

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVI

СОЕДИНЕНИЯ

1974

№ 11

УДК 541.64:542.954

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ СОВМЕСТНОЙ НЕРАВНОВЕСНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

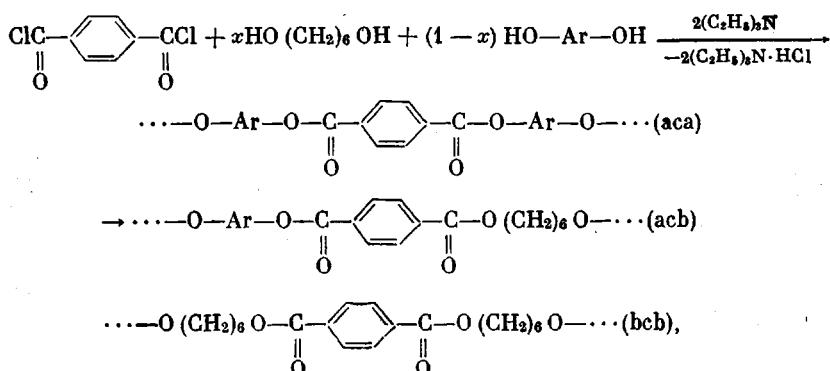
*В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Васнев,
Ю. И. Перфилов, П. О. Окулевич*

На примере взаимодействия бисфенолов и гексаметиленгликоля с хлорангидридом терефталевой кислоты в присутствии триэтиламина с использованием метода ЯМР-Н¹ исследовано влияние реакционной способности исходных веществ и условий проведения процесса на строение макромолекул смешанного полимера, образующегося в результате неравновесной поликонденсации в растворе.

В настоящее время для синтеза сополимеров применяют равновесную и неравновесную поликонденсации. Методом ЯМР было показано, что в условиях высокотемпературной (равновесной) поликонденсации дикарбоновых кислот с гликолями при соответствующих условиях проведения процесса реакции межцепного обмена приводят к статистическому распределению элементарных звеньев в макромолекулах [1].

Цель настоящего исследования — изучение влияния реакционной способности исходных веществ и условий проведения процесса на формирование цепи смешанного полимера, получаемого совместной неравновесной поликонденсацией в растворе. В литературе отсутствуют данные о строении таких сополимеров.

В качестве объекта исследования были выбраны сложные сополиэфиры, получаемые акцепторно-катализитической полиэтерификацией в присутствии третичных аминов. Известно, что этот метод является типичным неравновесным процессом, в котором практически не протекают обменные реакции [2].



где $0 < x < 1$.

Относительное содержание триад аса,acb и bcb в сополимерах определяли методом ЯМР высокого разрешения [3].

Экспериментальная часть

Исходные соединения и растворители очищали по описанным методикам и их константы соответствовали литературным данным.

Совместную поликонденсацию проводили при 40° в одну, две или три стадии. Причем в случае одно- и двухстадийной сополиконденсации на первой стадии применяли разные последовательности введения исходных реагентов в сферу реакции (методы А или Б).

Суммарная концентрация исходных диолов составляла 0,2 моль/л.

Одностадийная поликонденсация. Метод А. К раствору диолов (по 0,0025 моля) и триэтиламина (0,01 моля) в дихлорэтане (ДХЭ) добавляли хлорангидрид терефталевой кислоты (0,005 моля) в твердом виде или в растворе ДХЭ (1 моль/л). В последнем случае раствор хлорангидрида вносили в реакционную смесь через капельную воронку в течение заданного промежутка времени. Через 60 мин. после добавления хлорангидрида терефталевой кислоты полученный сополимер из реакционной среды высаживали этанолом, отфильтровывали, промывали на стеклянном пористом фильтре этанолом, водой до отрицательной пробы на ионы хлора с азотно-кислым серебром, затем снова этанолом и сушили в вакууме при 40–60° в течение 15–20 час.

По методу Б триэтиламин добавляли к раствору диолов и хлорангидрида терефталевой кислоты в ДХЭ.

Двухстадийная поликонденсация. Метод А. На первой стадии реакции к раствору одного из диолов (0,0025 моля) и триэтиламина (0,01 моля) в ДХЭ добавляли хлорангидрид терефталевой кислоты (0,005 моля) в твердом виде или в ДХЭ (1 моль/л, в последнем случае в течение 15 мин.). Через 30 мин. после введения всего количества хлорангидрида терефталевой кислоты добавляли к реакционной смеси второй диол (0,0025 моля) и продолжали поликонденсацию еще 1 час.

Метод Б. На первой стадии реакции в раствор хлорангидрида терефталевой кислоты и диола в ДХЭ вводили триэтиламин. Через 30 мин. добавляли второй диол и продолжали поликонденсацию 1 час.

Трехстадийная поликонденсация. Отдельно проводили поликонденсацию каждого из диолов (0,0025 моля) с хлорангидридом терефталевой кислоты в среде ДХЭ в присутствии триэтиламина (метод Б). В одном из растворов хлорангидрид находится в избытке, в другом – в недостатке по отношению к диолу, однако суммарные мольные количества функциональных групп сомономеров и интермономера в обеих реакционных системах равны.

Приведенные вязкости растворов сополимеров (0,5 г сополимера в 100 мл тетрахлорэтана) измеряли при 25°.

Спектры ЯМР-Н¹ высокого разрешения 10%-ных растворов сополизифиров в тетрахлорэтане снимали на спектрометре «Perkin – Elmer» на частоте 60 МГц при 34°. Степень неупорядоченности *B* и длины блоков *n* сополимеров вычисляли по формулам Ямадоро и Мурено [1].

Результаты и их обсуждение

Для исследования влияния относительной реакционной способности диолов на строение сополизифиров проводили совместную одностадийную поликонденсацию хлорангидрида терефталевой кислоты с тремя парами диолов, обладающих различными константами сополиконденсации (*r*=–5–33) [4]. Началом реакции служило введение триэтиламина в раствор исходных соединений ДХЭ (метод Б).

Анализ полученных сополизифиров методом ЯМР показал, что параметры, характеризующие распределение элементарных звеньев по полимерным цепям, а именно: относительное содержание триад аса, acb и bcb, степень неупорядоченности *B* сополимера и средняя длина *n* блоков, мало зависят от различия в реакционной способности исходных сомономеров (табл. 1). Во всех случаях степень неупорядоченности сополимеров имеет значение, близкое к единице (*B*=1,08–1,24), что свидетельствует о том, что распределение элементарных звеньев в макромолекулах приближается к статистическому.

На примере поликонденсации хлорангидрида терефталевой кислоты с бис-(3-хлор-4-оксифенил)-2,2-пропаном (дихлордианом) и гексаметиленгликолем (*r*~33) было изучено влияние мольного соотношения диолов (от 0,2 : 0,8 до 0,8 : 0,2) в исходной смеси на строение сополизифиров. Было установлено, что при эквимольном соотношении сомономеров в исходной смеси вероятности расположения звена bc после звена ac *P_{ab}* и расположе-

Таблица 1

Влияние реакционной способности диолов на строение сополиэфиров, полученных при проведении совместной поликонденсации по методу Б дихлорангидрида терефталевой кислоты, гексаметиленгликоля и бисфенолов
(Соотношение диолов равномольное)

Бисфенол	$r = k_{\text{ArOH}} / k_{\text{CH}_2\text{OH}}$ [4]	Выход сополимера, %	$\eta_{\text{пр}}$	Содержание триад, мол. доли			Содержание звеньев, мол. доли		Вероятности расположения звеньев		Длина блоков	B	
				aca	acb	bcb	N_{ac}	N_{bc}	P_{ab}	P_{ba}			
Одностадийная поликонденсация													
3,3'-Диметил-4,4'-диоксидифенил-2,2-пропан(диметилдиан)	5,3	91	0,31	0,19	0,62	0,19	0,50	0,50	0,62	0,62	1,6	1,6	1,24
4,4'-Диоксидифенилметилфенилметан	13,3	97	0,45	0,23	0,54	0,23	0,50	0,50	0,54	0,54	1,9	1,9	1,08
Дихлордиан	33	93	0,52	0,22	0,56	0,22	0,50	0,50	0,56	0,56	1,8	1,8	1,12
Двухстадийная поликонденсация*													
Диметилдиан (1)	∞	95	0,34	0,19	0,64	0,17	0,51	0,49	0,63	0,65	1,6	1,5	1,22
Диметилдиан (2)	∞	90	0,37	0,16	0,66	0,18	0,49	0,51	0,67	0,65	1,5	1,5	1,32
Дихлордиан (2)	∞	97	0,41	0,16	0,64	0,20	0,48	0,52	0,67	0,61	1,5	1,6	1,28

* Цифра в скобках после обозначения бисфенола указывает стадию на которой его вводили в поликонденсацию.

ния звена ac после звена bc P_{ba} равны между собой. Уменьшение мольного содержания одного из сомономеров, например дихлордиана, приводит к увеличению вероятности P_{ab} и соответственно к уменьшению P_{ba} . Однако степень неупорядоченности сополимеров ($B=P_{\text{ab}}+P_{\text{ba}}$) не зависит от мольного соотношения сомономеров в исходной смеси и имеет значение, приближающееся к единице ($B=1,09-1,15$).

Рассмотренные выше сополиэфиры, синтезированные в гомогенных условиях, были получены на основе сомономеров, максимальная константа поликонденсации которых равна 33. Проведение постадийной совместной поликонденсации моделировало бесконечно большое различие в реакционной способности сомономеров ($r \rightarrow \infty$). Действительно при бесконечно большом значении r совместная поликонденсация должна протекать в две стадии: вначале вступит в реакцию более активный сомономер и только затем примет участие в поликонденсации менее реакционноспособный сомономер.

Следует отметить, что многие исследователи предлагают постадийный способ проведения совместной поликонденсации, как удобный метод синтеза блок-сополимеров. Однако оказалось, что в сополиэфирах, полученных постадийной поликонденсацией, распределение звеньев по цепям приближается к статистическому ($B \sim 1,3$) (табл. 1). Таким образом, даже моделирование бесконечно большого различия в реакционной способности сомономеров не привело к образованию блок-сополимеров. При проведении постадийной поликонденсации хлорангидрида терефталевой кислоты с дихлордианом и гексаметиленгликолем при их различном мольном соотношении также не были получены блок-сополимеры.

С нашей точки зрения, причина этого явления заключается в том, что в условиях постадийной загрузки сомономеров на первой стадии существенно нарушается правило эквивалентности функциональных групп. Получить в условиях совместной поликонденсации в растворе при значитель-

ном избытке интермономера полимер с достаточно высоким молекулярным весом невозможен.

Следует отметить, что значение степени неупорядоченности синтезированных сополимеров (табл. 1) несколько превышает единицу (при статистическом распределении $B=1$). Такая величина B указывает на больший вклад триады acb, чем это требует статистическое распределение звеньев. Причиной этого, вероятно, является уменьшение реакционной способности второй группы хлорангидрида терефталевой кислоты (интермономера) после того, как первая вступит в реакцию. Известно, что у хлорангидрида терефталевой кислоты в реакции с фенолом в присутствии триэтиламина (диоксан, 30°) реакционная способность второй COCl-группы уменьшается в 1,5 раза [5]. Таким образом, имеется полное соответствие между кинетическими данными и результатами настоящей работы.

Можно было полагать, что при постепенном введении интермономера, если скорость его взаимодействия с более реакционноспособным сомономером будет выше скорости поступления интермономера в зону реакции, совместная поликонденсация будет протекать в условиях недостатка хлорангидрида терефталевой кислоты. Тогда при $r \neq 1$ интермономер преимущественно будет реагировать с более реакционноспособным сомономером. В этих условиях в некоторый момент времени реализуется правило эквивалентности групп COCl интермономера и групп OH более активного сомономера и тем самым создаются оптимальные условия для роста соответствующих полимерных цепей.

Введение интермономера в зону реакции осуществляли двумя способами. В первом случае к раствору диолов и триэтиламина добавляли сразу весь интермономер в твердом виде и постепенность его введения в зону реакции обеспечивалась скоростью его растворения. Во втором случае вместо твердого хлорангидрида использовали его раствор в ДХЭ, который подавали в зону реакции с известной скоростью.

По первому способу была проведена совместная поликонденсация хлорангидрида терефталевой кислоты с пятью парами диолов с различной константой сополиконденсации ($r=5,3-33$) (табл. 2).

Таблица 2

Влияние реакционной способности диолов на строение сополизированных одностадийной совместной поликонденсацией по методу А дихлорангидрида терефталевой кислоты, гексаметиленгликоля и бисфенолов
(Соотношение диолов равномольное)

Бисфенол	r [4]	Выход сополимера, %	$\eta_{\text{пр}}^{\text{вд}}$, дл/г	Длина блоков		B
				\bar{n}_{ac}	\bar{n}_{bc}	
Диметилдиан	5,3	95	0,47	4,4	4,4	0,46
4,4'-Диоксидифенил-флуорен	12,6	95	0,50	5,6	5,6	0,36
4,4'-Диоксидифенил-метилфенилметан	13,3	90	0,54	5,4	5,1	0,38
3,3'-Динитро-4,4'-диоксидифенил-2,2'-пропан	~ 31	96	0,55	8,2	8,5	0,24
Дихлордиан	~ 63	95	0,62	9,2	9,2	0,22

Было установлено, что введение интермономеров в твердом виде в зону реакции способствует образованию блок-сополимеров ($B=0,22-0,46$), причем длина блоков и степень неупорядоченности сополимеров зависит от константы сополиконденсации. Увеличение константы сополиконденса-

ции, т. е. увеличение различия в реакционной способности сомономеров приводит к уменьшению степени неупорядоченности и увеличению средней длины блоков (табл. 2).

Исследование влияния мольного соотношения сомономеров в исходной смеси, проведенное на примере взаимодействия хлорангидрида терефталевой кислоты с дихлордианом и гексаметиленгликолем, показало, что и в этом случае образуются блок-сополимеры.

Одной из причин зависимости длины блоков в сополимере от константы сополиконденсации могла быть зависимость молекулярного веса однородных макромолекул от соотношения скорости взаимодействия интермономера с более реакционноспособным сомономером и скорости поступления интермономера в реакционную зону. Для проверки этого предположения были получены гомополимеры из хлорангидрида терефталевой кислоты и одного диола (дихлордиан или гексаметиленгликоль), взятого в недостатке. Действительно, оказалось, что в случае дихлордиана приведенная вязкость полиарилатов зависит от последовательности введения исходных соединений в зону реакции: молекулярные веса выше у полимеров, полученных при добавлении хлорангидрида терефталевой кислоты в твердом виде к раствору бисфенола и триэтиламина.

Таблица 3

Зависимость строения сополиэфиров от последовательности введения исходных диолов в сферу реакции при двухстадийной поликонденсации

Последовательность введения исходных соединений		Выход сополимера, %	$\eta_{\text{пр.}}$, дЛ/г	Длина блоков		B
1 стадия	2 стадия			$\bar{n}_{\text{ас}}$	\bar{n}_{bc}	
HO(CH ₂) ₆ OH *	Дихлордиан	93	0,33	1,6	1,7	1,23
То же	То же	87	0,34	5,6	6,0	0,34
Диметилдиан *	HO(CH ₂) ₆ OH	87	0,35	3,6	3,0	0,61
Дихлордиан *	HO(CH ₂) ₆ OH	86	0,44	9,1	7,7	0,24
То же **	То же	85	0,56	12,5	10,0	0,18

* На первой стадии вводили хлорангидрид терефталевой кислоты в твердом виде.

** Хлорангидрид терефталевой кислоты вводили в дихлортановом растворе в течение 15 мин.

Однако та или иная последовательность введения исходных компонентов мало влияет на приведенную вязкость сополиэфиров, полученных на основе малореакционного гексаметиленгликоля. По-видимому, в этом случае скорость растворения хлорангидрида терефталевой кислоты выше его скорости взаимодействия с гексаметиленгликолем, и нарушение правила эквивалентности функциональных групп в равной степени проявляется как при том, так и при другом способе проведения реакции. Эти результаты объясняют, почему при постстадийном способе поликонденсации введение хлорангидрида терефталевой кислоты в твердом виде к раствору диола и триэтиламина дает возможность получить в зависимости от реакционной способности диола сополимеры с различной длиной блоков (табл. 3). Использование на первой стадии реакции гексаметиленгликоля приводит к статистическому распределению элементарных звеньев в сополиэфире. Рост реакционной способности диола вызывает уменьшение степени неупорядоченности сополиэфира и соответственно возрастание длины блоков (табл. 3).

По второму способу постепенность введения интермономера обеспечивалась использованием его растворов, которые подавали в зону реакции с той или иной скоростью. Если весь раствор хлорангидрида терефталевой кислоты сразу добавить к раствору бисфенола, гексаметиленгликоля и триэтиламина, то величина степени неупорядоченности полученного сопо-

лимера приближается к значению, соответствующему статистическому распределению звеньев. При достаточно продолжительном введении интермономера в зону реакции значение степени неупорядоченности уменьшается и величина B зависит от константы сополиконденсации (рис. 1).

Таким образом, постепенное добавление интермономера к раствору сомономеров и акцептора-катализатора обеспечивает образование блок-сополимеров. Размер блоков в сополимере зависит от константы сополиконденсации сомономеров и продолжительности введения интермономера в зону реакции.

Была исследована возможность получения блок-сополимеров трехстадийной поликон-

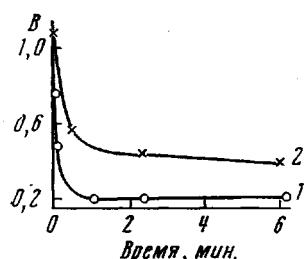


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость B сополиэфира от продолжительности введения раствора хлорангидрида терефталевой кислоты в растворы дихлордиана, гексаметиленгликоля и триэтиламина (1) и диметилдиана, гексаметиленгликоля и триэтиламина (2)

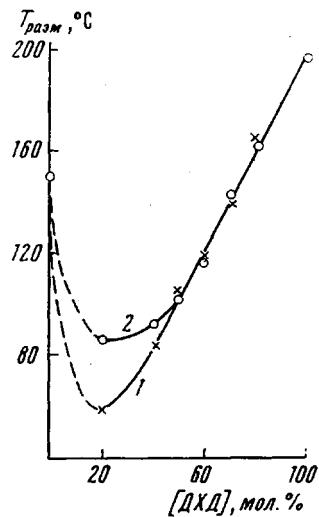


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость температуры размягчения статистических (1) и блок-сополимеров (2) дихлордиана (ДХД), гексаметиленгликоля и терефталевой кислоты от их состава

денсацией, т. е. в условиях, когда проводят поликонденсацию каждого сомономера с интермономером в различных реакционных объемах. Интермономер в одном случае вводят в избытке по отношению к сомономеру, в другом — в недостатке с таким расчетом, чтобы суммарные мольные количества функциональных групп интермономера и сомономеров в обоих реакционных объемах были равны. После окончания поликонденсации в каждой из систем их объединяют, и реакция начинает протекать между образовавшимися макромолекулами и непрореагировавшими исходными соединениями (табл. 4).

Было найдено, что степень неупорядоченности и средняя длина блоков в сополимере в значительной мере определяются величиной отклонения от эквивалентности взаимодействующих функциональных групп в каждой из систем. Так, наименьшее значение степени неупорядоченности получено при наибольшем приближении к эквивалентности функциональных групп интермономера и сомономера (табл. 4).

В результате проведенных исследований нами был получен ряд сополиэфиров различного состава и строения. Представляло интерес оценить влияние указанных факторов на некоторые свойства синтезированных продуктов.

Данные рентгеноструктурного анализа показали, что сополимеры в большинстве случаев являются аморфными продуктами и только при зна-

чительном содержании гликольтерефталатных звеньев превращаются в кристаллические вещества с малой степенью упорядоченности. Так, для сополимеров со статистическим распределением элементарных звеньев кристаллическое малоупорядоченное состояние наблюдается при мольном

Таблица 4

Зависимость строения сополиэфиров от мольного соотношения
хлорангидрид терефталевой кислоты : диол при
трехстадийной полизтерификации

Мольное соотношение хлорангидрид : диол			Выход сополимера, %	$\eta_{\text{пр}}, \text{dl/g}$	Длина блоков		B
	дихлордиан	гексаметиленгликоль			\bar{n}_{ac}	\bar{n}_{bc}	
0,5:1	1,5:1	92	0,31	2,4	2,6	0,81	
0,7:1	1,3:1	89	0,45	3,2	3,8	0,57	
0,9:1	1,1:1	93	0,69	5,8	7,7	0,30	

содержании в сополимере остатков гликоля $\geq 80\%$. Кристаллические малоупорядоченные блок-сополиэфиры получены при более низком содержании гликольтерефталатных звеньев ($\geq 60\%$), т. е. для сополимеров с блочным строением свойственна большая тенденция к кристаллизации, чем статистическим сополиэфирам того же самого состава. При исследовании зависимости температуры размягчения от состава блок- и статистических сополимеров было найдено, что эта зависимость изменяется по кривой с минимумом (рис. 2).

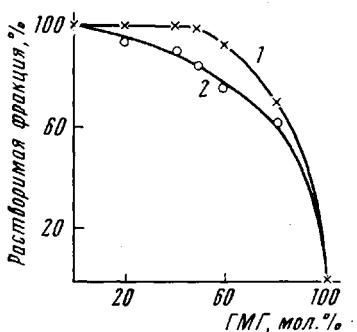


Рис. 3. Зависимость растворимости сополимеров дихлордиана, гексаметиленгликоля (ГМГ) и терефталевой кислоты от их состава (10 мл циклогексанона на 0,4 г сополимера, 24 часа при 20°):

1 — статистический сополиэфир ($B=1,09-1,15$), 2 — блок-сополиэфир ($B=0,20-0,39$)

Термогравиметрический анализ исследуемых полимеров показал, что при 350 и 400° величины скоростей разложения сополимеров терефталевой кислоты, гексаметиленгликоля и дихлордиана на воздухе занимают промежуточное положение между значениями скоростей разложения соответствующих гомополимеров. Причем скорость разложения статистического сополимера несколько выше, чем скорость разложения блок-сополимеров.

Растворимость сополиэфиров была определена нами в циклогексаноне, диоксане и хлорбензоле. Оказалось, что увеличение содержания в сополимерах гексаметиленгликольтерефталатных звеньев приводит к уменьшению их растворимости, причем при одинаковом составе статистическим сополимерам свойственна несколько более высокая растворимость, чем блок-сополимерам (рис. 3).

Таким образом, изменение характера распределения элементарных звеньев в полимерной цепи смешанного полимера сопровождается изменением его свойств.

Институт
элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
20 II 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Yamadero, M. Murano, J. Polymer Sci., 5, A-1, 2259, 1967.
2. Л. В. Дубровина, С. А. Павлова, В. А. Васнеев, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., А12, 1308, 1970.
3. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, П. О. Окулевич, Ю. И. Перфилов, В. А. Васнеев, Э. И. Федин, Изв. АН СССР, серия химич., 1972, 1629.
4. С. В. Виноградова, В. А. Васнеев, Ю. И. Перфилов, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., Б14, 457, 1972.
5. А. И. Тарасов, В. А. Васнеев, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Сб. Вопросы физико-химии полимеров, Нальчик, 1973, стр. 52.