

УДК 541.64:678.674

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СИНТЕЗА
ПОЛИАРИЛАТОВ ДИХЛОРДИАНА В ПРИСУТСТВИИ
ТРИЭТИЛАМИНА

*С. В. Виноградова, В. А. Васнеев, В. В. Коршак,
А. В. Васильев, Л. В. Дубровина*

В настоящее время известен ряд закономерностей процесса синтеза полиарилата Ф-2 на основе хлорангидрида терефталевой кислоты и фенолфталеина, проводимого в присутствии триэтиламина [1, 2]. Можно предположить, что в зависимости от химического строения исходных реагентов характер закономерностей низкотемпературной полимеризации будет меняться.

Цель данной работы — исследование некоторых закономерностей низкотемпературной поликонденсации хлорангидрида терефталевой кислоты и бис-(4-окси-3-хлорфенил)-2,2-пропана (дихлордиана), проводимой в присутствии триэтиламина как в гомогенных, так и в гетерогенных условиях. В первом случае в качестве реакционной среды был использован дихлорэтан, полностью растворяющий исходные соединения и образующийся полиарилат. Во втором случае органической средой служил ацетон, в котором были растворимы лишь исходные реагенты, а полиарилат полностью выпадал из раствора.

Экспериментальная часть

Дихлордиан квалификации «чистый» после двукратной перекристаллизации из гексана имел т. пл. 90—91° (по литературным данным т. пл. 89—90,5° [3]). Хлорангидрид терефталевой кислоты, дихлорэтан и ацетон очищали по ранее описанным методикам [1, 2]. Триэтиламин квалификации чистый очищали обработкой хлористым бензоилом [4].

Полиарилаты получали по методу А (хлорангидрид терефталевой кислоты добавляли к раствору дихлордиана и триэтиламина) и методу Б (триэтиламин вводили в раствор дихлордиана и хлорангидрида терефталевой кислоты). Исходные реагенты брали в эквивалентном количестве. Поликонденсацию проводили в течение 2 час. Приведенную вязкость определяли для 0,5%-ных растворов полиарилата в трикрезоле или тетрахлорэтане при 25°.

Результаты и их обсуждение

Было исследовано влияние на процесс поликонденсации следующих факторов: температуры и продолжительности реакции, концентрации и порядка введения в сферу реакции исходных реагентов. Влияние соотношения исходных соединений на процесс низкотемпературной поликонденсации достаточно хорошо известно [1], и в этой работе его не изучали.

При синтезе полиарилата в гомогенных условиях было найдено, что зависимость приведенной вязкости полимера от температуры поликонденсации имеет форму кривой с двумя максимумами (рис. 1, табл. 1). Одной из причин этого явления может быть способность триэтиламина катализировать поликонденсационный процесс по схемам нуклеофильного и общего основного катализа. Тогда правомерно предположить, что в зависимости

от условий проведения реакции будет преобладать тот или иной вид катализа, что и обусловит появление двух максимумов; сложная зависимость констант скоростей реакции от температуры наблюдалась и ранее [5]. Вероятно, что появление двух максимумов в нашем случае вызвано

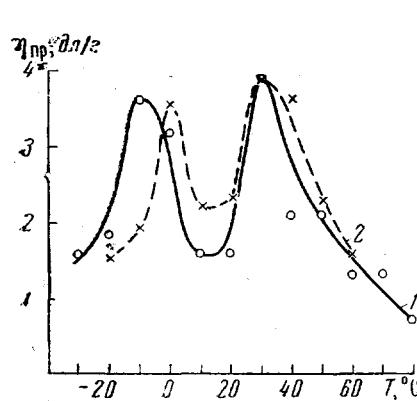


Рис. 1

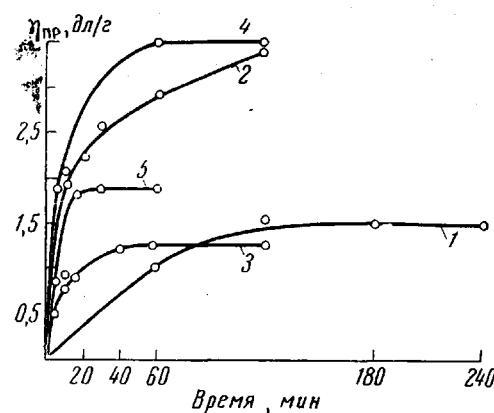


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости полиарилата в тетрахлорэтане от температуры реакции. Концентрация конденсируемых соединений в дихлорэтане — 0,2 моль/л. При 30, 10 и -10° в среднем проведено по 3—4 опыта. Метод А (1), метод Б (2)

Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости полиарилата в тетрахлорэтане от продолжительности реакции (метод А). Концентрация конденсируемых соединений в дихлорэтане — 0,2 моль/л:

1 — -30° , 2 — -10° , 3 — 10° , 4 — 30° и 5 — 50°

но и другими причинами, например протеканием в условиях низкотемпературной полиэтерификации ряда побочных процессов, что может привести к преобладанию той или иной побочной реакции в различных условиях синтеза полиарилата.

Таблица 1

Зависимость молекулярного веса полиарилата дихлордиана от условий проведения поликонденсации в дихлорэтане

Условия проведения реакции			$\eta_{\text{пр}}$	[η]		$M_w^* \cdot 10^{-3}$	Коэффициент полимеризации
метод	концентрация дихлордиана, моль/л	T, $^\circ\text{C}$	в тетрахлорэтане при 25°	в хлороформе при 20°			
A	0,2	30	4,48	1,73	221	520	
A	0,2	10	1,80	1,22	126	295	
A	0,2	-10°	4,08	1,93	167	390	
A	0,3	30	5,90	2,25	367	860	
B	0,1	30	4,40	2,20	—	—	
B	0,4	30	2,00	1,18	136	320	

* Молекулярные веса полимеров определены методом светорассеяния в хлороформе.

В связи с этим уместно заметить, что на выход полиарилата, равный 97—99%, температура поликонденсации не оказывает влияния. Только при -30° наблюдается некоторое уменьшение выхода полимера до 91%

Скорость протекания низкотемпературной полиэтерификации в растворе довольно высока. Как видно из рис. 2, рост молекулярного веса при 50° прекращается приблизительно через 15 мин, после начала реакции.

Понижение температуры реакции уменьшает скорость поликонденсации. Так, при -30° рост молекулярного веса полииарилата прекращается только через 2 часа после начала реакции (рис. 2).

Исследование влияния концентрации исходных соединений (хлорангидрида терефталевой кислоты или дихлордиана) на величину молекулярного веса полимера показало, что оптимальной для метода А является кон-

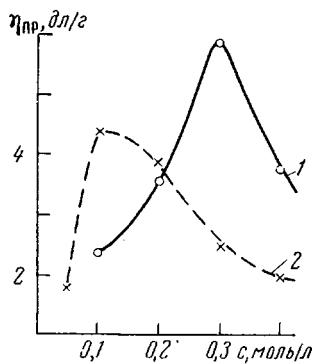


Рис. 3

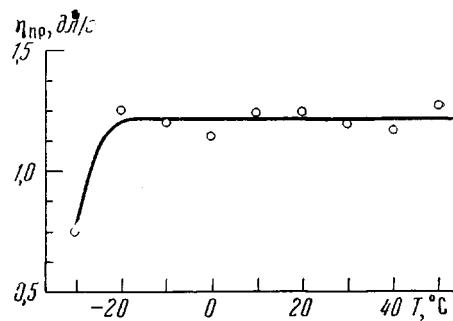


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость приведенной вязкости полииарилата в тетрахлорэтане от концентрации конденсируемых соединений в дихлорэтане при 30° . Метод А (1), метод Б (2)

Рис. 4. Зависимость приведенной вязкости полииарилата в трикрезоле от температуры для метода А. Концентрация исходных соединений в ацетоне — 0,2 моль/л

центрация 0,3 моль/л, в то время как для метода Б оптимальная концентрация — 0,1 моль/л (рис. 3, табл. 1). И в этом случае на выход полииарилатов концентрация исходных реагентов не оказывает влияния. Во всех случаях выход полимеров составляет 97—99%.

Наряду с исследованием низкотемпературной поликонденсации, проводимой в гомогенных условиях, были изучены некоторые закономерности этого процесса и в органической среде, нерастворяющей образующийся полимер. Оказалось, что поликонденсация дихлордиана и хлорангидрида терефталевой кислоты в ацетоне подчиняется другим закономерностям, чем в дихлорэтане.

Полииарилаты дихлордиана, полученные в ацетоне, нерастворимы в тетрахлорэтане, хлороформе, нитробензоле и циклогексаноне, в то время как этот же полииарилат, полученный в дихлорэтане, хорошо растворим в указанных растворителях. Оказалось, что плохая растворимость полииарилата, полученного в ацетоне, обусловлена его более кристаллической структурой. Об этом, в частности, хорошо свидетельствуют данные рентгеноструктурного анализа.

Исследование влияния температуры на процесс низкотемпературной поликонденсации дихлордиана и хлорангидрида терефталевой кислоты в ацетоне показало, что в отличие от поликонденсации в гомогенных условиях в интервале температур от -20 до 50° молекулярные веса и выхода полииарилатов практически не меняются (рис. 4). Только при -30° происходит уменьшение молекулярного веса полимера, а выход полииарилата понижается с 95—97 до 70%.

Для низкотемпературной поликонденсации, проводимой в гетерогенных условиях, так же как и для поликонденсации в растворе, характерна высокая скорость. Так, при 40° для метода А рост молекулярного веса полииарилата в ацетоне прекращается через 10 мин. после начала реакции (рис. 5).

Понижение температуры реакции уменьшает скорость поликонденсации. Так, при -20° рост молекулярного веса прекращается через 15 мин. после начала реакции (рис. 5).

В гетерогенных условиях оптимальной для метода А является концентрация исходных веществ 0,1 моль/л (рис. 6). На выходе полиарилатов, равные 95—97%, концентрация исходных реагентов как в том, так и в другом случае не оказывает существенного влияния.

При определении вязкости полиарилата дихлордиана, полученного в ацетоне, нам пришлось применять раствор этого полимера в трикрезоле,

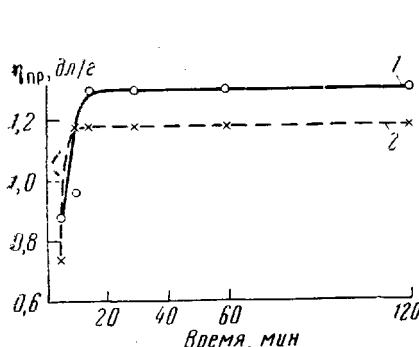


Рис. 5

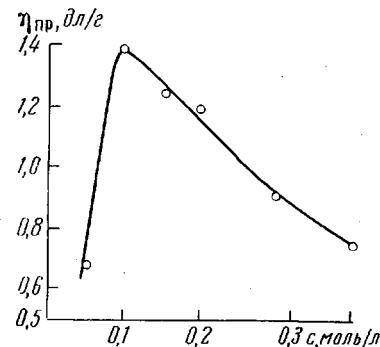


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость приведенной вязкости полиарилата в трикрезоле от продолжительности реакции, проводимой по методу А. Концентрация исходных соединений в ацетоне — 0,2 моль/л; 1 — 20° , 2 — 40°

Рис. 6. Зависимость приведенной вязкости полиарилата в трикрезоле от концентрации исходных соединений в ацетоне при 30° (метод А)

тогда как для полиарилата дихлордиана, синтезированного в дихлорэтане, измерения вязкости проводили в тетрахлорэтане (ТХЭ) и в трикрезоле (табл. 2).

Таблица 2
Зависимость вязкости $[\eta]$ и константы Хаггинса K_H от условий проведения реакции

Показатель	Полиарилат получен в дихлорэтане		Полиарилат получен в ацетоне	
	ТХЭ	крезол	ТХЭ	крезол
$[\eta]$	1,30	0,58	Нерастворим	0,96
K_H	0,46	0,76	»	0,13

Судя по величине $[\eta]$, для полиарилата, полученного в дихлорэтане, тетрахлорэтан является лучшим растворителем, чем трикрезол, в то время как полиарилат, полученный в ацетоне, в ТХЭ вообще не растворим.

Необходимо отметить значительную разницу константы Хаггинса для полимеров, синтезированных в этих растворителях. Вероятно, все эти различия в свойствах полимеров, полученных в дихлорэтане и ацетоне, обусловлены различными конформациями полимерной цепи. Более определенно ответить на этот вопрос позволит дальнейшее изучение свойств растворов полиарилатов, синтезированных низкотемпературной поликонденсацией в различных средах.

Выходы

- Изучены некоторые закономерности низкотемпературной полиэтерификации хлорангидрида терефталевой кислоты и дихлордиана, проводимой в присутствии триэтиламина как в гомогенных (в дихлорэтане), так и в гетерогенных (в ацетоне) условиях.

2. Показано, что зависимость молекулярного веса полиарилата от температуры при проведении поликонденсации в дихлорэтане имеет форму кривой с двумя максимумами.

3. Найдено, что при проведении поликонденсации в гетерогенных условиях в широком интервале температур величина приведенной вязкости и выход полиарилата не изменяются.

4. Высказано предположение, что возможной причиной различия свойств синтезированных полиарилатов может быть различие в конформациях их полимерных цепей, которое зависит от условий синтеза.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию.
15 VII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Виноградова, В. А. Васнеев, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., **B9**, 522, 1967.
2. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Васнеев, Высокомолек. соед., **A10**, 1329, 1968.
3. А. М. Серебрянны й, Диссертация, 1964.
4. С. В. Виноградова, В. А. Васнеев, В. В. Коршак, Т. И. Митайшили, Высокомолек. соед., **A11**, 73, 1969.
5. Е. А. Шилов, Д. Ф. Миронова, Докл. АН СССР, **115**, 564, 1957; Г. Ф. Дворко, Е. А. Шилов, Кинетика и катализ, 5, 240, 1964; Л. М. Литвиненко, А. И. Кириченко, Укр. химич. ж., **34**, 1030, 1968.

SEVERAL REGULARITIES IN THE SYNTHESIS OF POLYARYLATES OF DICHLORDIANE IN THE PRESENCE OF TRIETHYLAMINE

*S. V. Vinogradova, V. A. Vasnev, V. V. Korshak,
A. V. Vasil'ev, L. V. Dubrovina*

Summary

The most important regularities in the synthesis of polyarylates of dichlordiane in the presence of triethylamine in heterogeneous and homogeneous conditions were studied.