

УДК 541.64:542.954

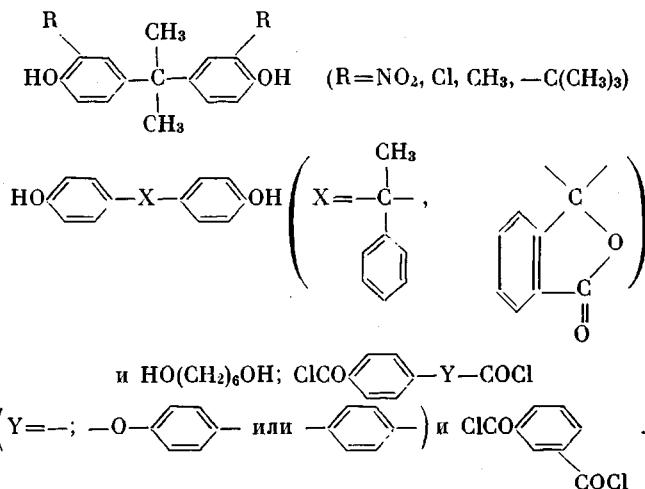
**ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ИСХОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
НА НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ
ПОЛИЭТЕРИФИКАЦИИ**

*B. B. Коршак, Э. Турска, А. В. Васильев,
M. Синярска-Капустинска, С. В. Виноградова,
B. A. Васнев*

Ранее было установлено, что на результаты низкотемпературной полиэтерификации, проводимой в присутствии третичных аминов, большое влияние оказывает химическое строение исходных реагентов [1]. Так, было найдено, что с увеличением кислотности исходного диола реакция низкотемпературной полиэтерификации протекает более успешно [1]. К подобному выводу мы пришли и при исследовании влияния полярных эффектов заместителей фенолов в аналогичной реакции ацилирования [2]. И в этом случае было найдено, что с увеличением кислотности фенола возрастает его реакционная способность.

Представлялось интересным на примере широкого круга исходных диолов и хлорангидридов дикарбоновых кислот проследить влияние их химического строения на некоторые закономерности поликонденсации, проводимой в растворе в дихлорэтане в присутствии триэтиламина.

С этой целью был исследован процесс полиэтерификации следующих диолов и хлорангидридов дикарбоновых кислот:



Результаты исследования закономерностей низкотемпературной поликонденсации четырех из указанных диолов были описаны ранее [3—6].

В качестве ацилирующего агента для диолов был использован хлорангидрид терефталевой кислоты, а в качестве ацилируемого соединения для хлорангидридов дикарбоновых кислот был взят бис-(4-окси-3-хлорфенил)-2,2-пропан (дихлордиан).

Было изучено влияние на характер зависимости молекулярного веса и выхода полимеров следующих факторов: реакционной среды, начальной концентрации, температуры поликонденсации и последовательности введения исходных реагентов в сферу реакции.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. 1,1-*Бис*-(4-оксифенил)-1-фенилэтан, синтезированный конденсацией фенола с ацетофеноном в присутствии соляной кислоты, после обработки *n*-гептаном и двукратной перекристаллизации из толуола имел т. пл. 188–189° (по литературным данным т. пл. 187–188° [7]).

Бис-(4-окси-3-трет.бутилфенил)-2,2-пропан (ди-трет.бутилдиан). синтезированный по методике [8], имел вид застывшей стеклообразной массы, плавящейся в широком интервале температур и хорошо растворимой в органических растворителях.

Можно было предположить, что причиной этого является наличие в продукте реакции смеси изомерных бисфенолов, например *пара*-*пара*-диокси, *пара*-*орто*-диокси и других изомеров.

Для анализа ди-трет.бутилдиана нами был применен метод тонкослойной хроматографии с нанесением хроматографической окиси алюминия на стеклянную пластинку без закрепления.

Для разделения предполагаемых веществ применяли смесь этанола с бензolem, взятых в соотношении 1 : 15. Проявляли хроматограмму в парах иода. На полученной хроматограмме были отчетливо видны три пятна с R_f , 0,36; 0,48 и 0,59.

Выделить ди-трет.бутилдиан из продуктов реакции удалось только после двукратной перекристаллизации из петролейного эфира; следует указать, что выпадение кристаллов искомого бисфенола из раствора происходило очень медленно (в течение 3 суток). Полученный таким образом ди-трет.бутилдиан имел т. пл. 112–114° (по литературным данным т. пл. 114,2–114,6° [8]).

Все остальные использованные диолы были очищены по ранее описанным методикам [1–6] и имели температуры плавления, соответствующие литературным данным. Так, например, 3,3'-дивинитродиан имел т. пл. 135,5–136,5° (метанол), 3,3'-дихлордиан — 91–92° (гексан) и 3,3'-диметилдиан — 138–139° (*n*-ксилол).

Хлорангидриды дикарбоновых кислот и дихлорэтан очищали по методике [1]. Триэтиламин очищали обработкой хлористым бензоилом [9].

Полиэтерификацию осуществляли двумя способами. В первом случае хлорангидрид дикарбоновой кислоты добавляли к раствору диола и триэтиламина (метод А). Во втором — триэтиламин вводили в раствор диола и хлорангидрида дикарбоновой кислоты (метод Б). Исходные соединения брали в реакцию в эквивалентном количестве. Начальная концентрация диола составляла 0,2 моль/л. Поликонденсацию проводили в течение 2 час. Полимеры из раствора в дихлорэтане осаждали метанолом.

Приведенную вязкость определяли для 0,5%-ных растворов полиэфиров в тетрахлорэтане при 25°.

Результаты и их обсуждение

Результаты проведенных опытов приведены в табл. 1. Характерные зависимости приведенной вязкости полимера от температуры поликонденсации даны на рисунке, из которого видно, что зависимость молекулярного веса полиэфиров от температуры поликонденсации имеет полиэкстремальный характер.

Одной из причин такой сложной связи между этими параметрами может быть неподчинение этого процесса аррениусовской зависимости. Это обстоятельство, в свою очередь, возможно вызвано тем, что в данной реакции имеет место конкурирование двух каталитических потоков — общего основного и нуклеофильного [2, 11].

Следует отметить, что на характер зависимости молекулярного веса от температуры и от начальной концентрации реагентов порядок введения исходных веществ в сферу реакции не оказывает заметного влияния, хотя и наблюдается некоторое изменение оптимальных величин этих параметров.

Из табл. 1 также видно, что с увеличением кислотности исходного диола молекулярные веса образующихся полиэфиров имеют тенденцию к увеличению. Как уже отмечалось ранее, это явление хорошо объясняется с точки зрения общего основного катализа [2].

Надо отметить, что при оценке результатов полиэтерификации, проводимой с использованием *бис*-ортозамещенных бисфенолов, в ряде случаев

Таблица 1

Результаты низкотемпературной поликонденсации хлорангидрида терефталевой кислоты с различными диолами

Исходный диол	$pK_{A_1}^{25^\circ}$	Метод проведения поликонденсации	Оптимальная температура, °C (концентрация диола 0,2 моль/л)	Выход полизифира, %	** $\eta_{\text{пр}}$ в тетрахлорэтане, дЛ/г	Оптимальная концентрация диола, моль/л (температура реакции, °C)	Выход полизифира, %	** $\eta_{\text{пр}}$ в тетрахлорэтане, дЛ/г
3,3'-Динитродиан	10,0	A	70	98	3,60	0,15 (50°)	98	3,68
		B	20	98	3,43	0,20 (50°)	98	3,61
		B	50	99	3,61			
		B	10	98	2,82			
3,3'-Дихлордиан	12,5	A	30	98	4,48 (221000; 520)	0,30 (30°)	97	5,90 (367000; 860)
		B	-10	97	4,08 (167000; 390)			
		B	30	97	4,20			
		B	0	98	4,00	0,10 (30°)	98	4,40
Фенолфталеин	12,6	A	50	98	1,76 (60000; 130)	0,20 (50°)	98	1,76 (60000; 130)
		B	50	96	1,80	0,30 (50°)	97	2,02
1,1-Бис-(4-оксифенил)-1-фенилэтан	13,0	A	60	97	2,20	0,15 (60°)	98	2,38
		B	-30	97	1,80			
		B	60	97	1,80 (76000; 190)			
		B	-20	98	1,94 (80000; 210)	0,20 (60°)	97	1,80 (76000; 190)
3,3'-Диметилдиан	13,1	A	40	97	2,10	0,20 (40°)	96	2,10
		B	-20	96	2,00			
		B	40	97	2,20 (43300; 110)	0,20 (40°)	95	2,20 (43300; 110)
		B	0	96	3,20 (83200; 220)			
3,3'-Ди-трет.бутилдиан	13,2	A	0—80	84	0,13 (2800; 6) ***	—	—	—
		B	0—80	83	0,13			
1,6-Гександиол	15,5 *	A	40	70	0,40	1,0—2,0 (40°)	88	0,60
		B	40	70	0,58 (22000; 90)	2,0 (40°)	88	0,60
			-30	60	0,49			

* pK_{A_1} в воде, остальные — в диметилсульфокисиде [10].** В скобках приведены M_w и n_{sp} (число элементарных звеньев). Молекулярные веса определены методом светорассеяния в хлороформе.

*** Молекулярный вес определен эбулиоскопическим методом в хлороформе.

Таблица 2

Результаты низкотемпературной поликонденсации дихлордиана с хлорангидридами ароматических дикарбоновых кислот

Опыт. №	Исходные хлорангидриды	Метод проведения поликонденса- ции	Поликонденсация при концентрации дихлор- диана 0,2 моль/л			Поликонденсация при 30°		
			оптимальная температура, °С	выход полиарилата, %	* $\eta_{\text{пр}}$ в тетрахлорэтане, дл/г	оптимальная концентрация дихлордиана, моль/л	выход полиарилата, %	** $\eta_{\text{пр}}$ в тетрахлорэтане, дл/г
1	Терефталевой кислоты	A	30	98	4,48(221000; 520)	0,3	97	5,90(367000; 860)
		B	-10	97	4,08(167000; 390)	0,1	98	4,40
		B	30	97	4,20	0,1	98	4,40
		B	0	98	4,00			
2	Изофталевой кислоты	A	30	97	1,62(169000; 400)	0,3	98	1,81
		B	-10	98	1,25	0,2	98	1,31(115000; 270)
		B	30	98	1,32	0,2	98	1,31(115000; 270)
		B	-20	97	1,31			
3	4,4'-Дифенилоксиддикарбо- новой кислоты	A	(50)	92	1,00	0,3 **	92	1,21
		B	-10	91	0,81	0,2 **	91	1,02(29000; 50)
		B	50	91	1,02(29000; 50)	0,2 **	91	1,02(29000; 50)
		B	0	90	0,92(25000; 45)			
4	4,4'-Дифенилдикарбоновой кислоты	A	30	95	0,82(20000; 40)	0,3	96	0,91(27000; 50)
		B	-10	96	0,95(30000; 50)	0,2	95	0,91
		B	30	96	0,91	0,2	95	0,91
		B	0	95	0,93			

* В скобках приведены \bar{M}_w и \bar{n}_w (число элементарных звеньев). Молекулярный вес определен методом светорассеяния в хлороформе.

** Оптимальная концентрация хлорангидрида 4,4'-дифенилоксиддикарбоновой кислоты найдена при 50°.

необходимо учитывать явление *ортого*-эффекта. Так, большой размер *ортого*-заместителя (в нашем случае это *ортого*-трет.бутильная группа) приводит к значительному понижению молекулярного веса и выхода полиэфира (степрический эффект).

Этот вывод хорошо согласуется с результатами конкурирующего ацилирования *ортого*-замещенных фенолов, где было показано, что *ортого*-трет.бутилфенол в этой реакции малореакционноспособен [2].

Наряду с диолами было рассмотрено влияние химического строения хлорангидридов дикарбоновых кислот на закономерности низкотемпературной полимеризации (табл. 2).

Можно было полагать, что увеличение реакционной способности хлорангидридов дикарбоновых кислот, происходящее с ростом их электрофильтности, приведет к увеличению молекулярного веса полиэфиров.

Ранее было показано, что хлорангидриды ароматических дикарбоновых кислот в присутствии триэтиламина по своей реакционной способности по отношению к фенолу располагаются в следующий ряд: хлорангидрид терефталевой кислоты > > хлорангидрид изофталевой кислоты > хлорангидрид 4,4'-дифенилоксидикарбоновой кислоты [12].

Действительно, оказалось, что величины молекулярных весов полиарилатов, расположенные по степени их возрастания, дают тот же ряд хлорангидридов дикарбоновых кислот, что и приведенный выше.

Следует отметить, что уменьшение реакционной способности диолов и хлорангидридов дикарбоновых кислот приводит не только к уменьшению величины молекулярных весов полимеров, но и обуславливает нивелирование зависимости молекулярного веса полиэфиров от температуры реакции.

На основании проведенного исследования можно предположить, что низкотемпературная полимеризация протекает по сложному механизму, что затрудняет установление прямой связи между молекулярным весом и выходом полимера и параметрами этого процесса, например температурой реакции.

Очевидно, можно предвидеть лишь довольно широкие области температур поликонденсации, в которых будут находиться оптимальные температуры, обеспечивающие получение полиэфиров с максимально высокими молекулярным весом и выходами.

Выводы

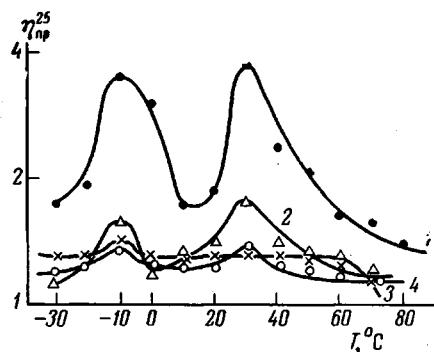
1. Изучено влияние на закономерности протекания низкотемпературной полимеризации химического строения семи диолов и четырех хлорангидридов дикарбоновых кислот.

2. Показано, что с увеличением кислотности диола молекулярные веса образующихся полиэфиров возрастают.

3. Найдено, что с уменьшением реакционной способности хлорангидридов дикарбоновых кислот и диолов уменьшаются молекулярные веса получаемых полиарилатов и происходит нивелирование зависимости молекулярного веса от температуры полимеризации.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
30 X 1970



Зависимость приведенной вязкости полиарилатов в тетрахлорэтане от температуры поликонденсации (метод А). Номера кривых соответствуют номерам опытов в табл. 2

ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Виноградова, В. А. Васнеев, В. В. Коршак, Т. И. Митайшили, Высокомолек. соед., А12, 1108, 1970.
 2. С. В. Виноградова, В. А. Васнеев, В. В. Коршак, А. В. Васильев, Ю. И. Перфилов, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 2138.
 3. С. В. Виноградова, В. А. Васнеев, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., Е9, 522, 1967.
 4. С. В. Виноградова, В. А. Васнеев, В. В. Коршак, А. В. Васильев, Л. В. Дубровина, Высокомолек. соед., А13, 770, 1971.
 5. С. В. Виноградова, А. В. Васильев, В. А. Васнеев, Л. В. Дубровина, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, серия химич., 1971, 1770.
 6. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. В. Васильев, В. А. Васнеев, Высокомолек. соед., А14, 56, 1972.
 7. E. Wugk, Liebigs Ann. Chem., 363, 275, 1908.
 8. Пат. США 2917550, 1959; Chem. Abstrs. 54, 7656, 1960.
 9. С. В. Виноградова, В. А. Васнеев, В. В. Коршак, Т. И. Митайшили, Высокомолек. соед., А11, 73, 1969.
 10. В. В. Коршак, А. П. Кречков, С. В. Виноградова, Н. М. Алдарова, Е. Л. Баранов, М. В. Славгородская, А. И. Тарасов, Т. И. Митайшили, Сб. Реакционная способность органических соединений, Тарту, 1970, вып. 7, стр. 286.
 11. С. В. Виноградова, В. А. Васнеев, В. В. Коршак, Т. И. Митайшили, А. В. Васильев, Докл. АН СССР, 187, 1297, 1969.
 12. С. В. Виноградова, В. А. Васнеев, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., Е13, 600, 1971.
-

INFLUENCE OF THE CHEMICAL STRUCTURE OF STARTING COMPOUNDS ON SOME REGULARITIES OF LOW-TEMPERATURE POLYESTERIFICATION

*V. V. Korshak, E. Turska, A. V. Vasil'ev,
M. Stnyarska-Kapustinska, S. V. Vinogradova,
V. A. Vasnev*

Summary

Some regularities of low-temperature polyesterification carried out in the presence of triethylamine have been studied.
