

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXIII

1981

№ 11

УДК 541.64:542.954

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ НЕРАВНОВЕСНОЙ  
ГЕТЕРОФАЗНОЙ СОПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

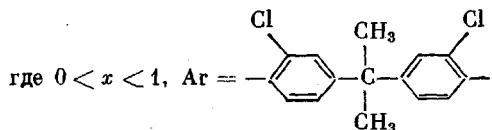
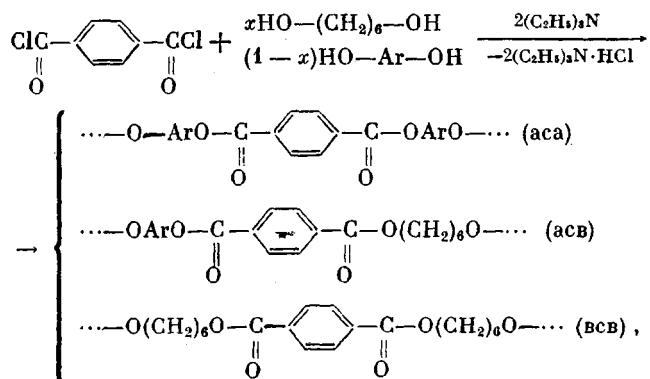
*Васнецов В. А., Гогиашвили Т. М., Лаврухин Б. Д.,  
Виноградова С. В., Коршак В. В.*

На примере акцепторно-катализитической сополиэтерификации дихлорангидрида терефталевой кислоты с бис-(4-окси-3-хлорфенил)-2,2 пропаном (дихлордианом) и гексаметиленгликolem в присутствии триэтиламина изучено влияние условий реакции на состав и микроструктуру образующихся сополиэфиров. Установлено, что закономерности образования сополимеров неравновесной сополиконденсацией в гомофазной и гетерофазной системах отличаются друг от друга. Показано, что в условиях гетерофазной сополиконденсации природа реакционной среды влияет на строение сополимеров. Найдено, что в гетерофазной системе варьированием концентрации исходных мономеров можно получать сополимеры различного строения.

В настоящее время получены данные о закономерностях формирования макромолекул смешанных полимеров в условиях равновесной поликонденсации в расплаве [1, 2] и неравновесной поликонденсации в растворе [3–7].

Цель настоящей работы – изучение влияния условий проведения процесса на состав и микроструктуру (строение) сополимеров, получаемых неравновесной сополиконденсацией в гетерофазных системах.

В качестве объекта исследования были выбраны сложные сополиэфиры, получаемые акцепторно-катализитической сополиэтерификацией дихлорангидрида терефталевой кислоты (интермономер) с бис-(4-окси-3-хлорфенил)-2,2-пропаном (дихлордианом) и гексаметиленгликolem (сомономеры) в присутствии триэтиламина. В процессе синтеза образующиеся сополимеры выпадают из реакционного раствора.



Относительное содержание триад аса, асв и всв в сополимерах определяли методом ЯМР-<sup>1</sup>Н высокого разрешения [4, 8].

Сополиконденсацию проводили в бинарных смесях органических растворителей, что позволяло варьировать свойства реакционной среды, в частности ее способность высаживать сополимеры из раствора и вызывать их набухание.

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

Совместную поликонденсацию проводили в одну стадию в течение 1 ч, используя различные последовательности введения исходных реагентов в сферу реакции. К раствору диолов и дихлорангидрида терефталевой кислоты быстро (в течение 1–2 с) добавляли триэтиламин (метод Б), или в раствор диолов и триэтиламина в течение 15 мин вводили раствор дихлорангидрида (метод А), используя для этой цели в качестве автоматического дозатора микронасос типа МС-706 (ЧССР). Мольное соотношение дихлордиана, гексаметиленгликоля, дихлорангидрида и триэтиламина составляло 0,5 : 0,5 : 1 : 3.

Пример проведения сополиконденсации по методу А. К раствору 0,296 г (0,0025 моля) гексаметиленгликоля, 0,745 г (0,0025 моля) дихлордиана и 2,1 мл (0,0150 моля) триэтиламина в 20 мл смеси ацетона с *n*-гептаном (50 : 50 об.%) при 30° в течение 15 мин добавили раствор 1,016 г (0,0050 моля) дихлорангидрида терефталевой кислоты в 5 мл указанной смеси растворителей. Через 1 ч выпавший сополимер отфильтровали, промыли метанолом, затем дистиллированной водой до отрицательной пробы на ионы хлора с азотнокислым серебром, затем снова метанолом и высушили при 40–60° (1,3–2,6 кПа) в течение 15–20 ч. Получили сополимер с выходом 87% ( $\eta_{sp} = 40$  л/кг и  $K_m = 0,27$ ). В случае неполного выпадения сополимера из реакционного раствора фильтрат выливали в 200 мл метанола, сополимер отфильтровывали и обрабатывали по описанной выше методике.

Приведенные вязкости растворов 0,05 г сополимеров в 10 мл тетрахлорэтана измеряли при 25°.

Спектры ЯМР-<sup>1</sup>Н высокого разрешения 10%-ных растворов сополимеров в тетрахлорэтане снимали на спектрометре «Perkin-Elmer» R-32 с рабочей частотой 90 МГц при 100°. Коэффициент микрогетерогенности  $K_m$  и длины блоков сополимеров вычисляли по известным формулам [5]. При расчете величин  $K_m$  и длин блоков учитывали перекрывание боковых сигналов квадруплета (гетеротриада) с синглетами (гомотриады). Для учета этого перекрывания вычисляемые по данным интегрирования спектров ЯМР-<sup>1</sup>Н величины  $K_m$  умножали на поправочный коэффициент, а величины длин блоков делили на этот коэффициент.

Поправочный коэффициент, найденный нами для спектрометра с рабочей частотой 90 МГц с помощью специально синтезированного модельного соединения (метилфенилтерефталата), составляет 1,19. По литературным данным этот коэффициент для спектрометра с рабочей частотой 100 МГц равен 1,18 [9].

Для подтверждения того, что полученные продукты сополиконденсации действительно являются сополимерами, а не механической смесью гомополимеров, было проведено спектротурбидиметрическое титрование растворов сополимера, гомополимера (политефталата дихлордиана) и эквимольной (считая на 1 звено) смеси гомополимеров. Из указанных образцов были приготовлены дихлорэтановые растворы одинаковой концентрации, титрование которых проводили при 20° двумя различными осадителями: бинарными смесями ацетона с *n*-гептаном (25 : 75, об.%) и дихлорэтана с *n*-гептаном (25 : 75, об.%).

Спектры мутности снимали на спектрофотометре фирмы «Хитачи» (Япония) в интервале длин волн 400–600 нм при средней скорости записи спектра в течение 1,5–2,0 мин.

По данным спектров мутности были построены зависимости мутности системы от объемной доли осадителя. Полученные результаты показали, что титрование сополитефталата дихлордиана и гексаметиленгликоля, с одной стороны, и политефталата дихлордиана и смеси политефталатов дихлордиана и гексаметиленгликоля – с другой, независимо от типа использованного осадителя проходит совершенно по-разному. Это позволяет полагать, что полученные нами продукты действительно являются сополимерами, а не смесью гомополимеров.

Для определения набухаемости сополиэфир (0,10–0,15 г) помещали в стеклянный стаканчик с пористым дном и заливали растворителем. После выдерживания сополиэфира в растворителе в течение 30 мин избыток последнего удаляли центрифугированием при 5000 об/мин в течение 5 мин. Набухаемость вычисляли по привесу образца [10].

Известно, что в случае одностадийной неравновесной сополиконденсации в гомофазной системе постепенное введение интермономера в зону реакции (метод А) является необходимым условием для образования сополимеров блочного строения [5, 7]. С целью изучения влияния продол-

жительности добавления интермономера (дихлорангидрида) к раствору сомономеров (диолов) на строение сополимера, образующегося в гетерофазной системе, была проведена акцепторно-катализитическая сополиконденсация в бинарных смесях ацетона с *n*-гептаном (50 : 50 об. %) и толуола с *n*-гептаном (50 : 50 об. %).

Из рис. 1 видно, что если весь раствор дихлорангидрида терефталевой кислоты быстро (в течение нескольких секунд) добавить к раствору диолов и триэтиламина, то величина  $K_m$  сополимера приближается к единице,

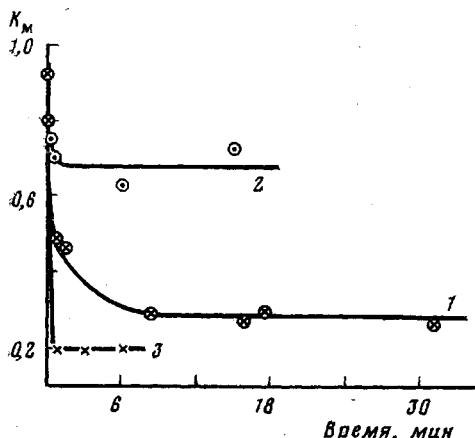


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость  $K_m$  сополиэфира от продолжительности введения раствора дихлорангидрида терефталевой кислоты в раствор дихлордана, гексаметиленгликоля и триэтиламина: 1, 2 – гетерофазная сополиконденсация в бинарных равнообъемных смесях ацетон : *n*-гептан (1) и толуол : *n*-гептан (2); 3 – гомофазная сополиконденсация в дихлорэтане [5]

Рис. 2. Зависимость  $K_m$  сополитефталата дихлордиана и гексаметиленгликоля от состава реакционной среды: 1, 2 – ацетон : *n*-гептан; 3 – дихлорэтан : *n*-гептан; 4 – толуол : *n*-гептан. Сополимеры получены по методам А (1) и Б (2-4)

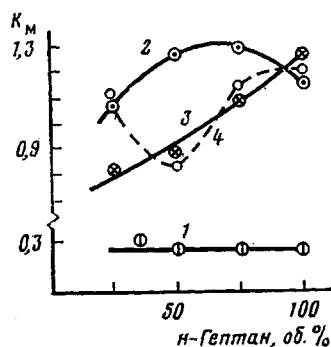


Рис. 2

т. е. к значению, соответствующему статистическому распределению звеньев. Увеличение продолжительности дозировки раствора дихлорангидрида в реакционный раствор уменьшает величину  $K_m$ , которая в конечном счете достигает своего предельного значения. Предельные значения  $K_m$  образующихся сополимеров указывают на их блочное строение.

Подобная зависимость была получена ранее для гомофазной акцепторно-катализитической сополиэтерификации (рис. 1, кривая 3). Следует, однако, отметить, что если в сополимерах, полученных гомофазной сополиконденсацией, мольное содержание дихлордиантерефталатных ( $N_{ac}$ ) и гексаметиленгликольтерефталатных ( $N_{vc}$ ) звеньев было практически одинаковым, то в сополимере, полученном в гетерофазной системе,  $N_{ac}$  больше, чем  $N_{vc}$  (таблица, опыты 1, 5). Причина этого, по-видимому, заключается в том, что при постепенном добавлении интермономера в раствор диолов в реакцию вначале вступает в основном более активный сомономер – бисфенол (в исследованных условиях дихлордиан более чем в 10 раз активнее гексаметиленгликоля), причем образующиеся олигомеры выпадают из раствора. Как следствие, гексаметиленгликоль в силу своей малой реакционной способности, низкой концентрации хлорангидридных групп в растворе, а также в силу действия диффузионных факторов не полностью вступает в сополиконденсацию.

С учетом полученных выше результатов было проведено более широкое изучение влияния свойств органической среды на состав и строение сополиэфиров. С этой целью одностадийную гетерофазную сополиконден-

сацию проводили в различных бинарных смесях растворителей (таблица).

Было установлено, что микроструктура сополимеров, полученных при постепенной дозировке интермономера (метод А), мало зависит от природы органической среды. В большинстве случаев были получены блок-сополимеры с  $K_m=0,2-0,3$  (таблица). Только в смеси толуола с *n*-гептаном (таблица, опыт 5) образуется сополимер с большей величиной  $K_m=0,7$ , что, по-видимому, связано с плохой растворимостью в указанной смеси растворителей не только сополимера, но и гексаметиленгликоля.

Микроструктура сополимеров, полученных при добавлении триэтиламина к раствору мономеров (метод Б), более заметно зависит от природы

**Влияние природы органической среды на состав и строение сополиэфиров, полученных сополиконденсацией дихлорангидрида терефталевой кислоты с дихлордианом и гексаметиленгликолем**

Опыт, №	Органическая среда *	Выход сополиэфира, %	$\eta_{\text{пр.}}$ , л/гр	$N_{\text{ac}}$	$N_{\text{вс}}$	$\bar{n}_{\text{ac}}$	$\bar{n}_{\text{вс}}$	$K_m$
<b>Метод А **</b>								
1	Ацетон : <i>n</i> -гептан	87	40	0,56	0,44	8,4	6,5	0,27
2	Ацетон : дихлорэтан	77	61	0,73	0,27	21,0	7,6	0,19
3	Диоксан : <i>n</i> -гептан	84	77	0,66	0,34	11,8	5,5	0,26
4	Дихлорэтан : <i>n</i> -гептан	90	61	0,57	0,43	9,3	7,1	0,25
5	Толуол : <i>n</i> -гептан	56	44	0,67	0,33	4,2	2,1	0,73
<b>Метод Б ***</b>								
6	Ацетон : <i>n</i> -гептан	95	29	0,53	0,47	1,7	1,5	1,26
7	Ацетон : дихлорэтан	89	21	0,52	0,48	1,8	1,7	1,14
8	Диоксан : <i>n</i> -гептан	89	37	0,51	0,49	1,7	1,6	1,24
9	Дихлорэтан : <i>n</i> -гептан	94	68	0,50	0,50	2,3	2,3	0,88
10	Толуол : <i>n</i> -гептан	70	30	0,58	0,42	2,9	2,0	0,83

\* 50 : 50, об. %.

\*\* Раствор дихлорангидрида (1 моль/л) в течение 15 мин вводили в раствор диолов и триэтиламина. После смешения растворов начальная концентрация дихлорангидрида составила 0,20 моль/л.

\*\*\* Начальная концентрация дихлорангидрида 0,20 моль/л.

органической среды (таблица). Величины  $K_m$  сополимеров меняются в достаточно широких пределах от 0,8 до 1,3. Это свидетельствует о том, что в зависимости от типа реакционной среды в гетерофазной системе могут быть получены сополимеры различного строения: с тенденцией к образованию блочных фрагментов, статистические или с заметным вкладом регулярно чередующихся структур.

В аспекте полученных данных представлялось целесообразным изучить зависимость состава и строения сополимеров от объемного соотношения растворителей в бинарных смесях. Полученные результаты приведены на рис. 2.

Оказалось, что при проведении сополиконденсации в смесях ацетона с *n*-гептаном по методу А микроструктура сополимеров с изменением состава смеси практически не меняется (рис. 2, кривая 1). Величина  $K_m=0,3$  указывает на то, что образуются блок-сополимеры. При проведении сополиконденсации по методу Б состав использованных бинарных смесей существенно влияет на микроструктуру сополимеров, причем характер наблюдаемых зависимостей определяется природой органической среды (рис. 2, кривые 2-4).

Определение состава сополиэфиров показало, что большинство сополимеров, полученных в разных реакционных средах по методу А, обогащено содержанием дихлордиантерефталатных звеньев ас. В сополимерах, полученных по методу Б, содержание звеньев ас и вс, как правило, практически одинаково (таблица).

Ранее было установлено, что в условиях гомофазной неравновесной сополиконденсации (метод Б) использование растворителей, существенно отличающихся по своим свойствам (дихлорэтана и диоксана), практически не влияет на статистическое строение образующихся сополитефталатов дихлордиана и гексаметиленгликоля,  $K_m$  которых соответственно равны 1,12 и 1,09 [5, 11].

Эти результаты свидетельствуют о том, что закономерности образования сополимеров неравновесной сополиконденсацией в гомофазной и гетерофазной системах отличаются друг от друга.

Одна из основных причин различия закономерностей формирования микроструктуры сополимеров неравновесной сополиконденсацией в гомо- и гетерофазной системах, по-видимому, связана с тем, что в случае гетерофазной сополиконденсации используемые органические среды обладают различной способностью высаживать полимеры из раствора и вызывать их набухание, т. е. в конечном счете по-разному влияют на стадию роста их макромолекул.

Для проверки данного предположения был проведен комплекс исследований использованных растворителей и их смесей. По данным спектров мутности было найдено, что смесь ацетона с *n*-гептаном по уменьшению осаждающей способности образует следующий ряд (указано объемное соотношение растворителей): 25 : 75 > 100 : 0 > 50 : 50 > 75 : 25 (во всех указанных смесях набухаемость сополимеров практически одинакова). Так, при объемной доле осадителя  $\gamma = 0,45$  мутность системы  $\tau$  ( $\text{см}^{-1}$ ) в соответствующем ряду составляет: 2,5 > 1,4 > 0,6 > 0,1. Сопоставление приведенных данных с результатами синтеза сополиэфиров в этих же смесях растворителей показало, что увеличение осаждающей способности бинарной смеси способствует уменьшению  $K_m$  сополимеров (рис. 3).

Полученные результаты позволяют предположить следующий механизм образования сополимеров в гетерофазной системе по методу Б. После добавления триэтиламина в раствор сомономеров и интермономера вначале преимущественно вступает в реакцию более активный диол — бисфенол. Образующиеся олигомерные продукты выпадают из раствора, и тем в большей степени, чем выше осаждающая способность среды. В выпавшем набухшем полимере продолжается рост цепи этого сомономера, тогда как гексаметиленгликольтерефталатные фрагменты начинают выпадать на более поздних стадиях реакции. Вследствие этого с ростом осаждающей способности среды уменьшается доля смешанной триады асв и соответственно  $K_m$  сополимеров.

Основываясь на вышеизложенном, можно полагать, что увеличение способности органической среды вызывать набухание полимера при сохранении ее высокой осаждающей способности приведет к получению сополимеров с более длинными блоками в цепи, так как в сильно набухшем выпавшем олигобисфенолтерефталате создаются более благоприятные условия для дальнейшего роста макромолекул.

В результате проведенных исследований было установлено, что способность смесей дихлорэтана с *n*-гептаном и толуола с *n*-гептаном вызывать набухание сополимера намного больше, чем у смеси ацетона с *n*-гептаном. Вследствие этого, как и следовало ожидать, проведение сополиконденсации в смесях толуола с *n*-гептаном и дихлорэтана с *n*-гептаном позволило в более широком диапазоне изменять микроструктуру получаемых сополимеров (рис. 2, кривые 3, 4).

Приведенные выше результаты показывают, что в условиях гетерофазной сополиконденсации (в отличие от гомофазной) природа реакционной среды влияет на строение образующихся сополимеров. При проведении поликонденсационного процесса в гетерофазной системе можно получать блок-сополимеры и в том случае, когда все мономеры в самом начале процесса находятся в зоне реакции (метод Б). В гомофазной системе в этих

условиях образуются сополимеры с распределением звеньев, близким к статистическому [5, 11].

С учетом вышеизложенных данных при изучении влияния концентрации исходных реагентов на состав и строение сополимеров, процесс одностадийной сополиконденсации проводили в различных типах органических сред (рис. 4).

Было установлено, что при проведении сополиконденсации в смеси ацетона с *n*-гептаном (50 : 50, об. %) с увеличением концентрации исходных реагентов (в случае дихлорангидрида — с 0,05 до 0,30 моль/л)  $K_m$  сополимеров уменьшается (рис. 4, кривые 1, 2), причем если для метода Б  $K_m$  уменьшается в небольшой степени (с 1,37 до 1,22), то для метода А наблюдается заметное снижение значения  $K_m$  (с 0,76 до 0,27).

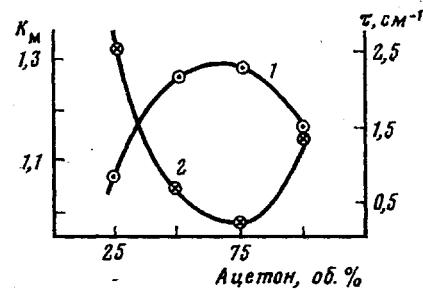


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость  $K_m$  сополитерефталата дихлордиана и гексаметиленгликоля (1) и осаждающей способности среды (2) от состава смеси ацетона с *n*-гептаном ( $\tau$  — мутность при  $\gamma=0,45$ )

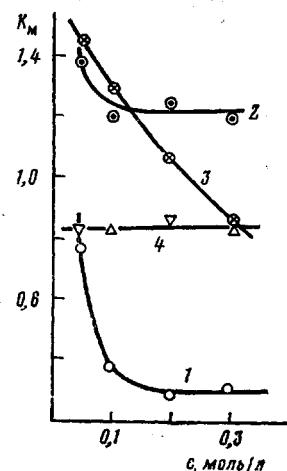


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость  $K_m$  сополитерефталатов дихлордиана и гексаметиленгликоля от концентрации дихлорангидрида терефталевой кислоты. Сополимеры получены в смеси ацетона с *n*-гептаном (50 : 50, об. %) по методам А (1) и Б (2), в смеси ацетона с *n*-гептаном (25 : 75, об. %) по методу Б (3) и в смеси дихлорэтана с *n*-гептаном (25 : 75 об. %) по методу Б (4)

Определение состава сополимеров показало, что как для метода А, так и для метода Б с уменьшением концентрации дихлорангидрида полученные сополиэфиры обогащаются дихлордиантерефталатными звеньями, причем в случае метода А это обогащение значительно. Так при уменьшении концентрации дихлорангидрида с 0,30 до 0,05 моль/л  $N_{ac} : N_{vc}$  увеличивается с 0,56 : 0,44 до 0,90 : 0,10.

Представлялось целесообразным сопоставить влияние концентрации исходных реагентов на состав и строение сополимеров, получаемых в бинарных смесях ацетона с *n*-гептаном (25 : 75, об. %) и дихлорэтана с *n*-гептаном (25 : 75, об. %), имеющих высокую осаждающую способность, но достаточно сильно отличающимся способностью вызывать набухание полимера. Так, набухаемость сополимера с  $K_m=0,27$  и  $\eta_{sp}=40$  л/кг в указанных смесях соответственно равны 0,50 и 0,85 г/г.

Оказалось, что в смеси ацетона с *n*-гептаном (25 : 75, об. %) с увеличением концентрации дихлорангидрида от 0,05 до 0,30 моль/л  $K_m$  сополимеров монотонно уменьшается от 1,44 до 0,85 (рис. 4, кривая 3), т. е. в этой органической среде варьированием концентрации мономеров могут быть синтезированы сополимеры самого различного строения.

Совершенно другая картина наблюдается при проведении сополиконденсации в смеси дихлорэтана с *n*-гептаном (25 : 75, об. %), в которой сополимеры набухают в большей степени, чем в смеси ацетона с *n*-гептаном. Во всех случаях независимо от концентрации исходных реагентов образуются сополимеры блочного строения с  $K_m \sim 0,80$ . По-видимому, на характер

зависимости определенное влияние оказывает и плохая растворимость в данной реакционной среде одного из сомономеров (гексаметиленгликоля). Таким образом, в гетерофазной системе (в отличие от гомофазной) варьированием концентрации исходных мономеров возможно получение сополимеров блочного строения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Yamadera R., Murano M. The Determination of Randomness in Copolyesters by High Resolution Nuclear Magnetic Resonance.— J. Polymer Sci., A-1, 1967, v. 5, № 9, p. 2259.
2. Храмова Т. С., Урман Я. Г., Мочалова О. А., Медведева Ф. М., Слоним И. Я. Изучение сополиафироров этиленгликоля и дикарбоновых кислот методом ядерного-магнитного резонанса.— Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 4, с. 894.
3. Коршак В. В., Васнеев В. А., Виноградова С. В., Окулевич П. О., Перфилов Ю. И. О строении сополимеров, получаемых неравновесной поликонденсацией в растворе.— Докл. АН СССР, 1972, т. 204, № 5, с. 1129.
4. Коршак В. В., Виноградова С. В., Окулевич П. О., Перфилов Ю. И., Васнеев В. А., Федин Э. И. Влияние реакционной способности диолов на химическую структуру смешанных полимеров.— Изв. АН СССР. Серия химич., 1972, № 7, с. 1629.
5. Васнеев В. А., Кучанов С. И. Совместная неравновесная поликонденсация в гомогенных системах.— Успехи химии, 1973, т. 42, № 12, с. 2194.
6. Mackay I. H., Pattison V. A., Pawlak J. A. Diol Sequencing in Copolyesters.— J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 1978, v. 16, № 11, p. 2849.
7. Коршак В. В., Виноградова С. В., Васнеев В. А., Перфилов Ю. И., Окулевич П. О. Некоторые вопросы совместной неравновесной поликонденсации.— Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 1, с. 2456.
8. Bollinger J. Ch. Characterization of Block Structures in Copolycondensates: A Review.— J. Macromol. Sci. C, 1977-78, v. 16, № 1, p. 23.
9. Gouinlock E. V., Wolfe R. A., Rosenfeld J. C. Copolyester Sequence Distribution by 60, 100, and 220 MHz PMR.— J. Appl. Polymer. Sci., 1976, v. 20, № 4, p. 949.
10. Рогожин С. В., Даванков В. А., Вырбанов С. Г., Коршак В. В. Синтез и свойства ионитов на основе аминокислот и галогениметилированных сополимеров стирола с дивинилбензолом.— Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 6, с. 1277.
11. Васнеев В. А. Исследование в области акцепторно-катализитической полиэтерификации: Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1975, 332 с.

Институт элементоорганических  
соединений им. А. Н. Несмейнова  
АН СССР

Поступила в редакцию  
30.VII.1980

#### SOME REGULARITIES OF NON-EQUILIBRIUM HETEROPHASE COPOLYCONDENSATION

Vasnev V. A., Gogiashvili T. M., Lavrukhtin B. D.,  
Vinogradova S. V., Korshak V. V.

#### Summary

For acceptor-catalytic copolyesterification of terephthalic dichloride with *bis*-(4-oxy-3-chlorophenyl)-2,2-propane (dichlorodiane) and hexamethylene glycol in the presence of triethylamine the influence of reaction conditions on the composition and microstructure of products has been studied. The difference between regularities of the formation of copolymers by non-equilibrium copolycondensation in homophase and heterophase systems was found. The influence of the nature of reaction medium on the structure of copolymers in conditions of heterophase copolycondensation was shown. The possibility to synthesize copolymers of various structure by variation of concentration of initial monomers was found.