

УДК 541.64:678.6

**ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ИСХОДНЫХ РЕАГЕНТОВ
НА ПРОЦЕСС НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ**

*C. B. Виноградова, B. A. Васнев, B. B. Коршак,
T. I. Митайшили*

До настоящего времени методом низкотемпературной поликонденсации, проводимой в присутствии третичных аминов, получено сравнительно ограниченное число полимеров. В случае диолов реакция низкотемпературной поликонденсации, катализируемая третичными аминами, применялась в основном для синтеза поликарбонатов [1]. В 1963 г. Савинов и Соколов [2] этим методом получили полиэфир на основе диана и хлорангидрида щавелевой кислоты. В присутствии третичных аминов получены также полиарилаты на основе фенолфталеина и хлорангидридов изофталевой [1, 3] и терефталевой кислот [4], 3,3-ди-(4-оксифенил)оксиндола и хлорангидридов себациновой, изофталевой, 5-хлоризофталевой и 5-тр.бутилизофталевой кислот [1, 3]. В 1968 г. появилось сообщение о получении методом низкотемпературной поликонденсации полиэфиров на основе хлорангидрида 4,4'-дифенилоксидикарбоновой кислоты и диана, гидрохинона, резорцина, пирокатехина, 4,4'-ди-(4-оксибензил)дифенилоксида и 4,4'-ди-(4-оксибензил)дифенилметана [5].

Наряду с синтезом различных полиэфиров были исследованы также некоторые закономерности низкотемпературной поликонденсации, проводимой в присутствии третичных аминов [2, 4, 6-9].

В развитие этих работ нам представлялось интересным проследить зависимость молекулярного веса и выхода полимеров от химического строения конденсирующихся соединений.

Экспериментальная часть

3,3'-Динитродиан (ДНД) получали нитрованием диана смесью азотной ($d = 1,33$) и ледяной уксусной кислот (соотношение 1 : 5 по объему). Реакцию проводили в среде ледяной уксусной кислоты при 10° в течение 3 час. Полученный продукт после двукратной перекристаллизации из метанола имел т. пл. 135,5—136,5°. Все использованные бисфенолы, кроме фенолфталеина, были очищены перекристаллизацией и имели температуры плавления, соответствующие литературным данным (в скобках указан растворитель, из которого перекристаллизовали бисфенол): диан — т. пл. 156,5—158° (смесь ледяной уксусной кислоты и воды, 1 : 5 по объему), 3,3'-диметилдиан (ДМД) — т. пл. 138—139° (*n*-киноп), 3,3'-диизопропилдиан (ДИПД) — т. пл. 96—97° (петролейный эфир), 3,3'-дихлордиан (ДХД) — т. пл. 90,5—92° (петролейный эфир), 9,9-ди-(4-оксифенил)флуореп (ДОФФ) — т. пл. 224—225,5° (бензол), ди-(4-оксифенил)фенилметан (ДОФМ) — т. пл. 163,5—165° (бензол), 2,2-ди-(4-оксифенил)-2-фенилэтан (ДОФЭ) — т. пл. 186,5—188° (бензол), 4,4'-диокситетрафенилметан (ДОТМ) — т. пл. 285° (толуол). Фенолфталеин квалификации «индикаторный» сушили при 120° в течение 2 час.

Использованные в синтезах хлорангидриды дикарбоновых кислот были получены взаимодействием соответствующих кислот с хлористым тионилом и очищены фракционной перегонкой в вакууме. Триэтиламин очищали обработкой хлористым бензоатом [7]. Дихлорэтан промывали щелочью, затем многократно водой, сушили пятиокисью фосфора в течение 20 час. и дважды перегоняли над пятиокисью фосфора. Синтез полимеров осуществляли добавлением хлорангидрида дикарбоновой кислоты к раствору исходного диольного компонента и триэтиламина в соответствующем растворителе. Поликонденсацию проводили в течение 1 часа при 50°. Концентрация исходных конденсирующихся соединений составляла 0,2 моль/л.

Соотношение исходного диольного реагента, хлорангидрида дикарбоновой кислоты и триэтиламина было эквивалентным. В этом случае, когда реакционная среда растворяла образующийся полимер, полученный продукт осаждали метанолом. Приведенную вязкость 0,5%-ных растворов полимеров, как правило, измеряли в тетрахлорэтане при 25°.

Результаты и их обсуждение

Ранее нами была изучена зависимость молекулярного веса образующегося полиэфира от свойств органической среды [9]. Однако на величину молекулярного веса значительное влияние должно оказывать химическое строение исходных конденсирующихся соединений, обусловливающее их большую или меньшую реакционную способность, а следовательно, и определенное соотношение между константами скоростей основной и побочных реакций. Чем выше будет скорость основной реакции, тем выше, при прочих равных условиях, должен быть молекулярный вес образующегося полимера.

Как известно, всякое изменение в строении реагирующей молекулы может влиять на реакционный центр посредством полярных эффектов, стабилизации промежуточно образующихся продуктов и других факторов. С целью оценки влияния некоторых из этих факторов на низкотемпературную поликонденсацию нами был осуществлен синтез полиэфиров на основе бисфенолов, имеющих в орто-положении к гидроксильным группам заместители различной природы (электроно-донарные и электроно-акцепторные (табл. 1)). Получены также полиэфиры на основе бисфенолов, содержащих различные группы у центрального углеродного атома (табл. 2). Опыты проводили в органической среде, растворяющей образующийся полимер (дихлорэтан) и в органической среде, не растворяющей полиэфир (ацетон). Как видно из табл. 1 и 2, полиарилаты на основе бисфенолов

Таблица 1
Результаты синтеза полиарилатов на основе 3,3'-дизамещенных диана *

Поли- мер, №	Исходный бисфенол	Поликонденсация в дихлорэтане					Поликонденсация в ацетоне		
		выход полимера, %	$\eta_{\text{пр}}$, дЛ/г	мол. вес **	коэффициент полимеризации	т. размягч. полимера (в капилляре), °C	выход полимера, %	$\eta_{\text{пр}}$, дЛ/г	набухаемость в ацетоне, г на 1 г полимера
1	ДНД	94	1,40	—	—	220—235	98	2,20	0,79
2	ДХД	98	1,60	44 000	103	295—335	97	1,56	0,44
3	Диан	89	1,08 ***	—	—	320—335	89	0,52	0,61
4	ДМД	98	1,16	22 000	57	255—290	96	0,54	0,66
5	ДИПД	98	0,84	26 000	58	220—270	98	0,72	1,24

* Все полиэфиры получены на основе хлорангидрида терефталевой кислоты при 50°. Полиарилат 1 ранее в литературе не описан.

** Молекулярный вес определяли методом светорассеивания в хлорформе.

*** Вязкость полимера определяли в смеси тетрахлорэтана с фенолом (соотношение 3 : 1 по весу). Полиарилат во время синтеза выпадает из дихлорэтанового раствора в осадок.

с электроотрицательными заместителями, находящимися в орто-положении к гидроксильным группам и у центрального углеродного атома (ДНД *, ДХД, фенолфталеин), имеют более высокие молекулярные веса, чем полиарилаты, полученные из бисфенолов с электроположительными заместителями (ДМД, ДИПД, ДОФФ и др.). На первый взгляд казалось бы, что

* Молекулярный вес полиарилата на основе ДНД методом светорассеивания определить не удалось из-за его плохой растворимости в соответствующих органических растворителях. В данном случае приближенной оценкой молекулярного веса этого полимера служит величина приведенной вязкости.

введение в молекулу бисфенола в орто-положение к гидроксилу заместителей, обладающих положительным индукционным эффектом, должно увеличивать нуклеофильность и, соответственно, реакционную способность бисфенола. Действительно, ранее при изучении кинетики поликонденсации хлорангидрида терефталевой кислоты с некоторыми 3,3'-дизамещенными дианами, проводимой в дитолилметане при 170—200°, было найдено, что скорость реакции увеличивается при переходе от бисфенолов с электроно-акцепторными заместителями к бисфенолам с электроно-донорными группами [10]. Это явление легко объяснить на основе классического представления о механизме этой реакции (бимолекулярный вариант): происходит

Таблица 2
Результаты синтеза полиэфиров на основе бисфенолов и гликолей *

Исходный диол	Поликонденсация в дихлорэтане					Поликонденсация в ацетоне		
	выход полимера, %	$\eta_{\text{пр}}, \text{dl/g}$	мол. вес	коэффициент полимеризации	т. размягч. полимера (в капилляре), °C	выход полимера, %	$\eta_{\text{пр}}, \text{dl/g}$	набухаемость в ацетоне, г на 1 г полимера
ДОФМ	99	1,18	21 300	52	240—255	94	0,88	0,26
ДОФЭ	99	1,50	25 000	59	305—320	99	1,27	0,23
ДОТМ	99	0,63**	—	—	300—315	88	1,44**	0,25
Фенолфталенин	95	1,60	40 000	89	310—330	97	1,80	0,33
ДОФФ	98	0,88	15 000	26	350	99	0,52	0,41
Этилен-гликоль	51	0,20**	3000 ***	16	254—258	65	0,15***	—
1,6-Гександиол	82	0,16	—	—	120—135	53	0,14	—

* Полиэфиры получены на основе хлорангидрида терефталевой кислоты при 50°.

** Полимер выпадает во время синтеза из дихлорэтанового раствора в осадок. Вязкость определяется в смеси тетрахлорэтана с фенолом (3 : 1 по весу).

*** Молекулярный вес определяется по формуле: $[\eta] = KM^\alpha$, где $K = 2,1 \cdot 10^4$ и $\alpha = 0,82$ [12]. Остальные молекулярные веса определяются методом светорассеивания в хлороформе.

нуклеофильная атака гидроксилодержащего реагента на электрофильный углеродный атом хлорангидридной группы. Известно, что в случае атаки на карбонильный атом углерода нуклеофильный характер реагента зависит главным образом от его основности [11], которая в случае фенолов будет приблизительно обратно пропорциональна их кислотности. Однако для низкотемпературной поликонденсации, как было отмечено выше, мы наблюдаем явление, противоположное имеющему место при термической поликонденсации бисфенолов с хлорангидридами дикарбоновых кислот. При этом, как при проведении поликонденсации в растворе, так и в гетерогенных условиях (табл. 1, 2), когда образующийся полимер в начале реакции выпадает в осадок, полиарилаты на основе бисфенолов с электроно-акцепторными группами имеют более высокие молекулярные веса, чем полиарилаты бисфенолов с электроно-донорными заместителями. Все эти факты свидетельствуют о том, что успешное протекание низкотемпературной поликонденсации в первую очередь зависит не от нуклеофильности бисфенола, а от его кислотности.

Конечно, при обсуждении результатов поликонденсации, проводимой в гетерогенных условиях, необходимо учитывать влияние на величину молекулярного веса образующегося полимера помимо полярных эффектов заместителей, а также и способности полиарилата набухать в реакционной среде. Это позволяет считать, в частности, что более высокий молекулярный вес полиарилата ДИПД по сравнению с полиарилатами диана и ДМД обусловлен более высокой набухаемостью данного полимера в реакционной среде (ацетоне).

Замена бисфенолов на алифатические диолы вызывает резкое падение молекулярного веса и выхода полизэфира (табл. 2). Сравнительно с бисфенолами протоны гидроксильных групп алифатических диолов значительно менее подвижны, что, по-видимому, и определяет низкий молекулярный вес полимеров на основе алифатических диолов. Это подтверждается и результатами совместной поликонденсации фенолфталеина и этиленгликоля с хлорангидридом терефталевой кислоты, проводимой в дихлорэтане в присутствии триэтиламина при мольном соотношении исходных реагентов, равном 1:1:1:2 соответственно. Данные элементарного анализа, ИК-спектры * и температура плавления полимера показывают, что в дан-

Таблица 3

Результаты синтеза полиарилатов на основе ДОФЭ *

Поли- мер, №	Исходный хлорангидрид	Выход поли- мера, %	$\eta_{\text{пр.}}$, dl/g	Мол. вес **	Коэффи- циент полими- резации	Т. размягч. полизэфиров (в капил- ляре), °C
1		94	0,72	24 000	57	255—270
2		99	1,50	25 000	59	305—320
3		90	1,00	24 000	50	320—335
4		92	0,52	14 000	28	275—290
5		87	0,15	8000	17	230—245
6		95	0,26	—	—	105—125

* Все полизэфиры получены в дихлорэтане при 50°. Полиарилаты 3—5 ранее в литературе не описаны.

** Молекулярные веса определялись методом светорассеивания в тетрахлорэтане. Молекулярный вес полиарилата 2 определялся методом светорассеяния в хлороформе.

ном случае образуется практически один гомополиарилат фенолфталеина. О меньшей реакционной способности гидроксильных групп, имеющих сравнительно невысокую кислотность, свидетельствуют и результаты низкотемпературной поликонденсации фенолфталеина с хлорангидридом терефталевой кислоты, проводимой в дихлорэтане в присутствии воды [8]. Было найдено, что при мольном отношении фенолфталеина и воды, равном 5:1, при 50° молекулярный вес и выход полиарилата не поникаются. При проведении поликонденсации при 0° и эквимолярном соотношении воды и фенолфталеина выход и молекулярный вес полиарилата оказались такими же, что и при проведении поликонденсации в отсутствие воды. Поскольку, кислотность воды значительно ниже кислотности фенола, то очевидно, что и в этом случае большая подвижность протонов гидроксильных групп фенолфталеина является ответственной за преимущественное образование полиарилата в указанных условиях.

Таким образом, этот и выше приведенные факты свидетельствуют о том, что большая кислотность гидроксилсодержащего компонента способствует успешному протеканию низкотемпературной поликонденсации, проводимой в присутствии третичных аминов.

* В области 3600—700 cm^{-1} ИК-спектр полимера, полученного на основе фенолфталеина в присутствии этиленгликоля, идентичен ИК-спектру полиарилата, синтезированного на основе фенолфталеина в отсутствие алифатического диола.

Строение исходного хлорангидрида дикарбоновой кислоты, так же как и структура исходного бисфенола, влияет на процесс низкотемпературной поликонденсации и, в конечном счете, на величину молекулярного веса полиэфира (табл. 3). И в этом случае большое значение имеют полярные факторы, изменяющие электрофильтность карбонильного атома углерода. Существенную роль играет также доступность хлорангидридных групп для атаки ионом реагента. Так, например, полиарилат, полученный на основе хлорангидрида дифеновой кислоты и ДОФЭ, имеет меньший молекулярный вес, чем полимер из хлорангидрида 4,4'-дикарбоксилифенила и того же самого диола (табл. 3).

Таким образом, строение исходных конденсирующихся соединений оказывает значительное влияние на низкотемпературную поликонденсацию, проводимую в присутствии третичных аминов. В будущем выводы, сделанные в настоящей статье, предполагается подтвердить кинетическими исследованиями данного процесса.

Выводы

1. Изучено влияние полярных эффектов заместителей в молекуле исходного бисфенола на протекание реакции низкотемпературной поликонденсации, катализируемой третичными аминами.
2. Найдено, что большая кислотность диольного компонента способствует более успешному прохождению реакции.
3. Показано, что строение хлорангидрида дикарбоновой кислоты оказывает влияние на молекулярный вес получаемого полимера.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
18 IV 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. P. W. Morgan, Condensation polymers: By interfacial and solution methods. Inter. Publ., 1965.
2. В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Пласт. массы, 1963, № 11, 65.
3. P. W. Morgan, J. Polymer Sci., A2, 437, 1964.
4. С. В. Виноградова, В. А. Васнецов, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., Б9, 522, 1967.
5. S. Nishizaki, S. Eto, T. Moriwaki, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 71, 1116, 1968.
6. С. В. Виноградова, В. А. Васнецов, Э. И. Федин, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 1620.
7. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Васнецов, Высокомолек. соед., А10, 1329, 1968.
8. С. В. Виноградова, В. А. Васнецов, В. В. Коршак, Т. И. Митайшвили, Высокомолек. соед., А11, 73, 1969.
9. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Васнецов, Т. И. Митайшвили, Высокомолек. соед., А11, 81, 1969.
10. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, П. М. Валецкий, А. Н. Баскаров, Докл. АН СССР, 174, 849, 1967.
11. Д. О. Эдвардс, Р. Д. Пирсон, Успехи химии 32, 248, 1963; J. Amer. Chem. Soc., 84, 16, 1962.
12. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 327.

EFFECT OF STRUCTURE OF INITIAL REAGENTS ON LOW TEMPERATURE POLYCONDENSATION

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

Summary

Effect of structure of bisphenoles and chlorides of dicarboxylic acids on the course of low temperature polycondensation has been studied. Growth of acidity of the diol component facilitates rising of high molecular polyesters.