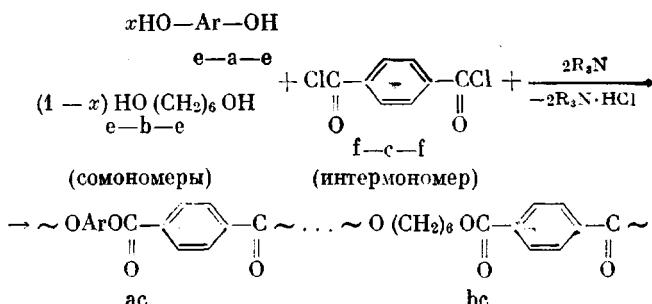


**О СТРОЕНИИ СОПОЛИМЕРОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ
АКЦЕПТОРНО-КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИЭТЕРИФИКАЦИЕЙ
В ПРИСУТСТВИИ ПИРИДИНА**

*B. B. Коршак, B. A. Васнев, C. B. Виноградова,
Ю. И. Перфилов, П. О. Окулевич, Г. Д. Маркова*

В настоящее время показано, что в условиях совместной неравновесной акцепторно-катализитической полиэтерификации, проводимой в присутствии триэтиламина, образуются сополимеры, строение которых существенно зависит от ряда факторов, в том числе от способа введения интермономера в зону реакции и от различия в реакционной способности сомономеров [1–3].



Так было обнаружено, что введение в начале совместной неравновесной поликонденсации всего количества интермономера в зону реакции, независимо от различия в активностях сомономеров, приводит к образованию сополимеров со статистическим распределением звеньев по полимерным цепям [1, 2].

Постепенное введение интермономера дает возможность получить блок-сополимеры, размер блоков которых определяется различием в реакционной способности сомономеров [2, 3].

Представляло интерес проверить применимость сделанных выводов для оценки строения сополимеров, полученных в аналогичных условиях, но в присутствии другого акцептора-катализатора, например пиридина.

Известно, что использование вместо триэтиламина пиридина приводит к значительному уменьшению константы скорости ацилирования фенолов [4]. Кроме того, при переходе от триэтиламина к пиридину существенно меняется относительная реакционная способность гликолов и бисфенолов [5], что также указывает на принципиальное различие катализитических свойств указанных третичных аминов.

Экспериментальная часть

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

В качестве интермономера применяли хлорангидрид терефталевой кислоты (0,2 моль/л). Совместную поликонденсацию проводили в дихлорэтане (25 мл) при 40° и мольном соотношении пиридин:хлорангидрид терефталевой кислоты = 6:1.

Способы проведения совместной поликонденсации (в одну и две стадии) описаны нами ранее [2, 3]. При одностадийной сополиконденсации интермономер вводили в раствор сомономеров и пиридина (метод А) или пиридин добавляли к раствору сомономеров и интермономера (метод Б). При двухстадийной сополиконденсации на первой стадии проводили поликонденсацию одного из сомономеров и интермономера в присутствии пиридина (методы А или Б), после чего в реакционную смесь вводили второй сомономер.

Спектры ЯМР — высокого разрешения 10%-ных растворов однородных и смешанных полимеров в тетрахлорэтане снимали на спектрометре Perkin — Elmer на частоте

60 Мгц при 34° (внутренний стандарт — гексаметилдисилоксан). Количественное определение параметров, характеризующих строение сополимеров, проводили по схеме Ямодера и Мурано [6].

Приведенную вязкость растворов сополимеров (0,5 г в 100 мл растворителя) измеряли в ТХЭ при 25°.

Результаты и их обсуждение

Исследование строения сополиэфиров, полученных акцепторно-катализической полиэтерификацией в присутствии пиридина, показало, что введение в начале одностадийной сополиконденсации сразу всего количества интремономера в реакционную смесь (в твердом виде или в растворе)

Таблица 1

Влияние реакционной способности диолов на строение сополиэфиров, полученных одностадийной совместной акцепторно-катализической поликонденсацией
(Продолжительность поликонденсации при 40° 1 час; соотношение бисфенол: гексаметиленгликоль — 1:1)

Опыт, №	Бисфенол	$r^* = \frac{k_{\text{~АГОН}}}{k_{\text{~СН}_2\text{ОН}}} [5]$	Выход сополимера, %	$\eta_{\text{ДЛ}}$, дЛ/г	Содержание триад, мол. доли			Сопряжение звеньев		Вероятности расположения звеньев		Длина блоков		B	
					Содержание триад, мол. доли			Сопряжение звеньев		Вероятности расположения звеньев		Длина блоков			
					aca	acb	bcb	ac	bc	ab	ba	ac	bc		
Метод А															
1	4,4'-Диокси-3,3'-диметилендифенил-2,2-пропан (ДМП)	0,15	70	0,18	0,21	0,48	0,31	0,45	0,55	0,53	0,44	1,9	2,3	0,97	
2	4,4'-Диоксидифенилметилфенилметан (ДМФМ)	0,42	91	0,22	0,23	0,50	0,27	0,48	0,52	0,52	0,48	1,9	2,1	1,00	
3	4,4'-Диокси-3,3'-дихлордифенил-2,2-пропан (ДХП)	0,83	92	0,29	0,24	0,49	0,27	0,49	0,51	0,50	0,48	2,0	2,1	0,98	
54	ДМП **	0,15	89	0,18	0,30	0,31	0,38	0,45	0,55	0,33	0,27	3,0	3,7	0,60	
	ДМФМ **	0,42	91	0,21	0,28	0,36	0,36	0,46	0,54	0,39	0,33	2,5	3,0	0,72	
Метод Б															
6	ДМП	0,15	77	0,15	0,21	0,47	0,32	0,45	0,55	0,52	0,42	1,9	2,4	0,94	
7	ДМП **		74	0,13	0,13	0,52	0,35	0,39	0,61	0,67	0,43	1,6	2,3	1,10	
8	ДМФМ	0,42	92	0,22	0,20	0,45	0,35	0,43	0,57	0,52	0,39	1,9	2,5	0,91	
9	ДМФМ ***		91	0,16	0,19	0,51	0,30	0,44	0,56	0,58	0,45	1,7	2,2	1,03	
10	ДХП	0,83	95	0,29	0,28	0,45	0,27	0,50	0,50	0,45	0,45	2,2	2,2	0,90	
11	ДХП ***		95	0,24	0,22	0,52	0,26	0,48	0,52	0,53	0,50	1,9	2,0	1,03	

* r — константа сополиконденсации, определенная по отношению к хлорангидриду терефталевой кислоты в присутствии пиридина (дихлорэтан, 40°).

** В раствор диолов и пиридина при 40° в течение 15 мин. вводили дихлорэтановый раствор хлорангидрида терефталевой кислоты (1 моль/л), затем реакцию продолжали в течение 1 часа.

*** Пиридин вводили в дихлорэтановом растворе (1 моль/л) в течение 15 мин., в остальных синтезах метода Б пиридин вводили без растворителя в течение 1 сек.

приводит к образованию сополимеров со статистическим распределением звеньев. Действительно, степень неупорядоченности B получаемых полиэфиров имеет величину, близкую к единице, что указывает на статистическое распределение звеньев по полимерным цепям (табл. 1, опыты 1—3 и 6—11). Причем на этот результат не влияет большее или меньшее различие в реакционной способности исходных сомономеров.

Следует отметить, что использование в качестве акцептора-катализатора триэтиламина давало возможность получить сополимеры блочного строения при введении хлорангидрида терефталевой кислоты в реакцион-

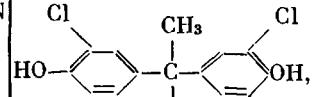
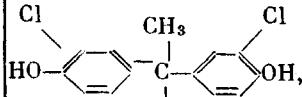
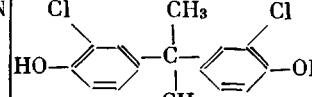
Таблица 2

Зависимость строения сополиэфиров, полученных двухстадийной акцепторно-катализитической поликонденсацией (стадия 1 — метод А)
 (Продолжительность стадии 1 = 30 мин.; стадию 2 осуществляли в течение 1 часа после введения 2-го диола)

№, тип	Последовательность введения исходных соединений		Выход сополимера, %	$n_{\text{пр}, \text{дл.}^2}$	Содержание триад, мол. доли			Содержание звеньев, мол. доли		Вероятности расположения звеньев		Длина блоков		B
	стадия 1	стадия 2			aca	acv	vsv	ac	vc	av	va	ac	vc	
1	 C ₆ H ₅ N	HO(CH ₂) ₆ OH	94	0,31	0,24	0,48	0,28	0,48	0,52	0,50	0,46	2,0	2,2	0,96
2	То же *	То же	94	0,26	0,30	0,34	0,36	0,47	0,53	0,36	0,32	2,8	3,1	0,68
3	HO(CH ₂) ₆ OH, C ₆ H ₅ N		92	0,30	0,22	0,52	0,26	0,48	0,52	0,55	0,50	1,8	2,0	1,05
4	То же *	То же	84	0,47	0,25	0,24	0,51	0,37	0,63	0,32	0,19	3,1	5,2	0,51
5	 66 мол. % C ₆ H ₅ N	HO(CH ₂) ₆ OH, 34 мол. % C ₆ H ₅ N	97	0,39	0,24	0,49	0,27	0,49	0,51	0,50	0,48	2,0	2,1	0,98

* Хлорангидрид терефталевой кислоты ввели в реакционную смесь в дихлорэтановом растворе (1 моль/л) в течение 15 мин., а в остальных случаях — в твердом состоянии в течение 1 сек.

Таблица 2 (продолжение)

Опыт, №	Последовательность введения исходных соединений		Выход сополимера, %	$\eta_{\text{пр}}$, dL/g	Содержание триад, мол. доли			Содержание звеньев, мол. доли		Вероятности расположения звеньев	Длина блоков		B	
	стадия 1	стадия 2			aca	acv	vca	ac	vc		ав	ва	ас	вс
6	HO(CH ₂) ₆ OH, 66 мол. % C ₆ H ₅ N	 34 мол. % C ₆ H ₅ N	92	0,48	0,23	0,50	0,27	0,48	0,52	0,52	0,48	1,9	2,1	1,00
7	 34 мол. % C ₆ H ₅ N	HO(CH ₂) ₆ OH, 66 мол. % C ₆ H ₅ N	93	0,58	0,23	0,52	0,25	0,49	0,51	0,53	0,51	1,9	2,0	1,04
8	HO(CH ₂) ₆ OH, 34 мол. % C ₆ H ₅ N	 66 мол. % C ₆ H ₅ N	74	0,20	0,20	0,52	0,27	0,46	0,54	0,53	0,48	1,9	2,1	1,05

ную смесь в твердом виде [1–3]. Образование статистических сополимеров в присутствии пиридина, по-видимому, обусловлено тем, что в этом случае полиэтерификация протекает со значительно меньшей скоростью, чем в присутствии триэтиламина. Как следствие этого, интермономер полностью переходит в раствор, прежде чем большая часть вступит в реакцию. Таким образом, даже при введении в реакционный объем хлорангидрида терефталевой кислоты в твердом виде (метод А) по существу реализуются гомогенные условия для протекания поликонденсации. При постадийной

Таблица 3

Влияние мольного соотношения ДХП и гексаметиленгликоля на строение сополиэфиров, полученных одностадийной совместной акцепторно-катализитической поликонденсацией по методу А

Мольное соотношение ДХП : гексаметиленгликоль	Выход сополимера, %	$\eta_{\text{пр.}}$, д.л./г	Содержание триад, мол. доли			Содержание звеньев, мол. доли		Вероятности расположения звеньев		Длина блоков		B
			аса	асв	всв	ас	вс	ав	ва	ас	вс	
1 : 4	89	0,25	0,05	0,27	0,68	0,18	0,82	0,75	0,17	1,4	6,0	0,92
2 : 3	90	0,27	0,20	0,43	0,37	0,41	0,59	0,53	0,36	1,9	2,8	0,89
1 : 1	92	0,29	0,24	0,49	0,27	0,49	0,51	0,50	0,48	2,0	2,1	0,98
3 : 2	94	0,31	0,35	0,44	0,21	0,57	0,43	0,39	0,51	2,6	2,0	0,90
4 : 1	97	0,38	0,61	0,32	0,07	0,77	0,23	0,21	0,70	4,8	1,4	0,91

сополиконденсации, которая моделирует бесконечно большое различие в активности сомономеров, введение на первой стадии интермономера в реакционную смесь в твердом виде также приводит к образованию сополимеров со статистическим распределением элементарных звеньев (табл. 2, опыты 1, 3, 5–8). Таким образом, и в этом случае имеется расхождение результатов сополиконденсаций, проводимых в присутствии триэтиламина и пиридина: в первом случае образуются блок-сополимеры [1–3], во втором — статистические.

Если это объяснение верно, тогда уменьшение скорости поступления хлорангидрида терефталевой кислоты в зону реакции должно приводить к образованию сополимеров блочного строения и при использовании пиридина в качестве акцептора-катализатора. Действительно, оказалось, что в условиях одностадийной совместной поликонденсации, постепенное введение раствора интермономера в зону реакции приводит к уменьшению степени неупорядоченности получаемых продуктов (табл. 1, опыты 4, 5).

При постадийном проведении поликонденсации постепенное введение раствора интермономера на первой стадии в зону реакции также приводит к уменьшению степени неупорядоченности (табл. 2, опыты 2, 4).

Постепенное введение пиридина (в дихлорэтановом растворе) в зону реакции при одностадийной сополиконденсации не привело к существенному отклонению степени неупорядоченности сополиэфира от единицы, т. е. от статистического распределения звеньев в сополимерах (табл. 1, опыты 7, 9, 11).

Исследование влияния мольного соотношения исходных диолов на строение сополиэфиров, получаемых одностадийной сополиконденсацией, показало, что независимо от этого фактора величина B сополимера остается практически постоянной и приближается к единице (табл. 3).

Таким образом, исследование строения сополиэфиров, полученных акцепторно-катализитической полиэтерификацией в присутствии пиридина, показало, что так же как и в случае триэтиламина, одновременное введение исходных соединений в сферу реакции независимо от разницы в активностях диолов приводит к образованию статистических сополимеров. В отличие от совместной полиэтерификации в присутствии триэтиламина,

в случае пиридина для синтеза блок-сополимеров требуется меньшая скорость поступления хлорангидрида терефталевой кислоты в реакционную смесь.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
28 IV 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, В. А. Васнев, С. В. Виноградова, П. О. Окулевич, Ю. И. Перфилов, Докл. АН СССР, 204, 1129, 1972.
2. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, П. О. Окулевич, Ю. И. Перфилов, В. А. Васнев, Высокомолек. соед., Б15, 470, 1973.
3. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, П. О. Окулевич, Ю. И. Перфилов, В. А. Васнев, Э. И. Федин, Изв. АН СССР, серия химич., 1972, 1629.
4. В. А. Васнев, С. В. Виноградова, А. И. Тарасов, В. В. Коршак, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 17, 472, 1972.
5. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Ю. И. Перфилов, В. А. Васнев, А. И. Тарасов, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1972, вып. 70, стр. 150.
6. R. Yamaderu, M. Murano, J. Polymer Sci., 5, A-1, 2259, 1967.

УДК 541.64:539.124

К ВОПРОСУ О ВОЗДЕЙСТВИИ ОБЛУЧЕНИЯ БЫСТРЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ НА СТРУКТУРУ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

М. С. Козырева, Л. В. Коновалов, З. И. Кононенко

За последнее время изменения в пленках полиэтилентерефталата (ПЭТФ) под воздействием ионизирующего излучения изучали многими методами: механическими, химическими, спектроскопическими [1, 2]. Среди них наиболее эффективными являются, по-видимому, методы ЭПР и ИК-спектроскопии [3, 4]. Применение метода ИК-спектроскопии для исследования облученных пленок ПЭТФ позволило получить следующие результаты: 1) полимер свивается путем образования полифенильных систем; 2) происходит изомеризация молекул, т. е. переход *транс*-конформации этиленгликольной группы в *гош*-конформацию и соответственное увеличение аморфной фазы в веществе; 3) с увеличением доз облучения происходит разрыв молекул с образованием низкомолекулярных соединений. Все названные выше исследования облученного ПЭТФ проводили в средней инфракрасной области в естественном свете.

В нашей работе приведены спектры в средней и дальней ИК-области в естественном и поляризованном свете пленок ПЭТФ, облученных быстрыми электронами средних доз 2, 100 и 500 Мрад. Спектры поглощения облученных и исходных образцов толщиной 12 и 18 мкм были получены в области 3500–400 см⁻¹ на спектрометре UR-20 (фирма «Карл Цейсс», ГДР) и в области 400–60 см⁻¹ на Fis-3 (фирма «Хитачи», Япония) в естественном и поляризованном свете с применением поляризатора на полиэтиленовой основе [5].

В естественном свете в образцах ПЭТФ, облученных средними дозами, наблюдались изменения (рисунок), подобные сообщаемым в работе [4] для больших доз облучения (2000–5000 Мрад). Наряду с этим наблюдалось увеличение интенсивности полосы 504 см⁻¹, соответствующей деформационным внеплоскостным колебаниям группы C=O [6]. Увеличение ее интенсивности свидетельствует об увеличении аморфной фазы вещества, так как полоса 504 см⁻¹ является аморфной и согласуется с наблюдаемой изомеризацией вещества [7].

В поляризованном свете в спектрах образцов, облученных дозой 500 Мрад, замечено уменьшение дихроизма полосы 504 см⁻¹ на 12%, что свидетельствует о разориентации цепей в образце и подтверждает увеличе-