

УДК 541.64:678.674

СИНТЕЗ ПОЛИАРИЛАТОВ В ГЕТЕРОГЕННЫХ УСЛОВИЯХ

*B. B. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Васнев,
T. I. Митайшвили*

В предыдущем сообщении мы указывали на возможность получения высокомолекулярных полиарилатов в присутствии третичных аминов в среде, не растворяющей образующийся полимер [1]. Целью данной работы является дальнейшее изучение указанного процесса.

Экспериментальная часть

Исходные конденсирующиеся соединения очищали по ранее описанным методикам [2]. Триэтиламин (ТЭА) очищали обработкой его хлористым бензоилом [1]. В качестве реакционной среды были использованы следующие растворители: ацетон, метилэтилкетон, метил-*n*-амилкетон, димизопропилкетон, ацетонитрил, бензол, *n*-гептан и диэтиловый эфир. Органические растворители очищали по описанным в литературе методикам [3]. Чистоту ТЭА и растворителей контролировали методами газожидкостной хроматографии и рефрактометрии. Содержание влаги, определенное по Фишеру, составило в бензole 0,03%, диэтиловом эфире 0,19% и в гептане 0,01%. Поликонденсацию осуществляли добавлением хлорангидрида терефталевой кислоты (ХАТК) к раствору фенолфталеина (ФФ) и ТЭА в соответствующем растворителе. Концентрация конденсирующихся соединений составляла 0,2 моль/л. Исходные соединения брали в эквивалентном количестве. Температуры, при которых проводили поликонденсацию, указаны в тексте. Методика синтеза полиарилата с заменой органической среды по ходу поликонденсации описана ранее [1]. О величине молекулярного веса полимера судили по приведенной вязкости 0,5%-ного раствора полиарилата в тетрахлорэтане при 25°.

Результаты и их обсуждение

Известно, что проведение поликонденсации в органической среде, не растворяющей образующийся полимер, не должно приводить к получению полимера высокого молекулярного веса [4]. Однако нами найдено, что при синтезе полиарилатов из хлорангидридов дикарбоновых кислот и бисфенолов в присутствии третичных аминов отсутствие у полимера растворимости в реакционной среде не является препятствием для образования высокомолекулярного полиарилата. В этом случае исходные соединения растворяют в органической среде, не растворяющей полимер, а образующийся полиарилат выпадает из раствора с количественным выходом в первую же минуту после смешения исходных реагентов. Это обстоятельство не мешает дальнейшему росту молекулярного веса полимера. Можно полагать, что на такое протекание поликонденсации будут оказывать влияние полярность и растворяющая способность органической среды. Выявление влияния каждого из этих факторов весьма затруднительно, поскольку в поликонденсационном процессе они действуют, а следовательно, и проявляются, суммарно. Для более определенного выявления влияния отдель-

ных свойств органической среды на процесс поликонденсации мы сочли целесообразным рассмотреть зависимость величины молекулярного веса полиарилата от какого-либо одного параметра среды, т. е. в тех условиях, когда остальные характеристики реакционной среды приблизительно одинаковы. Так, например, можно сгруппировать использованные нами реакционные среды по их способности полностью растворять исходные соединения. В этом случае и при условии, что диэлектрические постоянные органических сред близки друг другу ($\epsilon = 15-21$), наблюдается прямопропорциональная зависимость величины молекулярного веса полиарилата от его способности набухать в реакционной среде (таблица, рис. 1).

Следует отметить, что отсутствие полной растворимости исходных соединений в реакционной среде является весьма существенным препятствием для получения полимера с большим молекулярным весом. Это обстоятельство хорошо иллюстрирует сравнение результатов поликонденсации, проводимых в дихлорпропилене, метил-*n*-амилкетоне и смеси ацетона с бензолом, имеющих близкие диэлектрические постоянные и способность вызывать набухаемость полиарилата (таблица, рис. 2).

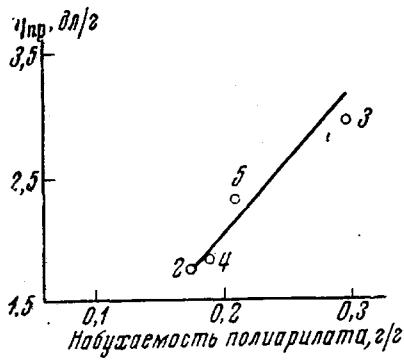


Рис. 1. Влияние способности полиарилата к набуханию на величину приведенной вязкости полимера при проведении поликонденсации в полярных средах ($\epsilon = 15-21$). Приведенные на рисунке номера соответствуют номеру растворителя в таблице

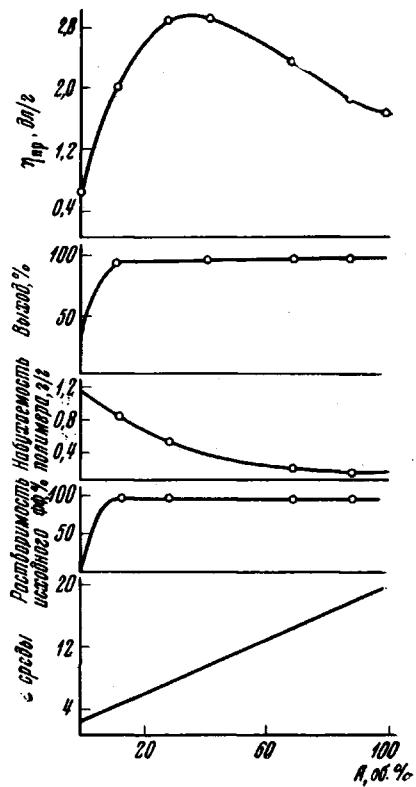


Рис. 2. Зависимость величины приведенной вязкости и выхода полиарилата от свойств органической среды, не растворяющей полимер, при получении полимера в смеси ацетона с бензолом при 40°.

А — содержание ацетона в смеси с бензолом

В первых двух соединениях исходный ФФ растворим лишь на 2/3, что приводит к получению полимера хотя и с количественным выходом, но с невысоким молекулярным весом ($\eta_{\text{пр}} \sim 0,4 \text{ дL/g}$). Синтез полиарилата в смеси ацетона с бензолом, полностью растворяющей исходные соединения, сопровождается образованием значительно более высокомолекулярного полимера ($\eta_{\text{пр}} \sim 2,7 \text{ дL/g}$). Проведение поликонденсации в бензole, в котором ФФ растворим лишь частично, также приводит к полиарилату, имеющему сравнительно невысокий молекулярный вес ($\eta_{\text{пр}} \sim 0,9 \text{ дL/g}$), по крайней мере, заметно меньший, чем молекулярный вес полимера, полученного в ацетоне ($\eta_{\text{пр}} \sim 1,8 \text{ дL/g}$), хорошо растворяющем исходные соединения.

Нами было найдено, что исходные соединения полностью растворимы в смеси ацетона с бензолом, содержащей значительные количества бензола (рис. 2). Этот факт, а также то обстоятельство, что ацетон и бензол значительно отличаются по величинам их диэлектрических постоянных и способности вызывать набухаемость полиарилата, дали нам возможность проследить совместное влияние этих двух факторов. Как видно из рис. 2, с увеличением в исследуемой смеси содержания ацетона возрастает вели-

Результаты поликонденсации, проводимой при взаимодействии ХАТК и ФФ в присутствии ТЭА при 40°*

№ п/п	Реакционная среда	Диэлектрическая постоянная среды, ε	Расторимость исходного ФФ, % **	Набухаемость полиарилата (при комнатной температуре), г/г ***	Выход полиарилата, %	η _{пр} , дл/г
1	Ацетонитрил	37,4	98	0,21	96	0,82
2	Ацетон	20,7	100	0,18	97	1,80
3	Метилэтилкетон	18,5	100	0,30	98	2,94
4	Ацетон — бензол (88 об. % ацетона)	18,5	100	0,19	98	1,82
5	Ацетон — бензол (69 об. % ацетона)	15,0	100	0,21	98	2,36
6	Дизопропилкетон	12,6	66	0,37	—	0,34
7	Метил- <i>n</i> -амилкетон	12,5	68	0,34	—	0,46
8	Ацетон — бензол (56 об. % ацетона)	12,5	100	0,25	98	2,65
9	Бензол	2,3	11	1,18	37	0,72

* Поликонденсации проводили при концентрации исходных реагентов 0,2 моль/л в течение часа.

** 1,59 г (0,005 моля) ФФ растворяли при 40° в течение часа в 25 мл растворителя в присутствии 1,40 мл (0,01 моля) ТЭА. ХАТК и ТЭА в указанных условиях полностью растворимы.

*** Набухаемость полиарилата в дизтиловом эфире ($\epsilon = 4,3$) принята за нуль, набухаемость полиарилата в *n*-гептане ($\epsilon = 1,8$) составила 0,06 г/г.

Полиарилаты в указанных в таблице средах нерастворимы.

чина диэлектрической постоянной среды* и уменьшается набухаемость полиарилата. Такое изменение свойств среды не влияет на выход полимера, однако оказывает заметное действие на величину молекулярного веса получаемого полиарилата. Зависимость величины молекулярного веса полимера от состава смеси проходит через максимум ($\eta_{пр} \sim 2,9$ дл/г), отвечающий содержанию в реакционной среде 30—40 об. % ацетона. Такому составу смеси ацетона с бензолом, по-видимому, соответствуют оптимальные величины диэлектрической постоянной среды и набухаемости полиарилата. Найденный результат подтверждает величина приведенной вязкости полиарилата, полученного в смеси, содержащей 40 об. % ацетона, при другой концентрации исходных соединений, равной 0,1 моль/л. В указанной смеси удалось синтезировать полиарилат со значительно большим молекулярным весом ($\eta_{пр} \sim 10$ дл/г), чем молекулярный вес полимера ($\eta_{пр} \sim 5,2$ дл/г), полученного в одном ацетоне при той же самой концентрации исходных реагентов.

Наряду с системой ацетон — бензол нам казалось интересным рассмотреть влияние природы некоторых других растворителей, для которых бы исключалось действие частичной растворимости в них исходных соединений. Для этого был использован вариант проведения поликонденсации с заменой растворителя по ходу процесса, т. е. такой вариант поликонденсации, когда начальную стадию реакции приводят в растворителе (ацето-

* Величины диэлектрических постоянных смесей ацетона с бензолом определяли расчетным путем по аналогии с системой ацетон — нитробензол [5]. Величины диэлектрических постоянных всех использованных растворителей взяты из литературных данных [3].

не), полностью растворяющим исходные реагенты, в дальнейшем заменяя его другим растворителем. Нами в этом случае было использовано то обстоятельство, что после первой минуты поликонденсации выход полиарилата количественен, а приведенная вязкость по ходу протекания реакции в дальнейшем может заметно возрастать (рис. 3). В том случае, когда реакционной средой служит ацетон, уже после первой минуты, прошедшей от начала смешения исходных реагентов, приведенная вязкость полиарилата составляла 1,1—1,3 дL/g.

Оказалось, что на зависимость величины молекулярного веса от продолжительности реакции после замены ацетона на

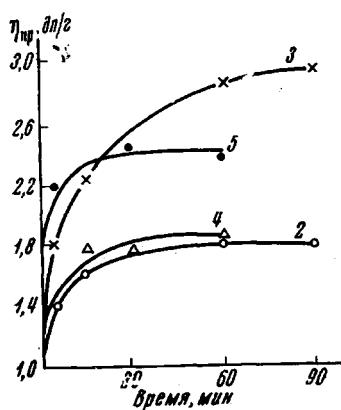


Рис. 3. Зависимость величины приведенной вязкости полиарилата от продолжительности поликонденсации при 40° в среде, не растворяющей полимер. Номера кривых соответствуют номеру растворителя в таблице

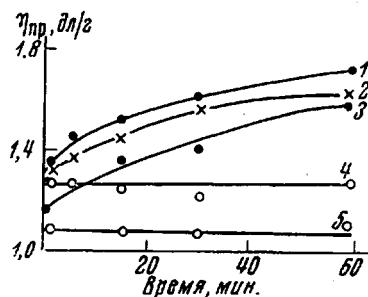


Рис. 4. Зависимость величины приведенной вязкости полиарилата от продолжительности поликонденсации после замены ацетона на другую органическую среду (температура реакции 30°):

1 — ацетон ($\epsilon = 20,7$); 2 — метилэтилкетон ($\epsilon = 18,5$); 3 — бензол ($\epsilon = 2,3$); 4 — диэтиловый эфир ($\epsilon = 4,3$); 5 — n-гептан ($\epsilon = 1,8$)

другую реакционную среду большое влияние оказывают такие свойства этой органической среды, как ее полярность и способность вызывать набухаемость полиарилата (рис. 4).

Сравнение результатов поликонденсаций, проведенных на втором этапе в бензole, диэтиловом эфире и n-гептане, т. е. в малополярных средах ($\epsilon = 1,8—4,3$), свидетельствует о том, что на дальнейший рост молекулярного веса полиарилата решающее влияние оказывает его способность набухать в реакционной среде. В диэтиловом эфире и n-гептане, практически не вызывающем набухаемости полиарилата, роста молекулярного веса полимера не происходит (рис. 4). Заметное увеличение молекулярного веса полиарилата наблюдается в бензole, что, очевидно, обусловлено значительной набухаемостью полимера в этой малополярной среде. Переход от малополярной среды к полярной ($\epsilon > 15$) приводит к тому, что низкая набухаемость полиарилата в полярной среде не препятствует дальнейшему росту молекулярного веса полимера (рис. 4).

Таким образом, оптимальными условиями синтеза высокомолекулярных полиарилатов в среде, нерасторяющей полимер, являются: во-первых, полная растворимость исходных соединений в реакционных средах, во-вторых, значительная набухаемость полимера в малополярных средах и, в-третьих, высокая полярность среды в том случае, когда набухаемость полиарилата в реакционной среде незначительна.

Выводы

- Найдено, что на процесс получения полиарилатов в гетерогенных условиях в присутствии третичных аминов оказывают влияние растворя-

ющая способность и полярность органической реакционной среды. Установлено, что отсутствие полной растворимости исходных соединений приводит к получению сравнительно низкомолекулярных полимеров.

2. Показано, что существуют оптимальные величины полярности реакционной среды и ее способности вызывать набухаемость полимера, при которых создаются наиболее благоприятные условия для синтеза высокомолекулярных полиарилатов в гетерогенных условиях.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
9 VIII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Васнеев, Высокомолек. соед., А10, 1329, 1968.
2. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, В. А. Васнеев, Высокомолек. соед., Б9, 522, 1967.
3. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Турс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.
4. Л. Б. Соколов, Поликонденсационный метод синтеза полимеров, изд-во «Химия», 1966, стр. 137.
5. Н. А. Вакалов, М. И. Шахпаронов, Вестн. МГУ, 1963, № 2, 22.

SYNTHESIS OF POLYARYLATES IN HETEROGENEOUS CONDITIONS

V. V. Korshak, S. V. Vinogradova, V. A. Vasnev, T. I. Mitaishvili

Summary

Effect of heterogeneity of the reaction medium on low temperature polyesterification in presence of tertiary amines has been studied.