

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (4) XVI

1974

№ 3

УДК 541.64 : 542.954

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ АКЦЕПТОРНО-КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИЭТЕРИФИКАЦИИ

*B. B. Коршак, B. A. Васнеев, C. B. Виноградова,
A. B. Васильев*

Исследовано влияние на молекулярный вес и выход сложных полиэфиров химического строения исходных соединений, концентрации и последовательности их введения в сферу реакции, температуры и продолжительности акцепторно-катализитической поликонденсации.

Поликонденсация дигалогенангидридов дикарбоновых кислот с диолами, проводимая в присутствии третичных аминов, является характерным примером неравновесной полизтерификации, которая из-за относительно невысокой температуры реакции получила название «низкотемпературной поликонденсации в растворе».

На наш взгляд, этот термин, характеризующий лишь внешнюю сторону поликонденсации, неудачен.

В результате исследования механизма низкотемпературной поликонденсации было показано, что в данном процессе имеет место тот или иной катализитический поток, так как третичный амин играет роль катализатора реакции [1, 2].

Нам представляется, что поликонденсацию дигалогенангидридов дикарбоновых кислот с диолами, осуществляющую в присутствии третичного амина, лучше называть не низкотемпературной, а акцепторно-катализитической полизтерификацией.

В данной статье приведены результаты исследований некоторых закономерностей акцепторно-катализитической полизтерификации.

Экспериментальная часть

Все использованные бисфенолы, хлорангидриды дикарбоновых кислот, дихлорэтан и ацетон очищали по ранее описанным методикам [3–8]. Триэтиламин и пиридин очищали обработкой хлористым бензоилом [5].

Полизтерификацию 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. Поликонденсацию проводили в течение 2 час. Полимеры из раствора в дихлорэтане осаждали 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 в среднем 2–3 раза.

Результаты и их обсуждение

При изучении влияния температуры синтеза на молекулярный вес и выход полизифиров было найдено, что когда для акцепторно-катализитической полизтерификации, осуществленной в гомогенных условиях (в дихлорэтане), в присутствии триэтиламина используются относительно высокореакционноспособные исходные соединения (бисфенолы и хлорангидриды дикарбоновых кислот), зависимость молекулярного веса полизифиров от температуры реакции имеет вид кривой с двумя максимумами (рис. 1). Такая зависимость была получена для восьми пар исходных соединений.

и двух последовательностей их введения [5–8]. Температуры этих максимумов оказались равными: для метода А 40 ± 10 и $-10 \pm 10^\circ$, для Б — -40 ± 10 и $0 \pm 10^\circ$. Одной из причин наблюдаемой нами сложной зависимости молекулярного веса полиэфира от температуры поликонденсации может быть отсутствие аррениусовой зависимости между константой скорости роста цепи макромолекул и температурой реакции.

Весьма вероятно, что появление двух максимумов на кривой зависимости молекулярного веса полиарилатов от температуры полиэтерификации может быть вызвано и другими причинами, например протеканием в условиях акцепторно-катализитической полиэтерификации побочных реакций, влияние которых на величину молекулярного веса полимера зависит от температуры в различной степени.

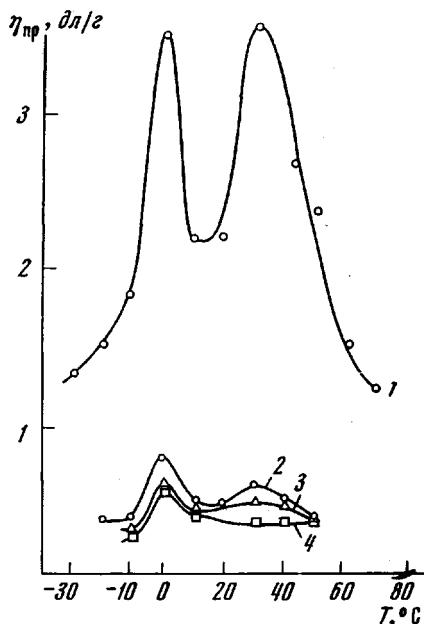


Рис. 1

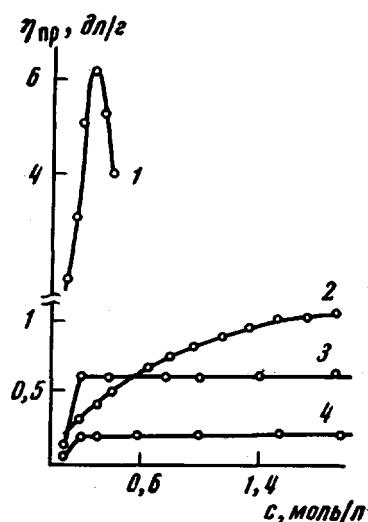


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости полиарилата дихлордиана и терефталевой кислоты от температуры реакции (метод Б):

Выдержка раствора хлорангидрида и триэтиламина перед введением дихлордиана: 1 — 0, 2 — 1, 3 — 5 и 4 — 10 мин. Концентрация исходных соединений 0,2 моль/л.

Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости полиэфиров от концентрации с исходных соединений. Полимеры получены в дихлорэтане по методу А из хлорангидрида терефталевой кислоты и дихлордиана (1, 2) или 1,6-гександиола (3, 4). Акцептор — триэтиламин (1, 3) и пиридин (2, 4), температура 30 (1, 2) и 40° (3, 4).

Особенно благоприятные условия для протекания побочных реакций реализуются тогда, когда диол добавляют к раствору хлорангидрида дикарбоновой кислоты и триэтиламина в дихлорэтане. Осуществление полиэтерификации таким методом создает большие возможности для вступления дихлорангидрида дикарбоновой кислоты во взаимодействие с активными примесями, находящимися в реакционной среде. Действительно, оказалось, что даже кратковременная (1 мин.) выдержка раствора хлорангидрида терефталевой кислоты и триэтиламина перед добавлением бисфенола приводит к существенному понижению молекулярного веса полученного таким образом полиарилата по сравнению с молекулярным весом полимеров, синтезированных по методу Б (рис. 1).

Интересным является тот факт, что по мере увеличения продолжительности выдерживания раствора хлорангидрида терефталевой кислоты

и триэтиламина один из максимумов на кривой зависимости молекулярного веса полиарилата от температуры реакции исчезает (рис. 1). Это свидетельствует о том, что высказанное нами предположение о связи поликсстримального характера рассматриваемой зависимости с протеканием побочных реакций вполне правдоподобно.

Проведение акцепторно-катализитической полиэтерификации в гетерогенных условиях (в ацетоне) [5–7], так же как и низкая реакционная способность хотя бы одного из исходных реагентов (ди-трет.бутилдиан-

Таблица 1

**Акцепторно-катализитическая поликонденсация дихлордиана
с галогенангидридами изофталевой кислоты в присутствии триэтиламина
в дихлорэтане**

Дигалоген- ангидрид изофталевой кислоты	Метод provеде- ния поли- конден- сации	T, °C	Конcenтра- ция бисфе- нола, моль/л	Выход полиарилата, %	$\eta_{\text{пр}},$ dl/g (в тетрахлор- этане)
Дихлор- ангидрид	A	30	0,2	97	1,62 *
		30	0,3	98	1,81
	B	-10	0,2	98	1,25 **
		30	0,2	98	1,32
Дифтор- ангидрид	A	-20 – 80	0,2	95	0,30
			0,1	96	0,60
	B	-20 – 80	0,2	96	0,30

* $\bar{M}_w = 169\,000$; ** $\bar{M}_w = 115\,000$.

[8], гексаметиленгликоль [7] или дифторангидрид изофталевой кислоты (табл. 1)), обуславливает отсутствие заметной зависимости молекулярного веса полимеров от температуры реакции.

На выход полиэфиров (95–98%) температура реакции в интервале -10–80° не оказывает существенного влияния. Только при -20 и -30° наблюдается некоторое понижение выхода полимеров.

Таблица 2
**Оптимальные мольные соотношения
третичный амин : диол для акцепторно-
катализитической полиэтерификации
хлорангидрида терефталевой кислоты
с диолами в дихлорэтане**

Диол	Оптимальное мольное соотношение третич- ный амин : диол	
	триэтиламин	пиридин
Дихлордиан	2 : 1	4 : 1
1,6-Гександиол	3 : 1	10 : 1

П р и м е ч а н и е. Концентрация диолов 0,2 моль/л, температура поликонденсации (метод А) 30° для дихлордиана и 40° для 1,6-гександиола.

мой по методам А и Б в гомогенных условиях (в дихлорэтане) в присутствии триэтиламина, средняя величина оптимальной концентрации оказалась равной $0,2 \pm 0,05$ моль/л. Переход к гетерогенным условиям (ацетон) приводит к некоторому понижению средней величины оптимальной концентрации, которая в этом случае оказалось равной $0,15 \pm 0,05$ моль/л.

Низкая реакционная способность хотя бы одного из исходных соединений (гексаметиленгликоль или дифторангидрид изофталевой кислоты)

На выход полиэфиров начальные концентрации мономеров (0,1–0,4 моль/л) существенного влияния не оказывают.

Для полиэтерификации восьми пар исходных соединений, проводимых в гетерогенных условиях (в дихлорэтане) в присутствии оптимальной концентрации триэтиламина, оказалось, что при достаточно высокой реакционной способности исходных соединений зависимость молекулярного веса полимеров от концентрации мономеров имеет вид кривой с одним максимумом [5–8].

На выход полиэфиров начальные концентрации мономеров (0,1–0,4 моль/л) существенного влияния не оказывают.

Для полиэтерификации восьми пар исходных соединений, проводимых в гетерогенных условиях (в дихлорэтане) в присутствии оптимальной концентрации триэтиламина, оказалось, что при достаточно высокой реакционной способности исходных соединений зависимость молекулярного веса полимеров от концентрации мономеров имеет вид кривой с одним максимумом [5–8].

приводит к тому, что в гомогенных условиях величина оптимальной концентрации мономеров повышается до 1—2 моль/л.

Выше обсуждены результаты, полученные при исследовании акцепторно-катализитической полиэтерификации, проводимой в присутствии триэтиламина. Можно было полагать, что химическое строение третичного амина будет оказывать существенное влияние на закономерности изучаемого процесса.

Для выяснения этого вопроса нами было проведено исследование ряда закономерностей акцепторно-катализитической полиэтерификации в присутствии пиридина. В качестве исходных соединений были взяты хлорангидрид терефталевой кислоты и два диола: дихлордиан и 1,6-гександиол.

Оказалось, что оптимальные количества пиридина, при которых получаются полиэфиры с наиболее высокими выходами и молекулярными весами, заметно превышают оптимальные количества триэтиламина (табл. 2).

Замена триэтиламина на пиридин отразилась и на характере зависимости молекулярного веса образующихся полиэфиров от температуры реакции и концентрации исходных соединений. Так оказалось, что приведенные вязкости полимеров, полученных в присутствии пиридина, практически не зависят от температуры. Метод введения исходных реагентов в сферу реакции не оказывает влияния на эту зависимость.

Исследование влияния концентрации исходных соединений на величину молекулярного веса полиэфиров, получаемых в присутствии триэтиламина и пиридина, показало, что для 1,6-гександиола замена триэтиламина на пиридин вызывает уменьшение приведенной вязкости полимера (рис. 2). В случае же дихлордиана приведенная вязкость полиэфира, получаемого в присутствии пиридина, увеличивается с возрастанием концентрации исходных соединений, но все же остается значительно меньше, чем у полиэфиров, синтезированных в присутствии триэтиламина (рис. 2).

На выход полиэфиров замена триэтиламина на пиридин существенно-го влияния не оказывает.

Таким образом, использование в акцепторно-катализитической полиэтерификации вместо триэтиламина пиридин приводит, с одной стороны, к уменьшению молекулярного веса полиэфиров и, с другой стороны, к иному характеру закономерностей поликонденсационного процесса.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
6 IV 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Васнеев, Докл. АН СССР, 191, 614, 1970.
2. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. И. Тарасов, В. А. Васнеев, Л. В. Моргунова, Труды МХТИ им. Менделеева, вып. 70, 1972, стр. 84.
3. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Васнеев, Высокомолек. соед., А10, 1329, 1968.
4. С. В. Виноградова, В. А. Васнеев, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., Б9, 522, 1967.
5. С. В. Виноградова, В. А. Васнеев, В. В. Коршак, А. В. Васильев, Л. В. Дубровина, Высокомолек. соед., А13, 770, 1971.
6. С. В. Виноградова, А. В. Васильев, В. А. Васнеев, Л. В. Дубровина, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, 1971, 1770.
7. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. В. Васильев, В. А. Васнеев, Высокомолек. соед., А14, 56, 1972.
8. В. В. Коршак, Э. Турска, А. В. Васильев, М. Синярска-Капустинская, С. В. Виноградова, В. А. Васнеев, Высокомолек. соед., А14, 1267, 1972.