

УДК 541.64:547.233

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ДИОЛОВ
НА НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛИЭТЕРИФИКАЦИИ
В ПРИСУТСТВИИ ТРИЭТИЛАМИНА

B. V. Коршак, C. B. Виноградова, A. B. Васильев,
B. A. Васнецов

Ранее на примере некоторых бисфенолов с близкими константами диссоциации были рассмотрены основные закономерности низкотемпературной полиэтерификации [1—3].

Весьма вероятно, что значительная разница в кислотности диолов будет оказывать заметное влияние на характер зависимости молекулярного веса и выхода полиарилатов от параметров поликонденсационного процесса. Для проверки этого предположения нами были исследованы некоторые закономерности низкотемпературной полиэтерификации диолов, значительно различающихся по кислотности, а именно, бисфенола (*бис*-(4-окси-3-метилфенил)-2,2-пропана) и гликоля (1,6-гександиола) *. Поликонденсацию указанных бисфенола и гликоля с хлорангидридом терефталевой кислоты в присутствии триэтиламина проводили как в гомогенных, так и в гетерогенных условиях. В первом случае в качестве реакционной среды использовали дихлорэтан, растворяющий исходные соединения и образующийся полимер, во втором — ацетон, растворяющий только исходные соединения.

Экспериментальная часть

Бис-(4-окси-3-метилфенил)-2,2-пропан (диметилдиан), синтезированный по методике [4], после многократной перекристаллизации из *n*-ксилола имел т. пл. 138—139° (по литературным данным т. пл. 136° [4]); 1,6-гександиол квалификации ч. после двукратной перегонки с бензolem имел т. пл. 41,5—42° (по литературным данным т. пл. 42° [5]).

Хлорангидрид терефталевой кислоты, дихлорэтан и ацетон очищали по ранее описанным методикам [1]. Триэтиламин квалификации ч. очищали обработкой хлористым бензоилом [6].

Полиэтерификацию проводили по методам А и Б. В первом случае хлорангидрид терефталевой кислоты добавляли к раствору диола и триэтиламина. Во втором случае — триэтиламин вводили в раствор диола и хлорангидрида терефталевой кислоты.

Исходные конденсируемые реагенты брали в реакцию в эквимолекулярном количестве.

Поликонденсацию проводили в течение 2 час. При поликонденсации в гомогенных условиях полимер осаждали из раствора в дихлорэтане метанолом. Приведенную вязкость определяли для 0,5%-ных растворов полизифиров в тетрахлорэтане при 25°.

При нахождении зависимости приведенной вязкости и выхода полизифиров от условий проведения реакции каждый опыт проводили 2—3 раза.

* Косвенным подтверждением этого положения служит тот факт, что в воде константа диссоциации *o*-крезола более, чем на пять порядков превышает константу диссоциации этанола.

Результаты и их обсуждение

При проведении низкотемпературной полиэтерификации в присутствии третичных аминов большую роль играет эквимолекулярность соотношения исходных соединений [1]. Большое значение также имеет количество вводимого триэтиламина [1]. Так, для полиарилата Ф-2, получаемого на основе фенолфталеина и хлорангидрида терефталевой кислоты, максимальный молекулярный вес был достигнут, когда количество взятого в реакцию триэтиламина составляло 2 моля на 1 моль любого из конденсируемых соединений [1]. Однако в случае пиридина (pK_a в воде 5,23), основность которого значительно меньше, чем у триэтиламина (pK_a в воде 10,65), максимальный молекулярный вес полиарилата Ф-2 получали уже при значительном избытке пиридина [7]. Поскольку кислотность алифатических диолов намного меньше кислотности бисфенолов, можно было полагать, что в случае гликолов в условиях низкотемпературной полиэтерификации оптимальное количество даже сильноосновного третичного амина (триэтиламина) должно быть избыточным по сравнению с эквивалентным количеством.

Исходя из этого, мы исследовали влияние количества вводимого в реакцию триэтиламина на молекулярный вес полиэфира из 1,6-гександиола и хлорангидрида терефталевой кислоты, получаемого в гомогенных условиях. Действительно, оказалось, что оптимальным соотношением между триэтиламицом и каким-либо конденсируемым реагентом, например хлорангидридом терефталевой кислоты, в этом случае является отношение 3:1 (рис. 1). На выход полимера, равный 70%, количество триэтиламина в исследованном диапазоне не оказывало влияния. Найденная величина мольного соотношения триэтиламина к хлорангидриду терефталевой кислоты была использована нами при проведении полиэтерификации на основе 1,6-гександиола.

При синтезе полиарилатов на основе диметилдиана оптимальное мольное соотношение триэтиламина и хлорангидрида терефталевой кислоты было таким же, как и при получении полиарилатов Ф-2, т. е. составляло 2:1 [1].

Одной из причин появления двух максимумов в случае полиарилата на основе диметилдиана может быть существование двух каталитических потоков в реакции низкотемпературной полиэтерификации (рис. 2). Химическое строение исходных реагентов и условия протекания реакции могут обуславливать преобладание того или иного катализа: общего основного или нуклеофильного [3].

При исследовании зависимости приведенной вязкости полимера на основе 1,6-гександиола от температуры поликонденсации вообще не наблюдалось заметных максимумов, и молекулярные веса алифатических полиэфиров оказались ниже молекулярных весов полиарилата диметилдиана (таблица).

На выход полиэфиров температура проведения реакции и метод введения исходных реагентов в реакционную зону не оказывают существенного влияния в интервале температур от -20 до 80° . В этих условиях для диметилдиана и 1,6-гександиола выхода полимеров равны соответственно 95 и 70%. При -30° происходит некоторое уменьшение выхода полиэфиров: для диметилдиана до 76 и 1,6-гександиола — до 58%.

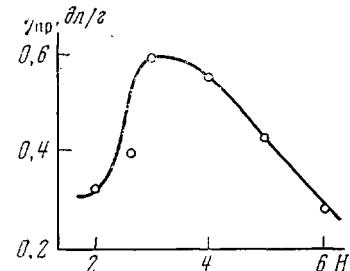


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости $\eta_{\text{пр}}$ полиэфира 1,6-гександиола и хлорангидрида терефталевой кислоты от концентрации триэтиламина в растворе в дихлорэтане при 40° . Концентрация конденсируемых соединений 0,2 моль/л; H — количество моль триэтиламина на моль хлорангидрида терефталевой кислоты

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что при проведении низкотемпературной полиэтерификации в гомогенных условиях молекулярные веса и выхода полимеров на основе 1,6-гександиола оказались ниже молекулярных весов и выходов полиарилата на основе диметилдиана (рис. 2, таблица). Тем не менее величина молекулярного веса алифатического полиэфира оказалась все же достаточно большой для того, чтобы считать целесообразным использовать метод низкотемпературной полиэтерификации для синтеза полиэфиров на основе гликолов.

**Зависимость величины молекулярного веса полиэфиров диметилдиана и 1,6-гександиола от температуры реакции
(Концентрация диолов и хлорангидрида терефталевой кислоты в дихлорэтане 0,2 моль/л)**

Исходный диол	T, °C	$\eta_{\text{пр}} \cdot \text{дл/г}$	Мол. вес *. M_w	Коэффициент полимеризации, n_w
Диметилдиан	40	2,20	43 000	113
	0	3,20	83 000	218
1,6-Гександиол	40	0,58	22 000	88

* Молекулярный вес полимеров определяли методом светорассеяния в хлороформе.

Для полиарилата из диметилдиана и хлорангидрида терефталевой кислоты при синтезе методами А и Б оптимальной является концентрация 0,2 моль/л (рис. 3). На выход полиарилата исследованные концентрации и методы введения исходных реагентов не оказывают заметного влияния. Приведенная вязкость полимера, получаемого по методу А из 1,6-гександиола и хлорангидрида терефталевой кислоты, не зависит от концентрации исходных соединений в интервале от 0,2 до 2,0 моль/л и только при концентрации 0,1 моль/л наблюдается понижение приведенной вязкости с 0,6 до 0,2 дл/г. При получении же этого алифатического полиэфира по методу Б с увеличением концентрации конденсируемых соединений с 0,1 до 2,0 моль/л наблюдается увеличение приведенной вязкости с 0,2 до 0,6 дл/г. Выхода полиэфира 1,6-гександиола для метода А и Б равны и возрастают с увеличением концентрации исходных реагентов. Так, выхода полимера для концентрации 0,1; 0,2; 0,5 и 2,0 моль/л составляют 50; 70; 78 и 88 % соответственно.

При проведении полиэтерификации в присутствии триэтиламина в гетерогенных условиях наблюдается другая зависимость приведенной вязкости полимеров от температуры (рис. 4), чем при проведении процесса в гомогенной среде. Действительно, оказалось, что в широком интервале температур поликонденсации приведенные вязкости и выхода полиэфиров на основе диметилдиана и 1,6-гександиола сохраняют постоянное значение, причем, как и в случае гомогенной поликонденсации, максимальные приведенные вязкости и выхода алифатического полиэфира 1,6-гександиола меньше, чем у полиарилата диметилдиана.

Из рис. 5 видно, что приведенная вязкость полиэфира 1,6-гександиола практически не зависит от концентрации исходных реагентов и только при концентрации 0,1 моль/л наблюдается понижение приведенной вязкости с 0,35 до 0,21 дл/г, выход полимера при этом понижается с 90 до 70% соответственно. В случае полиарилата диметилдиана оптимальной является концентрация конденсируемых соединений 0,15 моль/л, однако на выход полиарилата, равный 95—97%, концентрация практически не влияет.

В заключение рассмотрим возможные причины больших молекулярных весов и выходов полиарилатов по сравнению с алифатическими полизифирами. Очевидно, что в условиях неравновесной поликонденсации величина молекулярного веса полимеров определяется соотношением скоростей реакции роста цепи и побочных реакций. Ранее нами было показано, что в условиях, аналогичных условиям низкотемпературной поликонденсации, т. е. в присутствии триэтиламина в растворе в дихлорэтане при 25°, фе-

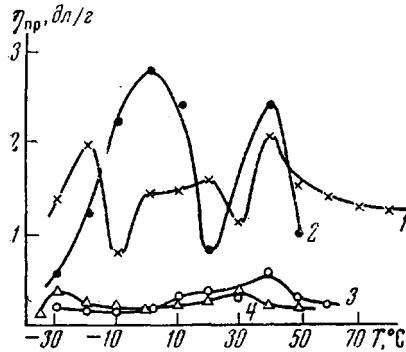


Рис. 2. Зависимость $\eta_{пп}$ полимеров от температуры реакции, проводимой в гомогенных условиях. Концентрация конденсируемых соединений в дихлорэтане — 0,2 моль/л:

1, 2 — полиарилат на основе диметилдиана; 3, 4 — полизифир на основе 1,6-гександиола; 1, 3 — метод А; 2, 4 — метод Б

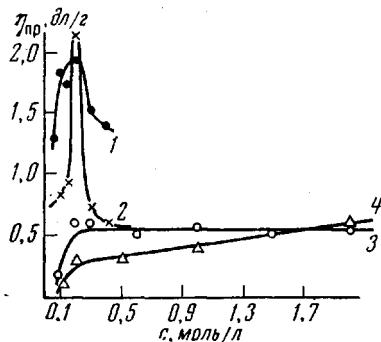


Рис. 3. Зависимость $\eta_{пп}$ полимеров от концентрации c конденсируемых соединений в дихлорэтане при 40°:

1, 2 — полиарилат на основе диметилдиана; 3, 4 — полизифир на основе 1,6-гександиола; 1, 3 — метод А; 2, 4 — метод Б

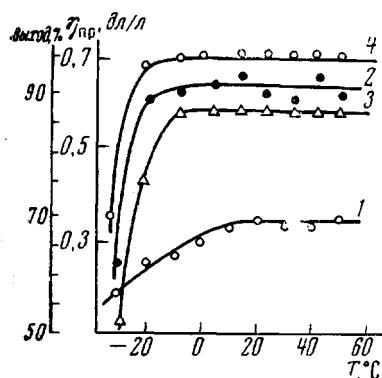


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость $\eta_{пп}$ (1, 2) и выхода (3, 4) полимеров от температуры при проведении процесса в гетерогенных условиях. Концентрация конденсируемых соединений в ацетоне 0,2 моль/л; метод А:

1, 3 — полизифир из 1,6-гександиола; 2, 4 — полиарилат из диметилдиана

Рис. 5. Зависимость $\eta_{пп}$ полимеров от c конденсируемых соединений в ацетоне. Метод А; 40°:

1 — полизифир из 1,6-гександиола; 2 — полиарилат из диметилдиана

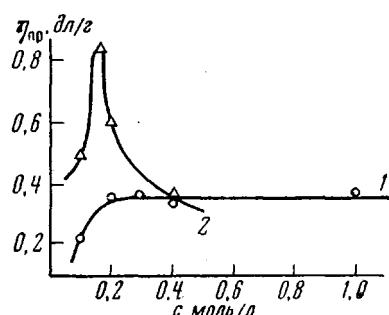


Рис. 5

пол (р K_a в воде 9,98) реагирует с хлористым бензоилом с большей скоростью, чем метанол (р K_a в воде 15,5) [3]. На основе этого можно полагать, что в случае диметилдиана и 1,6-гександиола будет наблюдаться та же тенденция: бисфенол будет реагировать быстрее, чем гликоль. Это обстоятельство и приведет к тому, что на основе первого диола будут образовываться полизифиры более высокомолекулярные и с большим выходом. Возможно, что при проведении процесса в присутствии менее сильных третичных аминов, например пиридина, картина может измениться.

Выводы

1. Изучены некоторые закономерности низкотемпературной полиэтерификации 1,6-гександиола и бис-(4-окси-3-метилфенил)-2,2-пропана (диметилдиана) с хлорангидридом терефталевой кислоты в присутствии триэтиламина. Найдено, что концентрация и порядок введения исходных реагентов в сферу реакции, гомогенность и гетерогенность реакционной среды, температура поликонденсации и химическое строение диола оказывают существенное влияние на выход и молекулярный вес полиэфиров.

2. Показано, что полиэфиры из 1,6-гександиола и хлорангидрида терефталевой кислоты образуются с меньшим молекулярным весом и выходом по сравнению с полиарилатами на основе диметилдиана. Однако относительно высокие молекулярные веса и выхода алифатических полиэфиров дают возможность использовать метод низкотемпературной полиэтерификации для синтеза полимеров на основе гликолов.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
11 VI 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Виноградова, В. А. Васнеев, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., **B9**, 522, 1967.
2. С. В. Виноградова, В. А. Васнеев, В. В. Коршак, А. В. Васильев, Л. В. Дубровина, Высокомолек. соед., **A13**, 770, 1971.
3. С. В. Виноградова, В. А. Васнеев, В. В. Коршак, Т. И. Митайшили, А. В. Васильев, Докл. АН СССР, **187**, 1297, 1969.
4. Th. Lineke, Liebigs Ann. Chem., **400**, 33, 1913.
5. Словарь органических соединений, Изд-во иностр. лит., т. 2, 1949, стр. 179.
6. С. В. Виноградова, В. А. Васнеев, В. В. Коршак, Т. И. Митайшили, Высокомолек. соед., **A11**, 73, 1969.
7. В. В. Коршак, В. А. Васнеев, С. В. Виноградова, Т. И. Митайшили, Высокомолек. соед., **A10**, 2182, 1968.

INFLUENCE OF THE CHEMICAL STRUCTURE OF DIOLS ON SOME REGULARITIES OF POLYESTERIFICATION CARRIED OUT IN THE PRESENCE OF TRIETHYLAMINE

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

Summary

The influence of the chemical structure of diols on the regularities of polycondensation carried out in the presence of triethylamine under heterogeneous and homogeneous conditions has been studied.