

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXI

1979

№ 6

УДК 541.64:542.954

МЕСТОНАХОЖДЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ ЗОНЫ ПРОЦЕССОВ ПОЛИЭТЕРИФИКАЦИИ В ДВУХФАЗНЫХ СИСТЕМАХ

*Кудим Т.В., Соколов Л.Б., Наумов В.С.,
Шевченко А.Н.*

На основе анализа закономерностей процесса и состава концевых групп полимера показано, что образование высокомолекулярных полиэфиров при синтезе в гетерогенных системах протекает в органической фазе.

Определение реакционной зоны поликонденсационных процессов является важной задачей, поскольку это дает возможность установить лимитирующую стадию процесса и, следовательно, направленно влиять на закономерности синтеза.

Для процессов полиамидирования в двухфазных системах вышеуказанный задача была решена для ряда систем. Было показано, что местонахождение реакционной зоны может меняться в зависимости от условий, в частности от природы растворителя органической фазы [1, 2]. Для процессов полиэтерификации попыток проанализировать изменение местонахождения реакционной зоны в зависимости от используемого растворителя сделано не было.

В настоящей работе проанализированы данные по закономерностям полиэтерификации в некоторых двухфазных системах в связи с задачей определения местонахождения реакционной зоны.

Были изучены некоторые закономерности синтеза полностью ароматических полиэфиров на основе диана и дихлорангидридов изо- и терефталевой кислот (полиарилатов ДВ) в двухфазных системах, отличающихся природой органической фазы. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что изменение природы органической фазы существенно влияет на закономерности процессов (в ряду ТГФ — ксиол — метиленхлорид): максимальное значение удельной вязкости полимера смещается в сторону избытка бисфенола, появляется асимметрия этой зависимости. Указанное свидетельствует об изменении местонахождения реакционной зоны в зависимости от природы органической фазы.

Для получения более четких данных нами была исследована зависимость состава концевых групп полиэфиров, получаемых в разных системах, от исходного соотношения реагентов (рис. 1). В обобщенном виде эти результаты также даны в табл. 1.

Из анализа совокупности результатов можно сделать вывод, что закономерности поликонденсации в системе ТГФ — вода — NaOH — NaCl наиболее близки к закономерностям простейших процессов. Для этой системы полимер с максимальной молекулярной массой образуется при эквимольном соотношении реагентов, кривая зависимости удельной вязкости от соотношения реагентов симметрична, соотношение разнотипных концевых групп для точки максимальной молекулярной массы — 50 : 50.

Все это позволяет подтвердить сделанное в работе [3] предположение

Таблица 1

**Сравнение закономерностей синтеза полиарилата ДВ в различных системах
вода — органическая жидкость**

Характеристика	ТГФ — вода — NaOH—NaCl	Ксиол — вода — NaOH	Метиленхлорид — вода — NaOH — катализатор
Зависимость удельной вязкости полимера от соотношения исходных реагентов	Симметрична	Несимметрична	Несимметрична
Удельная вязкость полимера при эквимольном соотношении исходных реагентов	0,75	0,49	0,37
Удельная вязкость полимера в точке максимума	0,75	0,53	1,75
Соотношение дихлорангидрид:дian, отвечающее максимальной молекулярной массе	1:1	0,97:1	0,7:1
Соотношение дихлорангидрид:дian, для которого количества разнотипных концевых групп равны	1:1	1:1	0,92:1,08
Соотношение концевых групп COOH:OH при эквимольном исходном соотношении мономеров, мол. %	50:50	50:50	90:10
Соотношение концевых групп COOH:OH для точки максимальной молекулярной массы, мол. %	50:50	30:70	8:92

о том, что поликонденсация бисфенолов и дихлорангидридов в системе ТГФ—вода—NaOH—NaCl похожа на эмульсионную поликонденсацию диаминов с дихлорангидридами в той же системе [4], т. е. в данном случае полиэтерификация протекает в органической фазе реакционной системы. Это подтверждается также относительно малой скоростью процесса (образование полимера завершается за ~ 2 мин.), высокой растворимостью олигомерных бисфенолятов в ТГФ (через 1–2 сек. после начала реакции олигомеры полностью находятся в органической фазе), а также одинаковым влиянием как объемного, так и весового избытка одного из мономеров (рис. 2).

Таким образом, образование полиарилатов в системе ТГФ — вода — NaOH—NaCl является наиболее простым случаем протекания реакции полиэтерификации в органической фазе двухфазной системы (эмulsionная полиэтерификация).

Сказанное относится к глубоким стадиям процесса, т. е. к стадии образования достаточно высокомолекулярного продукта. Начальные стадии процесса (взаимодействие дихлорангидридов с бисфенолятом) протекают, по-видимому, в водной фазе из-за сравнительно небольшого коэффициента распределения последних в пользу органической фазы. В этом основное отличие рассматриваемого процесса от эмульсионного полiamидирования [4].

Поликонденсация бисфенола с дихлорангидридами карбоновых кислот в системе метиленхлорид — вода — NaOH — катализатор носит существенно иной характер: кривая зависимости молекулярной массы от соотношения реагентов несимметрична; полимер максимальной молекулярной массы получается при неэквимольном соотношении мономеров, максимальной молекулярной массе соответствует неодинаковое содержание разнотипных концевых групп в полимере. Следовательно, полиэтерификация в системе метиленхлорид — вода — NaOH — катализатор имеет иной характер и не является простым случаем поликонденсации.

Вряд ли указанные особенности процесса в системе метиленхлорид — вода — NaOH — катализатор связаны с диффузионным характером процесса, так как, во-первых, при синтезе отсутствует полимерная пленка — основная причина диффузионного торможения процесса при поликонденсации в двухфазных системах — и, во-вторых, скорость полиэтерификации не так велика, чтобы быть больше скорости диффузионных процессов (высокомолекулярный продукт образуется за 10 мин.).

Анализируя изложенные данные, можно прийти к выводу о том, что полиэтерификация в системе метиленхлорид — вода — NaOH — катализатор протекает по способу поликонденсации с «подпиткой» [5]: олигомерные бисфеноляты сравнительно медленно проникают в органическую фазу. Именно при таком способе протекания процессов возможны сдвиг

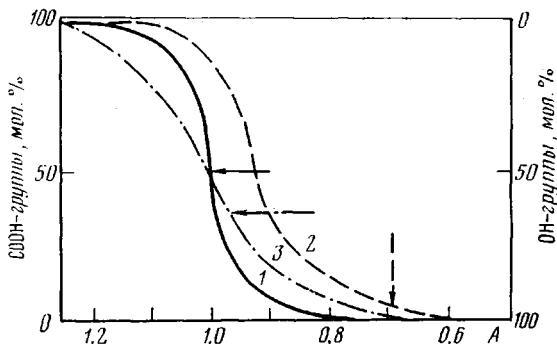


Рис. 1. Зависимость состава концевых групп полиарилата ДВ от исходного соотношения реагентов при поликонденсации в различных системах:

1 — ТГФ — вода — NaOH — NaCl; 2 — метиленхлорид — вода — NaOH — катализатор; 3 — ксиол — вода — NaOH (стрелками отмечены точки, соответствующие наиболее высокомолекулярному полимеру); A — мольное соотношение дихлорангидрида : дифенилолпропан в исходной смеси

оптимального соотношения мономеров в сторону избытка бисфенола и получение высокомолекулярного полимера практически лишь с одним типом концевых групп.

Сказанное подтверждается данными по изменению молекулярной массы (вязкости) и выхода полиарилата во времени (табл. 2).

Таблица 2

Кинетика синтеза полиарилата ДВ в системе метиленхлорид — вода — NaOH — катализатор

Время, мин.	Выход продукта *, %	Удельная вязкость 0,5%-ного раствора	Время, мин.	Выход продукта *, %	Удельная вязкость 0,5%-ного раствора
0,25	53	0,10	4	84	0,21
1	69	0,11	6	85	0,23
2	77	0,10	10	99	1,41

* В расчете на дихлорангидрид.

Из табл. 2 видно, что синтез полиарилатов в системе метиленхлорид — вода — NaOH — катализатор происходит как бы в две стадии. На первой стадии (до 6—7 мин.) происходит значительное увеличение выхода полимера при почти постоянной (и небольшой) удельной вязкости. На этой стадии происходит постепенный переход олигомерных бисфенолятов в органическую фазу и их реакция там с дихлорангидридом. Поскольку реакция протекает в избытке дихлорангидрида, то образующиеся продук-

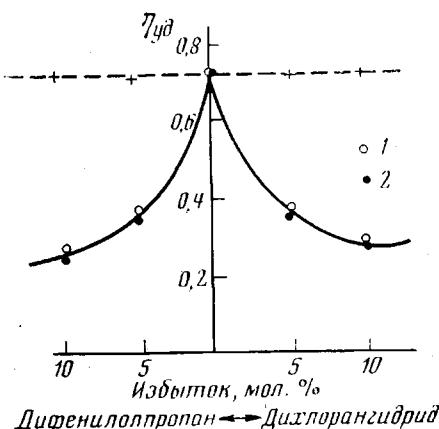
ты имеют низкую молекулярную массу. Эта стадия протекает до тех пор, пока весь имеющийся в органической фазе дихлорангидрид не прореагирует, образовав олигомеры с концевыми хлорангидридными группами. На второй стадии (после 6—7 мин.) происходит резкое увеличение удельной вязкости продукта, выход при этом меняется незначительно (с 85—90 до 99%). Образовавшиеся на первой стадии олигомеры, содержащие концевые хлорангидридные группы, «связываются» поступающими в реакционную фазу бисфенолятами, давая высокомолекулярный продукт. Медленное поступление (дозирование) бисфенолятов в органическую фазу в течение процесса обеспечивается очень малым коэффициентом распределения в пользу органической фазы* и его постепенным увеличением с ростом молекулярной массы олигомера. Из представленных данных видно, что система ксиол — вода занимает промежуточное место.

Полученные нами данные на первый взгляд противоречат выводам Моргана [6], показавшего, что межфазная полиэтерификация протекает

Рис. 2. Зависимость удельной вязкости полиарилата ДВ от исходного соотношения реагентов при синтезе в системе ТГФ — вода — NaOH — NaCl

Соотношение реагентов меняли:

1 — изменением объемов фаз (при постоянной концентрации); 2 — изменением концентраций (при постоянных объемах фаз); пунктиром обозначена предполагаемая зависимость при межфазном варианте процесса



в водной фазе. Однако наши и его данные получены в несравнимых условиях (опыты Моргана относятся к статическим условиям) и, кроме того, им не проведено контроля молекулярной массы образующегося полимера. По нашему мнению, выводы Моргана следует отнести лишь к начальным стадиям процесса, что не противоречит нашим данным.

Образование же высокомолекулярного полизэфира происходит (особенно в динамических условиях) по схеме, предлагаемой в настоящей работе.

Таким образом, на основании закономерностей поликонденсации и анализа состава концевых групп показано, как может изменяться характер процессов поликонденсации бисфенолятов и дихлорангидридов карбоновых кислот в двухфазных системах в зависимости от природы органической фазы.

Исходные реагенты. Дифенилпропан — диан реактивный применяли без дополнительной очистки. Дихлорангидриды ароматических дикарбоновых кислот перегоняли в вакууме. NaOH, NaCl — реактивные продукты марки х.ч. Органические растворители перегоняли и использовали с влагой не более 0,05%.

Синтез полимеров. Полиарилаты в системе ТГФ — вода получали по методике, описанной в работе [3]. Синтез полиарилатов в системах ксиол — вода и метиленхлорид — вода проводили при тех же условиях: кроме того, в последнем случае добавляли в воду 0,1 г катализатора (тетраэтиламмонийхлорида).

Определение концевых гидроксильных групп основано на окислении их в кислой среде Ce^{4+} с последующим фотоколориметрическим определением образующегося окрашенного соединения [7].

Определение концевых карбоксильных групп проводили потенциометрическим титрованием навесок полимера в смеси хлороформа с изопропанолом (10 : 1) спирто-

* Коэффициент распределения бисфенолята диана $K_p = C_{\text{орг}} / C_{\text{H}_2\text{O}}$ для этой системы равен 0,02.

вым раствором щелочи. Титровали на приборе pH-метр-340 с хлорсеребряным и стеклянным электродами. Принцип метода изложен в работе [8].

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
16 VI 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. *Л. Б. Соколов*, Поликонденсационный метод синтеза полимеров, «Химия», 1966, стр. 330.
2. *Л. Б. Соколов, Т. И. Загуменнова, Л. Я. Серова*, Высокомолек. соед., *B14*, 386, 1972.
3. *Т. В. Кудим, Л. Б. Соколов*, Высокомолек. соед., *A20*, 1802, 1978.
4. *Л. Б. Соколов, Т. В. Кудим*, Докл. АН СССР, *158*, 1139, 1964.
5. *Л. Б. Соколов, В. М. Савинов, А. И. Лебедев*, Авт. свид. № 184441, 1966; Бюлл. изобретений, 1966, № 15.
6. *П. У. Морган*, Поликонденсационные процессы синтеза полимеров, «Химия», 1970, стр. 32.
7. *И. М. Коренман*, Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений, «Химия», 1975, стр. 296.
8. *Л. Б. Соколов, В. Д. Герасимов, В. М. Савинов, В. К. Беляков*, Термостойкие ароматические полиамиды, «Химия», 1975, стр. 63.

THE DISPOSITION OF THE REACTION ZONE OF POLYESTERIFICATION PROCESSES IN TWO-PHASE SYSTEMS

Kudim T. V., Sokolov L. B., Naumov V. S., Shevchenko A. N.

Summary

On the basis of the analysis of the regularities of process and the composition of terminal groups it is shown that the formation of high molecular polyarylates at the synthesis in heterogeneous systems occurs in the organic phase.
