

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1978

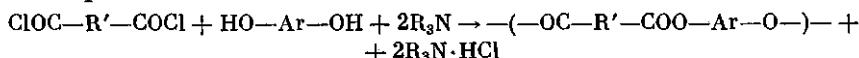
УДК 541(64+24) : 542.954

О СООТНОШЕНИИ МЕЖДУ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССОЙ ПОЛИМЕРА И АКТИВНОСТЬЮ ИСХОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В НЕРАВНОВЕСНОЙ ПОЛИЭТЕРИФИКАЦИИ

Коршак В. В., Васнев В. А., Кешелава М. Г.,
Виноградова С. В., Гвоздева Л. Н.

На примере акцепторно-катализитической полиэтерификации дихлорангидридов дикарбоновых кислот с бисфенолами в присутствии триэтиламина в гомофазной системе показано, что в условиях неравновесной поликонденсации в растворе молекулярная масса образующегося полимера зависит от реакционной способности исходных соединений. В связи с тем, что в условиях акцепторно-катализитической полиэтерификации реакции обрыва протекают главным образом по СIOC-группам, с увеличением активности бисфенолов молекулярная масса полиарилата возрастает. В зависимости от соотношения скоростей реакций роста и обрыва макромолекул с увеличением активности дихлорангидрида молекулярная масса полиарилата может уменьшаться (вклад реакций обрыва возрастает) или увеличиваться (вклад реакций обрыва уменьшается).

В настоящее время постулируется, что в процессе неравновесной поликонденсации в гомофазной системе при эквивалентности функциональных групп исходных бифункциональных соединений молекулярная масса образующегося полимера определяется соотношением скоростей реакций роста и обрыва цепи [1, 2]. Однако, несмотря на всю важность этого вопроса для химии высокомолекулярных соединений, экспериментальные данные по указанному аспекту неравновесной поликонденсации практически полностью отсутствовали. В настоящей работе в условиях акцепторно-катализитической полиэтерификации дихлорангидридов дикарбоновых кислот с бисфенолами, проводимой в присутствии триэтиламина, определены активности исходных соединений в реакциях роста и обрыва цепи и полученные данные сопоставлены с величиной молекулярной массы образующегося полимера



Все использованные соединения были получены и очищены по известным методикам и имели константы, соответствующие литературным данным.

Конкурирующее ацилирование проводили в термостатируемой ячейке при $25 \pm 1^\circ$ по ранее описанным методикам [3, 4].

Спектры Cl^{35} ЯКР дихлорангидридов были сняты при 77°K на импульсном ЯКР-спектрометре ИС-3 производства СКБ ИРЭ АН СССР.

При оценке характера влияния активности функциональных групп мономеров на величину молекулярной массы полимеров, получаемых неравновесной поликонденсацией, можно представить следующие три основные случая: 1) увеличение активности функциональных групп приводит к уменьшению вклада побочных реакций обрыва и увеличению молекулярной массы полимера, т. е. реакционная способность функциональных групп одного мономера по отношению к функциональным группам другого мономера возрастает в большей степени, чем по отношению к активным примесям реакционной системы; 2) с увеличением реакционной способности

функциональных групп вклад реакций обрыва возрастает, что приводит к уменьшению молекулярной массы полимера; 3) с увеличением реакционной способности функциональных групп не меняется соотношение скоростей реакций роста и обрыва макромолекул.

Исследованиями последних лет было установлено, что акцепторно-катализическая полиэтерификация относится к такому типу процессов неравновесной поликонденсации, когда реакции обрыва макромолекул за счет активных примесей (вода, вторичные амины) протекают главным образом по одному типу взаимодействующих групп — галоидангидридным группам [5, 6].

Таблица 1

Активность HO- и NH₂-содержащих соединений относительно активности фенола в реакции с хлористым бензоилом в дихлорэтане при 25°
(Концентрация хлористого бензоила 0,4 моль/л)

R—XH	N(C ₂ H ₅) ₃	C ₅ H ₅ N
	$k_{RXH}/k_{C_6H_5OH}$	$k_{RXH}/k_{C_6H_5OH}$
H ₂ O *	<0,1	3,4
CH ₃ OH	0,17	9,5
C ₆ H ₅ NH ₂	3,0	>100
(C ₂ H ₅) ₂ NH	>100	Слишком велико для определения данным методом

* Ацилирование проводили в диоксане.
** $k_{R-XH}/k_{C_6H_5OH}$ — отношение констант скоростей бензоилирования R—XH и фенола.

Относительная активность различных примесей в условиях акцепторно-катализической полиэтерификации в настоящей работе была оценена методом конкурирующего ацилирования. В результате проведенного исследования было найдено, что в присутствии триэтиламина реакционная способность диэтиламина в реакции с хлористым бензоилом на несколько порядков выше реакционной способности фенола (табл. 1). В то же время в подобных условиях активность воды заметно уступает активности фенола. Переход к менее основному третичному амину — пиридину (увеличение вклада нуклеофильного каталитического потока [3]) приводит к тому, что активность воды возрастает и начинает даже превышать активность фенола (табл. 1). В присутствии пиридина возрастает и роль реакций обрыва за счет примесей вторичных аминов. Об этом, в частности, свидетельствует значительное увеличение активности анилина при замене триэтиламина на пиридин.

Можно было полагать, что в условиях акцепторно-катализической полиэтерификации, когда реакции обрыва протекают главным образом по галоидангидридным группам, увеличение активности диола вызовет увеличение скорости только реакции роста цепи, а скорость реакций обрыва макромолекул не изменится. Действительно, было установлено, что коэффициент полимеризации политефталатов возрастает с ростом кислотности бисфенолов (в указанном на рис. 1 интервале рK_a, увеличение кислотности фенольных групп адекватно росту их активности [7, 8]).

Для того чтобы оценить влияние реакционной способности ClOC-группы по отношению к фенольным HO-группам на величину молекулярной массы полимера, методами конкурирующего ацилирования и Cl³⁵ ЯКР были определены активности дихлорангидридов дикарбоновых кислот (табл. 2). Из данных конкурирующего ацилирования следует, что реакционная способность дихлорангидридов возрастает с увеличением электро-

ноакцепторных свойств XC_6H_4 -группы. Значительное уменьшение активности дихлорангидрида тетрахлортерефталевой кислоты по сравнению с активностью дихлорангидрида терефталевой кислоты обусловлено, по-видимому, стерическим эффектом двух орто-заместителей у ClOC -группы.

Исследование дихлорангидридов методом ЯКР показало, что для орто-незамещенных дихлорангидридов с увеличением их реакционной способности (коэффициенты r) частота ЯКР атома хлора ClOC -группы возрастает (табл. 2). Такая зависимость позволяет заключить, что метод ЯКР может быть использован для предварительной оценки активности орто-незамещенных дихлорангидридов дикарбоновых кислот.

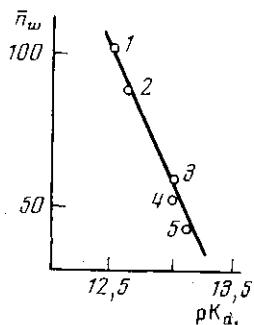


Рис. 1

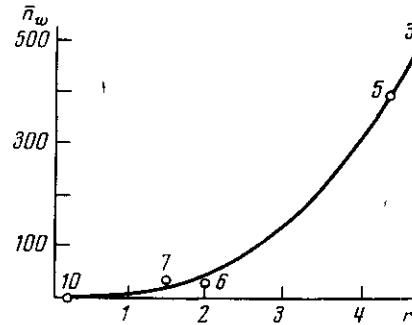


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость коэффициента полимеризации n_w политефталатов от pK_{a_1} бис-фенолов (в ДМСО [9])

Полиэтерификацию проводили при 50° в присутствии триэтиламина в растворе дихлорэтана [10]: 1 — бис-(4-окси-3-хлорфенил)-2,2-пропан, 2 — 3,3-бис-(4-оксифенил)фталид, 3 — бис-(4-окси-3-хлорфенил)метилметан, 4 — бис-(4-оксифенил)фенилметан, 5 — 9,9-бис-(4-оксифенил)флуорен

Рис. 2. Зависимость коэффициента полимеризации n_w полиарилатов бис-(4-окси-3-хлорфенил)-2,2-пропана от относительной активности дихлорангидридов г. Нумерация соответствует номерам полимеров в табл. 2. Полиэтерификацию проводили в присутствии триэтиламина в растворе дихлорэтана при 30° и концентрации мономеров 0,2 моль/л в течение 1 часа; полимеры высажены из раствора метанолом

На основе исследованных дихлорангидридов и бис-(4-окси-3-хлорфенил)-2,2-пропана в условиях акцепторно-катализитической полиэтерификации были синтезированы полиарилаты. Анализ полученных результатов показывает, что реакционная способность дихлорангидридов заметно влияет на молекулярную массу образующихся полимеров, причем в большинстве случаев с увеличением активности ClOC -групп молекулярная масса полиарилатов возрастает (рис. 2). Можно полагать, что в указанном ряду дихлорангидридов с увеличением реакционной способности ClOC -групп скорость реакции роста цепи увеличивается в большей степени, чем скорость реакции обрыва макромолекул. Это обстоятельство и приводит, в конечном счете, в случае более активных дихлорангидридов к увеличению коэффициента полимеризации полимеров.

Иная картина наблюдается при синтезе полиарилатов на основе 1,4-дихлорангидрида-2,5-диметилового эфира пиromеллитовой кислоты. По данным конкурирующего ацилирования этот дихлорангидрид среди исследованных в настоящей работе дихлорангидридов наиболее активен (табл. 2). Тем не менее в результате его акцепторно-катализитической полиэтерификации с бис-(4-окси-3-хлорфенил)-2,2-пропаном, а также с рядом других бисфенолов, получены полиарилаты лишь с невысокими молекулярными массами, заметно уступающими молекулярным массам полиарилатов на основе менее активных дихлорангидридов, например молекулярным массам соответствующих политефталатов (табл. 3, рис. 1 и 2).

Такая зависимость позволяет полагать, что в данном случае при переходе от дихлорангидрида терефталевой кислоты к 1,4-дихлорангидриду 2,5-диметилового эфира пиromеллитовой кислоты скорость реакций обры-

Таблица 2

Относительная активность дихлорангидридов дикарбоновых кислот

Полимер, №	Дихлорангидрид дикарбоновой кислоты	r^*	Частота Cl^{35} ЯКР, Мгц
1		13,5	30,856
2		7,7	-
3		4,8	31,134
4		4,6	30,762
5		4,4	30,258 31,092 (ср. 30,675)
6		2,0	29,680 29,900 (ср. 29,790)
7		1,5	29,870 30,120 (ср. 29,995)
8		1,2	-
9		1,0	29,918
10		0,07	30,761

* r — отношение констант скоростей ClO_2 -групп дихлорангидрида и хлористого бензоила в реакции с фенолом, проводимой в присутствии триэтиламина в дихлорэтане при 25° [4]. Точность определения $r \pm 7\%$.

ва полимерных цепей возрастает в большей степени, чем скорость реакции роста макромолекул. Это, в конечном счете, и приводит к тому, что с увеличением активности дихлорангидрида молекулярная масса образующегося полимера уменьшается.

Для оценки изменения вклада реакций роста и обрыва полимерных цепей при переходе от дихлорангидрида терефталевой кислоты к 1,4-дихлорангидриду 2,5-диметилового эфира пиromеллитовой кислоты методом конкурирующего ацилирования была определена относительная активность соответствующих монофункциональных аналогов (хлористого бензоила и хлорангидрида метилового эфира фталевой кислоты) в реакциях, моделирующих рост (взаимодействие с фенолом) и обрыв цепи (взаимодействие с метанолом и диэтиламином).

В реакции конкурирующего ацилирования представлялось целесообразным воду заменить метанолом, так как метанол хорошо растворим в дихлорэтане, а механизм акцепторно-катализитической этерификации воды и метанола идентичен [11].

Было установлено, что в присутствии триэтиламина при 25° активность хлорангидрида метилового эфира фталевой кислоты в реакции с фенолом и метанолом в 1,1 раза выше активности хлористого бензоила. Однако в реакции с диэтиламином активность первого хлорангидрида по сравнению с активностью второго хлорангидрида возрастает в 1,7 раза. Можно полагать, что и в условиях акцепторно-катализитической полиэтерификации

Таблица 3

Результаты акцепторно-катализитической поликонденсации 1,4-дихлорангидрида 2,5-диметилового эфира пиромеллитовой кислоты с бисфенолами
(Условия проведения реакции даны в подписи к рис. 2)

Бисфенол	$\eta_{\text{пр}}, \text{dl/g}$	Бисфенол	$\eta_{\text{пр}}, \text{dl/g}$
4,4'-Диоксидифенил-2,2-пропан	0,32	4,4'-Диокси-3,3'-дихлорфе-	0,31
4,4'-Диокси-3,3'-диметил-	(6000 **)	нил-2,2-пропан	(8000 **)
дифенил-2,2-пропан	0,30	4,4'-Диокси-3,3',5,5'-тетра-	0,24
4,4'-Диоксидифенил-9,9-флуо-	0,24	хлордифенил-2,2-пропан	
рен		4,4'-Диоксидифенилметан	0,48
4,4'-Диоксидифенилфталид	0,24	4,4'-Диокси-3,3'-дихлорди-	(7000 **)
		фенилметан	0,26

* Для раствора 0,05 г полимера в 10 мл тетрахлорэтана при 25°.

** M_w — светорассеянием в хлороформе.

при переходе от дихлорангидрида терефталевой кислоты к 1,4-дихлорангидриду 2,5-диметилового эфира пиромеллитовой кислоты скорость побочной реакции обрыва макромолекул диэтиламином также увеличивается в большей степени, чем скорость реакции роста полимерной цепи, что и приводит к уменьшению молекулярной массы полиарилатов на основе второго, более активного дихлорангидрида.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
22 III 1977

Литература

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Неравновесная поликонденсация, «Наука», 1972.
2. Л. Б. Соколов, Поликонденсационный метод синтеза полимеров, «Химия», 1967.
3. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Васнеев, Докл. АН СССР, 191, 614, 1970.
4. В. А. Васнеев, М. Г. Кешелава, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Н. Г. Бекаури, Д. А. Гогуадзе, Изв. АН ГрузССР, серия химич., 1, 340, 1975.
5. С. В. Виноградова, В. А. Васнеев, В. В. Коршак, Т. И. Мигайшвили, Высокомолек. соед., A11, 73, 1969.
6. В. А. Васнеев, Докторская диссертация, Москва, ИНЭОС АН СССР, 1975.
7. В. В. Коршак, В. А. Васнеев, С. В. Возатков, А. И. Тарасов, С. В. Виноградова, Реакцион. способн. орган. соед., 10, 375, 1973.
8. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Ю. И. Перфилов, В. А. Васнеев, А. И. Тарасов, Труды МХТИ им. Менделеева, 1972, вып. 70, стр. 150.
9. В. В. Коршак, А. П. Крешков, С. В. Виноградова, Н. М. Алдарова, В. А. Васнеев, Е. Л. Баранов, М. В. Славгородская, А. И. Тарасов, Т. И. Мигайшвили, Реакцион. способн. орган. соед., 7, 286, 1970.
10. С. В. Виноградова, В. А. Васнеев, В. В. Коршак, Т. И. Мигайшвили, Высокомолек. соед., A12, 1108, 1970.
11. З. П. Головина, Кандидатская диссертация, Москва, МИТХТ, 1975.

ABOUT THE RELATION BETWEEN MOLECULAR MASS OF THE POLYMER AND ACTIVITY OF INITIAL COMPOUNDS IN THE NONEQUILIBRIUM POLYESTERIFICATION

Korshak V. V., Vasnev V. A., Keshelava M. G., Vinogradova S. V.,
Gvozdeva L. N.

Summary

For the acceptor-catalytic polyesterification of dicarboxylic acids dichloride with bis-phenols in the presence of triethyl amine in homogeneous system in nonequilibrium conditions in solution the molecular mass of the polymer depends on reactivity of initial compounds. As the termination reactions in this process take place mainly with participating of ClOC-groups, the molecular mass of polyarylate increases with the rise of activity of bis-phenols. The molecular mass of polyarylate can increase or decrease with increase of dichloride activity depending on the propagation and termination rates ratio.