламина

Растворитель	Дизелектрическая постоянная растворителя	Растворимость 0,2 молей вещества в литре при 50°			Полиарилат **	
		фенолфталеин *	хлорангидрид терефталевой кислоты	полиарилат	выход, %	η _{прив} в тетрахлорэтане, д.л./г
Диметилформамид	37,6	Растворим	Растворим	Растворим	32	0,22
Нитробензол	34,8	Растворим почти нацело	То же	То же	86	0,86
Ацетон	20,7	Растворим	» »	Не растворим	95	0,76
Дихлорэтан	10,2	Плохо растворим	» »	Растворим	95	0,86
Хлороформ 1,2,4-трихлорбензол	4,7 3,9	То же » »	» »	То же Частично растворим	73 30	0,38 1,02
Бензол	2,3	Не растворим	» »	То же Не растворим	37 2	0,72 0,20
Гексан	1,9	То же	Плохо растворим	Не растворим		

* После добавления триэтиламина к раствору растворимость фенолфталеина возрастает в дихлорэтане с 3% до 38%, а в трихлорбензоле с 9% до 15%.

** Средние результаты нескольких опытов по методу А, проводимых при 50° в течение 90 мин. с триэтиламином, очищенным перегонкой над натрием.

роформом [2]. Связывая триэтиламин, хлороформ нарушает его эквивалентность по отношению к исходным конденсируемым соединениям, что и снижает молекулярный вес полимера.

Аналогичное явление, по-видимому, происходит и при использовании диметилформамида, способного участвовать в побочных реакциях в условиях низкотемпературной поликонденсации. Об этом, в частности, свидетельствуют невысокий молекулярный вес и небольшой выход полиарилата.

Отмеченное обстоятельство согласуется с известной способностью амидных растворителей вызывать деструкцию полиарилатов [3]. Нами было также найдено, что у полиарилата Ф-2 после расгворения в диметилформамиде (концентрация 0,2 моль/л, содержание влаги в растворителе 0,1%) при 50° через 2 часа приведенная вязкость уменьшилась с 1,63 до 1,19 дл/г.

Таким образом, одним из основных требований, предъявляемых к растворителю, используемому в низкотемпературной поликонденсации, является его химическая инертность. Успешное протекание процесса, по-видимому, также предполагает и то, что растворитель должен растворять хотя бы одно из конденсируемых соединений. Так, при проведении полимерификации в гексане, в котором нерастворимы полимер и мономеры, получено лишь незначительное количество низкомолекулярного полиарилата.

Следует отметить, что при проведении низкотемпературной поликонденсации в растворе без перемешивания выход и молекулярные веса полимеров меньше, чем у полиарилатов, полученных при перемешивании реакционной массы (табл. 2).

Таблица 2

Влияние перемешивания реакционной смеси на результаты низкотемпературной поликонденсации в растворе (метод А)

Растворитель	Полиарилат *			
	при перемешивании реакционной массы (200 об./мин.)		без перемешивания реакционной массы	
	выход, %	η _{прив} в тетрахлор- этане, дл/г	выход, %	η _{прив} в тетрахлор- этане, дл/г
Нитробензол	86	0,86	59	0,71
Ацетон	95	0,76	75	0,63
Дихлорэтан	95	0,86	66	0,46
1,2,4-трихлорбензол	30	1,02	6	0,72

* См. сноску ** в табл. 1.

Причина данного явления вероятно заключается в том, что отсутствие перемешивания замедляет процесс перехода хлорангидрида терефталевой кислоты и фенолфталеина в раствор, которые вводили в реакционную смесь в твердом виде.

Различная способность среды растворять исходные соединения и образующийся полиарилат приводит к различным результатам, что хорошо видно на примере таких растворителей, как дихлорэтан и 1,2,4-трихлорбензол. В дихлорэтане, хорошо растворяющем исследуемый полиарилат, хлорангидрид терефталевой кислоты, а в присутствии триэтиламина и фенолфталеина, образование полимера при 50° заканчивается за несколько минут [1]. В 1,2,4-трихлорбензоле, в котором растворимы лишь низкомолекулярные продукты поликонденсации и плохо растворим фенолфталеин, наблюдается постепенное увеличение во времени количества образующегося полиарилата, нерастворимого в исходном растворителе (рис. 1). Невысо-

кая скорость образования полиарилата в трихлорбензоле по сравнению с дихлорэтаном связана вероятней всего с низкой концентрацией фенолфталеина в реакционной смеси, которая в 1,2,4-трихлорбензоле в 2,5 раза меньше, чем в дихлорэтане (через 1 час после начала поликонденсации в 1,2,4-трихлорбензоле 19% фенолфталеина еще не переходит в раствор). Из полученных результатов (рис. 1) также следует, что молекулярный вес

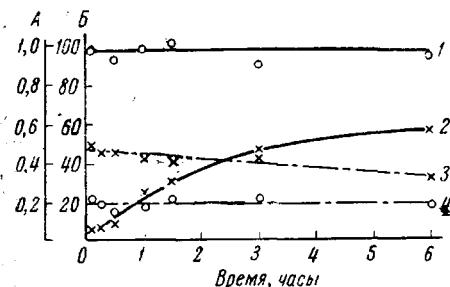


Рис. 1

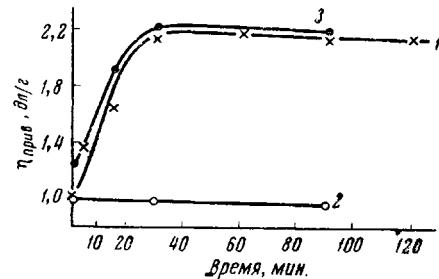


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости (1, 4) и выхода (2, 3) полиарилата Ф-2 от продолжительности поликонденсации при 50° в 1,2,4-трихлорбензоле (метод А): 1, 2 — часть полиарилата, не растворимая в исходном растворителе; 3, 4 — полиарилат, растворимый в 1,2,4-трихлорбензоле. А — прив., дL/g; В — выход, %

1 — синтез полимера по методу А, 2 — то же с удалением ацетона после первой минуты поликонденсации; 3 — синтез полимера по методу А с удалением ацетона после первой минуты поликонденсации промывкой полиарилата и введением чистого ацетона

полиарилата, выпавшего из 1,2,4-трихлорбензола, не увеличивается при дальнейшем продолжении поликонденсации.

Иначе протекает поликонденсация в ацетоне, не растворяющем образующийся полиарилат: выход полиарилата (по мере образования полимер выпадает в осадок) после первой минуты поликонденсации составляет уже 95%. Вместе с тем, наблюдается значительное увеличение молекулярного веса полиарилата при дальнейшем увеличении продолжительности реакции (рис. 2, кривая 1). Можно было бы предположить, что этот рост молекулярного веса полиарилата происходит вследствие наличия в растворе непрореагировавших исходных соединений и олигомеров, которые реагируют с полимером, выпавшим из ацетона. Однако было найдено, что молекулярный вес полиарилата продолжает расти практически в той же степени, если после первой минуты проведения поликонденсации выпавший полиарилат отделить, промыть от исходных соединений ацетоном и добавить к нему новую порцию чистого ацетона (рис. 2, кривая 3). Контрольным опытом было показано, что не вступившие в реакцию исходные соединения при такой обработке полиарилата ацетоном удаляются полностью.

Полученный результат свидетельствует о том, что при синтезе полиарилата в ацетоне рост молекулярного веса полимера может происходить за счет взаимодействия концевых групп полимерных цепей.

По-видимому, дальнейшему успешному протеканию поликонденсации способствует высокая полярность ацетона и обусловленная этим его высокая сольватирующая способность, что, вероятно, облегчает взаимодействие концевых групп полимерных цепей.

Нами получены данные, которые подтверждают возможность роста молекулярного веса полимера за счет такой реакции. Полиарилат Ф-2, отмытый от примесей и высушенный ($\eta_{\text{прив.}} 0,80 \text{ дL/g}$), обрабатывали при 40° в ацетоне хлорангидридом терефталевой кислоты с триэтиламином, а также

отдельно хлорангидридом и триэтиламином, взятыми в количествах, составляющих 10 мол. % от количества полимера.

Обработка полиарилата хлорангидридом терефталевой кислоты с триэтиламином в ацетоне привела к увеличению приведенной вязкости полимера до 1,57 дЛ/г. Это дает основание полагать, что в данном случае происходит взаимодействие концевых фенольных OH-групп полимерных цепей

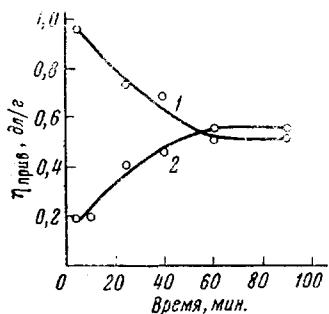


Рис. 3

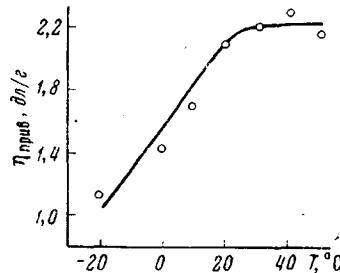


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость приведенной вязкости полиарилата Ф-2, полученного в дихлорэтане при -20° (0,2 моль/л, метод А) от продолжительности поликонденсации. Полиарилат осажден в ацетон при комнатной температуре (1) и при -20° (2)

Рис. 4. Зависимость приведенной вязкости полиарилата Ф-2 от температуры поликонденсации (метод А). Концентрация исходных реагентов 0,2 моль/л, продолжительность реакции 90 мин.

с хлорангидридом терефталевой кислоты и последующая реакция оставшихся фенольных групп с хлорангидридными группами, появившимися на концах полимерных цепей.

Интересно отметить, что обработка полиарилата Ф-2 в ацетоне одним триэтиламином приводит к деструкции полимера ($\eta_{\text{прив}} 0,57$ дЛ/г), вызываемой, по-видимому, реакциями гидролиза за счет влаги, содержащейся в растворителе, полиарилате и триэтиламине. Изменения $\eta_{\text{прив}}$ полиарилата при обработке хлорангидридом почти не происходит ($\eta_{\text{прив}} 0,84$ дЛ/г).

В условиях низкотемпературной поликонденсации в сильнополярной среде, не растворяющей полиарилат, рост молекулярного веса полимера в присутствии третичного амина может происходить также и за счет взаимодействия концевых групп полимерных цепей с исходными соединениями.

В частности, нами найдено, что при введении добавок смеси всех исходных реагентов к суспензии полиарилата в ацетоне происходит заметное увеличение молекулярного веса полимера.

Так, при периодическом добавлении по 10 мол. % исходных веществ к суспензии полиарилата в ацетоне при 40° его приведенная вязкость изменяется следующим образом:

Продолжительность поликонденсации, часы *	1	2	3	4
Приведенная вязкость полиарилата, дЛ/г	2,28	3,56	3,84	4,24

Следует подчеркнуть, что в отсутствие добавок исходных реагентов рост молекулярного веса полиарилата, получаемого в ацетоне, прекращается уже через полчаса от начала поликонденсации (рис. 2, кривая 1).

Полученные результаты дают возможность объяснить причину наблюдавшегося роста молекулярного веса полиарилата, синтезируемого в ди-

* Добавки исходных реагентов вводили через 1, 2 и 3 часа после начала поликонденсации.

хлорэтане при -20° , происходящего при осаждении полимера ацетоном при комнатной температуре.

В данном случае (рис. 3) рост молекулярного веса обеспечивается за счет дальнейшего взаимодействия концевых групп полимерных цепей выпавшего полиарилата, олигомеров и исходных реагентов друг с другом, происходящего при значительно более высокой температуре, чем температура синтеза полиарилата, что способствует протеканию указанных реакций. Поэтому осаждение полиарилата в ацетон при комнатной температуре и приводит к получению полимера с более высоким молекулярным весом, чем в случае выделения полиарилата осаждением из реакционной смеси в ацетон при -20° .

Нисходящий характер кривой 1 рис. 3, по-видимому, вызван протеканием побочных реакций во время синтеза полимера в дихлорэтане при -20° , скорость которых, вероятно, сравнима со скоростью основной реакции; это в конечном счете приводит к невысокому молекулярному весу полиарилата.

Использование при синтезе полиарилата в качестве среды органического растворителя, не растворяющего полимер, имеет ряд технологических преимуществ: во-первых, значительно облегчается и ускоряется процесс выделения полимера после реакции; во-вторых, полимер имеет высокий молекулярный вес, сравнимый с молекулярным весом полиарилата, получаемого в растворе.

Учитывая это, нами были предприняты поиски оптимальной температуры поликонденсации и концентрации исходных реагентов на примере синтеза полиарилата Ф-2 в ацетоне, т. е. в органическом соединении, не растворяющем образующийся полимер.

Исследовали две последовательности введения исходных реагентов в сферу реакции: добавление хлорангидрида терефталевой кислоты к ацетоновому раствору фенолфталеина и триэтиламина (метод А) и добавление

триэтиламина к ацетоновому раствору исходных соединений (метод Б).

Оказалось, что способ введения исходных реагентов в сферу реакции практически не оказывает влияния на характер зависимости приведенной вязкости полиарилата от температуры поликонденсации (рис. 4).

Четко выраженная оптимальная температура реакции отсутствует, а имеется интервал температур ($20-50^{\circ}$), при которых получаются полиарилаты примерно одного и того же молекулярного веса. Следует отметить, что независимо от температуры поликонденсации образование полиарилата происходит с количественным выходом, на который не влияет и концентрация исходных реагентов. Величина молекулярного веса образующегося полиарилата

Рис. 5. Зависимость приведенной вязкости полиарилата Ф-2 от концентрации (c) исходных реагентов при 40° . Продолжительность реакции 90 мин. 1 — метод А, 2 — метод Б

оказалась значительно выше, чем в ацетоне. При оптимальных концентрациях исходных реагентов зависят от последовательности введения веществ в сферу реакции (рис. 5). При оптимальных концентрациях исходных соединений, независимо от последовательности введения их в реакционную смесь, образуются полиарилаты с практически одинаковыми приведенными вязкостями. В заключение необходимо подчеркнуть, что синтез полиарилатов в присутствии третичных аминов в органическом соединении, не растворяющем образующий полимер, представляет собой процесс, который является как бы промежуточным между поликонденсацией в растворе и межфазной поликонденсацией. Дальнейшие исследования этого метода позволят выявить его специфические черты и оценить практическое значение.

Выходы

1. Исследовано влияние природы растворителя на процесс низкотемпературной полиэтерификации, проводимой в присутствии триэтиламина.
2. Найдено, что при взаимодействии хлорангидрида терефталевой кислоты и фенолфталеина в сильнополярном органическом соединении (ацетоне), не растворяющем полимер, увеличение молекулярного веса полиарилата, выпавшего из раствора, может происходить за счет взаимодействия концевых групп полимерных цепей.
3. Показано, что полимер, выпадающий из сильнополярного растворителя, сохраняет способность к поликонденсации с новой порцией исходных реагентов.
4. Найдены оптимальные температура поликонденсации хлорангидрида терефталевой кислоты и фенолфталеина в ацетоне и концентрации исходных реагентов.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
5 VII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Виноградова, В. А. Васнеев, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., Б9, 522, 1967.
2. R. Foster, Chem. and Industr., 1959, 1942.
3. P. W. Morgan, J. Polymer Sci., A2, 437, 1964.

EFFECT OF SOLVENT AT LOW TEMPERATURE POLYCONDENSATION

V. V. Korshak, S. V. Vinogradova, V. A. Vasnev

Summary

Chemical inertness of solvent under polycondensation conditions is of considerable importance at synthesis of polyesters in presence of tertiary amines. Growth of molecular weight of the polymer obtained in highly polar organic medium continues even after polymer precipitation from solution.
