

УДК 541.64:542.954

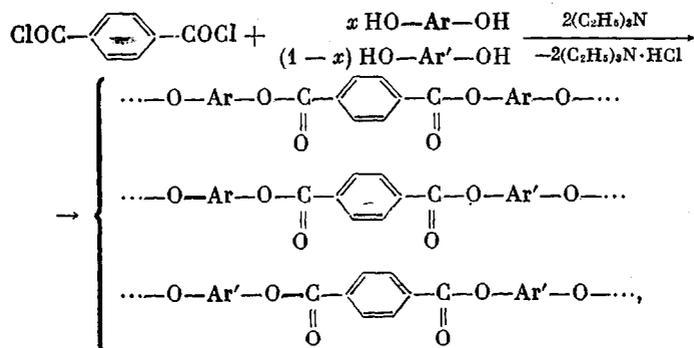
НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СИНТЕЗА СОПОЛИАРИЛАТОВ
НЕРАВНОВЕСНОЙ СОПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ

*Коршак В. В., Васнев В. А., Виноградова С. В.,
Гогияшвили Т. М., Слоним И. Я., Урман Я. Г.,
Булай А. Х., Кешелава Р. Г.*

Исследовано влияние условий синтеза и реакционной способности сомономеров на состав и строение сополиарилатов, получаемых гомо- и гетерофазной сополиконденсацией дихлорангидрида терефталевой кислоты (интермономер) с двумя бисфенолами (сомономеры), проводимой в присутствии триэтиламина. Для определения состава и строения сополимеров использован метод ЯМР-¹³C. Установлено, что при одностадийной сополиконденсации на строение сополиарилатов влияют последовательность введения реагентов в сферу реакции, различие в активности сомономеров и природа реакционной среды. Основные закономерности формирования микроструктуры сополиарилатов и арилатифатических сложных сополиэфиров в условиях неравновесной сополиконденсации имеют общий характер.

Цель настоящей работы — изучение влияния условий проведения процесса и реакционной способности исходных соединений на состав и строение полностью ароматических сложных полиэфиров (сополиарилатов), получаемых акцепторно-каталитической сополиэтерификацией как в гомофазной, так и в гетерофазной системах. В последнем случае образующийся сополимер выпадал из реакционного раствора. Состав и строение сополиарилатов определяли методом ЯМР-¹³C [1].

В качестве сомономеров были выбраны отличающиеся по активности бисфенолы; интермономером служил дихлорангидрид терефталевой кислоты



где $0 < x < 1$.

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

Совместную поликонденсацию проводили при 30° в течение 1 ч в одну и в три стадии при мольном соотношении бисфенолов, дихлорангидрида и триэтиламина 0,5:0,5:1:2. В одностадийной сополиконденсации были использованы различные последовательности введения исходных реагентов в сферу реакции. В одном случае к раствору бисфенолов и дихлорангидрида терефталевой кислоты в течение 1—2 с до-

бавляли триэтиламин (метод Б). В другом случае в раствор бисфенолов и триэтиламина в течение 15 мин с помощью микронасоса типа МС-706 (ЧССР) вводили раствор дихлорангидрида (метод А).

Трехстадийную сополиконденсацию проводили по известной методике [2]. Сначала проводили поликонденсацию каждого сомономерера с интермономером. Интермономер в одном случае вводили в избытке по отношению к сомономеру, в другом — в недостатке с таким расчетом, чтобы суммарные молярные количества функциональных групп интермономера и сомономерера в обоих реакционных объемах были равны. Затем проводили поликонденсацию между образовавшимися олигомерными продуктами.

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

Спектры ЯМР-¹³С 15%-ных растворов сополимеров в тетрагидроэтаноле (число накоплений 32 000) снимали на спектрометре WH-90 фирмы «Брукер» с рабочей частотой 22,63 МГц. Спектры регистрировались методом Фурье-преобразования с применением широкополосной развязки от спин-спинового взаимодействия с протонами. Состав, средние длины блоков и коэффициент микрогетерогенности K_m сополимеров вычисляли по известным формулам [3].

Таблица 1

Влияние способа проведения процесса на состав и строение сополиарилатов, полученных в гомофазной системе (в дихлорэтаноле)

Опыт, №	Способ проведения сополиконденсации	Выход сополиарилата, %	$\eta_{пр}$, дл/г	Длина блоков *		$\frac{l_{ДХД}}{l_{Д}}$	K_m
				$l_{ДХД}$	$l_{Д}$		
1	Одностадийный, Б	97	0,78	2,3	1,9	1,21	0,96
2	Одностадийный, А	92	0,41	2,9	2,4	1,21	0,77
3	Трехстадийный **	96	0,61	12,8	9,2	1,39	0,19
4	То же ***	95	1,05	18,0	14,0	1,28	0,12

* Здесь и в табл. 3 $l_{ДХД}$ и $l_{Д}$ — число звеньев в терефталатных блоках с дихлордианом и дианом соответственно.

** 10 мол.% избыток и недостаток дихлорангидрида на первых двух стадиях.

*** 2 мол.% недостаток и избыток дихлорангидрида на первых двух стадиях.

Влияние условий проведения процесса на состав и строение сополиарилатов. В настоящей работе рассмотрено влияние способа проведения сополиконденсации и природы органической среды на состав и строение сополиарилатов, получаемых из *бис*-(4-окси-3-хлорфенил)-2,2-пропана (дихлордиана), *бис*-(4-оксифенил)-2,2-пропана (диана) и дихлорангидрида терефталевой кислоты в присутствии триэтиламина.

В результате изучения одностадийной сополиэтерификации в гомофазной системе (в дихлорэтаноле) было установлено, что если в начале процесса исходные соединения находятся в реакционном растворе (метод Б), образуются сополиарилаты статистического строения, $K_m \sim 1$ (табл. 1, опыт 1). Постепенная дозировка раствора интермономера (метод А) в зону реакции приводит к образованию сополиарилатов блочного строения, $K_m < 1$ (табл. 1, опыт 2). Подобный результат был получен и в случае ариларифатических сложных сополиэфиров [2].

Так как в указанных условиях дихлордиан и диан имеют достаточно близкую активность, а именно $r = 2,4$ (табл. 2), то одностадийной сополиконденсацией удалось получить сополиарилаты с короткими блоками (табл. 1, опыт 2). Для синтеза сополиарилатов с более длинными блоками необходимо было провести акцепторно-каталитическую сополиэтерификацию в таких условиях, в которых длина образующихся блоков не зависела бы от константы сополиконденсации сомономеров. В связи с этим в настоящей работе был использован трехстадийный способ проведения процесса, когда размер блоков задается молярным соотношением интермономера и сомономерера на первой и второй стадиях.

Действительно, проведение трехстадийной сополиконденсации привело к получению блок-сополиарилатов с достаточно длинными блоками.

Таблица 2

Влияние относительной активности бисфенолов на состав и строение сополиарилатов, полученных одностадийной сополиконденсацией в гомофазной системе

Опыт, №	Сомономеры	Константа сополиконденсации, r^*	Последовательность введения исходных реагентов	Органическая среда	Выход сополиарилата, %	$\eta_{пр}$, дл/г	Длина блоков **		$\frac{l_I}{l_{II}}$	K_M
							l_I	l_{II}		
1	Бис-(4-оксифенил)-2,2-гексафторпропан (гексафтордиан) (I) и диан (II)	1,8	Б	Дихлорэтан	91	0,38	1,9	2,2	0,87	0,99
2	То же	1,8	А	То же	90	0,46	2,1	2,2	0,96	0,93
3	Гексафтордиан (I) и бис-(4-окси-3-метилфенил)-2,2-пропан (диметилдиан) (II)	2,0	Б	»	89	1,10	1,9	1,9	1,00	1,04
4	То же	2,0	А	»	92	0,49	2,3	2,4	0,96	0,85
5	»-	2,0	Б	Дихлорэтан:ацетон (20:80, об.%) ***	88	0,87	2,2	2,1	1,05	0,93
6	»	2,0	А	То же	88	0,25	2,7	2,5	1,08	0,77
7	Дихлордиан (I) и диан (II)	2,4	Б	Дихлорэтан	96	0,78	2,3	1,9	1,21	0,96
8	То же	2,4	А	То же	92	0,41	2,9	2,4	1,21	0,77

* Здесь и в табл. 4 константы сополиконденсации бисфенолов определяли относительно гексаметиленгликоля в реакции с фениловым эфиром дихлорангидрида терефталевой кислоты в присутствии триэтиламина при 30° в ацетоне.

** Здесь и в табл. 4 l_I и l_{II} — число звеньев в терефталевых блоках с бисфенолами I и II соответственно.

*** Исходные бисфенолы в этой органической среде растворимы полностью, тогда как в дихлорэтаноле только частично.

Влияние способа проведения процесса и природы органической среды на состав и строение сополиарилатов, полученных в гетерофазных системах

Опыт, №	Способ проведения сополиконденсации	Органическая среда	Выход сополиарилата, %	$\eta_{пр}$, дл/г	Длина блоков		$\frac{l_{ДХД}}{l_{Д}}$	K_M
					$l_{ДХД}$	$l_{Д}$		
1	Одностадийный, Б	Ацетон : дихлорэтан=80 : 20, об. %	95	0,80	2,0	1,8	1,11	1,06
2		Ацетон : дихлорэтан=20 : 80, об. %	62 *	0,76	2,1	1,8	1,17	1,04
3	»	Дихлорэтан : <i>n</i> -гептан=25 : 75, об. % **	67	0,56	5,0	2,2	2,28	0,65
4	Одностадийный, А	Ацетон : дихлорэтан=80 : 20, об. %	89	0,38	3,0	2,1	1,43	0,81
5		Трехстадийный ***	То же	96	0,69	13,0	8,9	1,50

* После синтеза из реакционного раствора высажен сополимер с выходом 26% ($\eta_{пр}=0,83$ дл/г, $l_{ДХД}:l_{Д}=1,11$ и $K_M=1,06$).

** Из-за плохой растворимости исходных соединений концентрация дихлорангидрида составляла 0,1 моль/л.

*** 10 мол. % недостаток и избыток дихлорангидрида на первой и второй стадиях соответственно.

Таблица 4

Влияние относительной реакционной способности бисфенолов на строение сополиарилатов, полученных одностадийной сополиконденсацией в гетерофазной системе

Опыт, №	Сомономеры	Константа сополиконденсации r	Последовательность введения исходных реагентов	Органическая среда	Выход сополиарилата, %	$\eta_{пр}$, дл/г	Длина блоков		$\frac{l_I}{l_{II}}$	K_M
							l_I	l_{II}		
1	Гексафтордиан (I) и диан (II)	1,8	Б	Ацетон : дихлорэтан=80 : 20, об. %	90	0,46	2,1	1,8	1,17	1,04
2	То же	1,8	А		95	0,53	2,3	2,2	1,04	0,88
3	Гексафтордиан (I) и диметилдиан (II)	2,0	Б	Ацетон	90	0,97	2,0	2,2	0,91	0,95
4	То же	2,0	А	То же	88	0,96	3,2	3,0	2,07	0,65
5	Дихлордиан (I) и диан (II)	2,4	Б	Ацетон : дихлорэтан=80 : 20, об. %	95	0,80	2,0	1,8	1,11	1,06
6	То же	2,4	А		89	0,38	3,0	2,1	1,43	0,81
7	Дихлордиан (I) и диметилдиан (II)	2,7	А	Ацетон	96	0,53	6,0	5,4	1,11	0,35

(табл. 1, опыты 3, 4). Уменьшение отклонения от эквивалентности функциональных групп интермономера и сомономера на соответствующих стадиях приводит к увеличению длины блоков сополиарилата (табл. 1, опыт 4).

Исследование влияния способа проведения процесса на состав и строение сополиарилатов, получаемых в гетерофазной системе, проводили на примере одно- и трехстадийной сополиконденсации дихлордиана, диана и дихлорангидрида терефталевой кислоты в смеси ацетона с дихлорэтаном (табл. 3, опыты 1, 4, 5).

Полученные результаты показывают, что в условиях одностадийной сополиконденсации по методу Б образуются сополиарилаты статистического строения, тогда как по методу А — сополиарилаты блочного строения с короткими блоками.

Трехстадийная сополиконденсация позволяет получать блок-сополимеры с существенно большей длиной блоков. Эти данные свидетельствуют о том, что в рассмотренных случаях гомофазной и гетерофазной сополиконденсации способ проведения реакции одинаково влияет на строение образующихся сополиарилатов.

Ранее на примере арилаллифатических сложных сополиэфиров было показано, что в такой органической среде, как смесь дихлорэтана и *n*-гептана (25 : 75, об. %) удается получить блок-сополимеры и при проведении одностадийной сополиэтерификации по методу Б в гетерофазной системе [4]. В связи с этим нам представлялось целесообразным указать на органическую среду использовать для синтеза сополиарилатов. Оказалось, что и в случае сополиарилатов проведение одностадийной сополиэтерификации по методу Б в смеси дихлорэтана с *n*-гептаном (25 : 75, об. %) приводит к образованию сополимеров блочного строения (табл. 3, опыт 3).

Полученные результаты показывают, что закономерности формирования микроструктуры сополиарилатов и арилаллифатических сложных сополиэфиров в условиях неравновесной сополиконденсации похожи [3, 5, 6]. Как и следовало ожидать, проведение сополиконденсации в гетерофазной системе может привести к иному характеру зависимости строения сополимера от последовательности введения реагентов в реакционную зону, чем это наблюдается в гомофазной системе.

Влияние относительной активности бисфенолов на состав и строение сополиарилатов. Известно, что важным фактором, влияющим на состав и строение сополимеров, получаемых неравновесной сополиконденсацией, является относительная активность сомономеров [3, 7]. Для изучения влияния относительной активности сомономеров на строение сополиарилатов нами была проведена акцепторно-каталитическая сополиэтерификация дихлорангидрида терефталевой кислоты с разными парами бисфенолов, которые отличаются по своей активности константами сополиконденсации (табл. 2).

В табл. 2 приведены результаты синтеза сополиарилатов в гомофазной системе. Из данных таблицы (опыты 1, 3, 5, 7) видно, что проведение процесса по методу Б, когда исходные мономеры в начале реакции находятся в реакционной среде, способствует, как и в случае арилаллифатических сложных полиэфиров, формированию статистических сополимеров. Постепенная дозировка раствора дихлорангидрида в реакционную зону (метод А) приводит к образованию блок-сополимеров с короткими блоками, наибольший размер которых обусловлен невысокими величинами констант сополиконденсации (табл. 2, опыты 2, 4, 6, 8).

Для изучения влияния относительной активности бисфенолов на строение сополиарилатов, получаемых сополиконденсацией в гетерофазной системе, была проведена акцепторно-каталитическая сополиэтерификация различных пар бисфенолов с дихлорангидридом терефталевой кислоты в ацетоне и смеси ацетона с дихлорэтаном (80 : 20, об. %) (табл. 4). Оказалось, что в результате одностадийной сополиконденсации по методу Б

в гетерофазной системе, как и в гомофазной, образуются сополиарилаты статистического строения (табл. 4, опыты 1, 3, 5).

При проведении сополиконденсации в гетерофазной системе по методу А были получены сополимеры, величина K_m которых свидетельствует о блочном строении их макромолекул (табл. 4, опыты 4, 6, 7). Анализ приведенных в табл. 4 данных показывает, что с ростом констант сополиконденсации бисфенолов K_m сополиарилатов уменьшается, а длина блоков соответственно увеличивается. Кроме того, из сравнения табл. 3 и 4 видно, что переход от дихлорэтана к смеси дихлорэтана с ацетоном (20 : 80, об. %) и к ацетону также приводит к уменьшению K_m образующегося сополитерефталата, гексафтордиана и диметилдиана. Следовательно, кроме констант сополиконденсации важную роль в процессе формирования сополимера играет и природа органической среды.

Таким образом, из полученных результатов следует, что, как и в случае арилаллифатических сложных сополиэфиров, при переходе от гомофазной системы к гетерофазной большое влияние на формирование микроструктуры сополимеров оказывает природа органической среды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Васнев В. А., Кучанов С. И. Совместная неравновесная поликонденсация в гомогенных системах. — Успехи химии, 1973, т. 42, № 12, с. 2194.
2. Коршак В. В., Васнев В. А., Виноградова С. В., Окулевич П. О., Перфилов Ю. И. О строении сополимеров, получаемых неравновесной сополиконденсацией в растворе. — Докл. АН СССР, 1972, т. 204, № 5, с. 1129.
3. Коршак В. В., Виноградова С. В., Окулевич П. О., Перфилов Ю. И., Васнев В. А., Федин Э. И. Влияние реакционной способности диолов на химическую структуру смешанных полимеров. — Изв. АН СССР. Серия химич., 1972, № 7, с. 1629.
4. Коршак В. В., Виноградова С. В., Васнев В. А., Перфилов Ю. И., Окулевич П. О. Некоторые вопросы совместной неравновесной поликонденсации. — Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 1, с. 2457.
5. Васнев В. А., Гогиашвили Т. М., Лаврухин Б. Д., Виноградова С. В., Коршак В. В. Некоторые закономерности неравновесной сополиконденсации в гетерогенной системе. — ВИНТИ, Деп. № 3409-78, 1978.
6. Коршак В. В., Слоним И. Я., Виноградова С. В., Урман Я. Г., Васнев В. А., Булай А. Х., Гогиашвили Т. М. О синтезе сополиарилатов заданного строения. — Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 1, с. 4.
7. Matlengiewicz M., Gibas M., Turska E. Kinetic Studies on Copolycondensation Processes. V. Investigations on Sequence Distribution of fully Aromatic Copolyester by PMR Spectroscopy. — J. Appl. Polymer Sci., 1979, v. 23, p. 3255.

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

Поступила в редакцию
24.VIII.1980

SOME REGULARITIES OF THE SYNTHESIS OF COPOLYARYLATES BY THE NON-EQUILIBRIUM COPOLYCONDENSATION

Korshak V. V., Vasnev V. A., Vinogradova S. V., Gogtashvili T. M., Slonim I. Ya., Urman Ya. G., Bulai A. Kh., Keshelava E. G.

Summary

The influence of the synthesis conditions and reactivity of comonomers on the composition and structure of copolyarylates synthesized by homo- and heterophase copolycondensation of terephthalic dichloride (intermonomer) with two bis-phenols (comonomers) in the presence of triethylamine has been studied. The composition and structure were determined by NMR ^{13}C method. The influence of the order of the introduction of reagents into the reaction, of the difference in comonomers activity and of the nature of reaction medium on the structure of copolyarylates was found for the one-stage copolycondensation. The main regularities of the formation of microstructure of copolyarylates and aryl-aliphatic polyesters in non-equilibrium copolycondensation have the general character.