

УДК 541.64:547 (422+565)

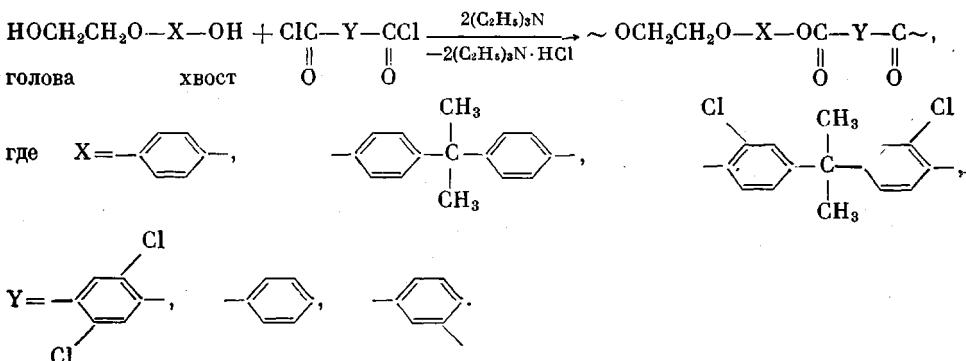
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СЛОЖНЫХ ПОЛИЭФИРОВ НА ОСНОВЕ ДИОЛОВ НЕСИММЕТРИЧНОГО СТРОЕНИЯ

*Коршак В.В., Маркова Г.Д., Слоним И.Я.,
Васнев В.А., Виноградова С.В., Урман Я.Г.,
Булаев А.Х.*

На примере акцепторно-катализитической полиэтерификацииmono- β -оксиэтиловых эфиров 4,4'-дифенилолпропана-2,2,3,3'-дихлор-4,4'-дифенилолпропана-2,2 и гидрохинона с дихлорангидридами 2,5-дихлортерефталевой, терефталевой и изофталевой кислот в присутствии триэтиламина показано, что в зависимости от строения и метода введения в реакцию исходных соединений возможно образование полимеров со статистическим или регулярным расположением остатков диолов в цепи. Изучены некоторые свойства образующихся сложных полиэфиров.

В течение последних лет было установлено, что при неравновесной поликонденсацииmono- β -оксиэтиловых эфиров 4,4'-дифенилолпропана (диана) и 3,3'-дихлор-4,4'-дифенилолпропана (дихлордиана), т. е. бифункциональных соединений, имеющих так называемые «голову» и «хвост», могут быть получены полимеры различного строения. В частности, было показано, что в таких полимерах в зависимости от условий их синтеза порядок присоединения голов и хвостов может быть статистическим или регулярным [1–7]. Представлялось целесообразным расширить круг используемых мономеров как несимметричного, так и симметричного строения, что, в принципе, позволяло установить более общие закономерности этого процесса.

В настоящей работе впервые осуществлен синтез полизэфиров на основе несимметричного одноядерного диола, моно- β -оксиэтилового эфира гидрохинона и дихлорангидридов 2,5-дихлортерефталевой, терефталевой и изофталевой кислот (симметричные мономеры). В связи с тем что дихлорангидрид 2,5-дихлортерефталевой кислоты ранее не использовали для получения полимеров указанного типа, были синтезированы полизэфиры на основе данного дихлорангидрида и уже известных несимметричных диолов:



О строении полиэфиров судили по величине коэффициента микрогетерогенности K_m [1], определяемого методом ЯМР-спектроскопии.

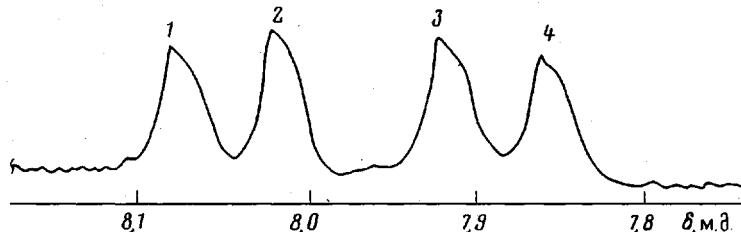
Моно- β -оксиэтиловый эфир гидрохинона получали конденсацией гидрохинона с этиленхлоргидрином в присутствии этилата натрия по обычной методике [8]. Для отделения несимметричного мономера от частично непрореагировавшего гидрохинона и бис- β -оксиэтилового эфира гидрохинона, также образующегося в процессе конденсации, смесь продуктов реакции после упаривания реакционного раствора досуха и перекристаллизации из бензола делили на колонке с ионообменной смолой Даукс-

2×8 , 200/400 мецп, ионообменные группы $[-N^+(CH_3)_2C_2H_4OH]$. Условия деления смеси: высота слоя смолы в колонке 100 см, диаметр колонки 2,5 см, вес смолы 230 г, элюент — 0,5%-ный раствор уксусной кислоты в абсолютном этиловом спирте, количество загружаемой для деления смеси продуктов реакции 20 г. За чистотой разделения смеси следили по данным тонкослойной хроматографии на пластинах «Silufol» (элюент бензил : серый эфир : хлороформ = 2,0:2,5:1,0 по объему). Количество моно- β -оксиэтилового эфира гидрохинона, выделенного на колонке из смеси продуктов и перекристаллизованного из бензола, — 12 г; т. пл. 88–90°, $R_f = 0,08$.

Найдено, %: С 62,66, Н 6,53. Вычислено для $C_8H_{10}O_3$, %: С 62,33, Н 6,49.

Моно- β -оксиэтиловые эфиры диана и дихлордиана синтезировали и очищали по известным методикам [3].

Дихлорангидриды 2,5-дихлортерефталевой, терефталевой и изофталевой кислот получали взаимодействием соответствующих кислот с хлористым тионилом [9] с



Спектр ЯМР- ^1H (область сигналов кислотного остатка) поли-2,5-дихлортерефталата β -оксиэтилового эфира 4,4'-дифенилолпропана-2,2 с $K_m = 1,04$ (10%-ный раствор полиэфира в тетрахлорэтане, число накоплений 30)

последующей перегонкой в вакууме или перекристаллизацией. Константы дихлорангидридов дикарбоновых кислот совпадали с лит. данными [10, 11].

Триэтиламин, дихлорэтан, циклогексанон очищали по известным методикам [12, 13], их константы соответствовали литературным данным.

Поликонденсацию проводили при 30° следующими способами. Метод А¹ — к раствору диола (0,002 моля) и триэтиламина (0,004 моля) в 7,5 мл растворителя в течение заданного промежутка времени τ вводили раствор дихлорангидрида (0,002 моля) в 5 мл растворителя. Метод Б — к раствору диола (0,002 моля) и дихлорангидрида (0,002 моля) в 12,5 мл растворителя в течение нескольких секунд добавляли триэтиламин (0,004 моля). Метод Б¹³ — последним в раствор мономеров в 7,5 мл растворителя в течение 15 мин вводили раствор триэтиламина (0,004 моля) в 5 мл растворителя. Реакцию диолов с дихлорангидридами терефталевой и изофталевой кислот проводили в среде дихлорэтана. Из-за плохой растворимости в дихлорэтане дихлорангидрида 2,5-дихлортерефталевой кислоты поликонденсацию с участием этого мономера проводили в циклогексаноне. После загрузки всех компонентов реакцию проводили в течение 1 ч, после чего полимер высаживали метанолом, промывали водой и метанолом и высушивали в вакууме при 40–60°. Приведенные вязкости растворов 0,05 г полимера в 10 мл тетрахлорэтана определяли при 25°. Спектры ЯМР- ^1H регистрировали на частоте 90 МГц на спектрометре WH-90 методом Фурье-преобразования.

В спектре ЯМР- ^1H поли-2,5-дихлортерефталата β -оксиэтилового эфира диана сигнал кислотного остатка полиэфира состоит из четырех пиков с химическими сдвигами: 8,08; 8,02; 7,92; 7,86 м. д. (рисунок). Сравнение со спектром поли-2,5-дихлортерефталата диана показывает, что пики 1 и 4 отвечают последовательностям соответственно голова — голова и хвост — хвост, а пики 2 и 3 — структуре голова — хвост.

По площадям этих пиков, используя формулы [1], рассчитали величину K_m полиэфиров (ошибка ~5%).

Аналогичным путем определяли строение цепи поли-2,5-дихлортерефталатов на основе моно- β -оксиэтиловых эфиров гидрохинона и дихлордиана, а также политефталатов моно- β -оксиэтилового эфира гидрохинона. Для полизофтальатов моно- β -оксиэтилового эфира гидрохинона значения коэффициента микрогетерогенности можно определить только по спектрам ЯМР- ^{13}C . Спектры ЯМР- ^{13}C (22,63 МГц) регистрировали на том же спектрометре методом Фурье-преобразования с применением широкополосной связки от спин-спинового взаимодействия с протонами. В качестве растворителя использовали тетрахлорэтан (15%-ные растворы), внутренним эталоном служил гексаметидисилоксан, химический сдвиг которого относительно тетраметилсилона равен 1,94 м.д. Анализ спектров проводили по ранее описанной методике [7]. Значения коэффициентов микрогетерогенности, рассчитанные для политефталатов моно- β -оксиэтилового эфира гидрохинона по спектрам ЯМР- ^1H и ЯМР- ^{13}C , совпадали.

Значения коэффициентов микрогетерогенности синтезированных полимеров приведены в таблице. В качестве симметричных мономеров использовали дихлорангидриды 2,5-дихлортерефталевой (I), терефталевой (II) и изофталевой (III) кислот. Выход полиэфиров составлял в случае I — 80–90%, II и III — 95–98%. Для сравнения полученных результатов в таблице даны значения K_m исследованных ранее полиэфиров на

Результаты синтеза и исследования свойств полиэфиров на основе несимметричных диолов

<chem>HOCH2CH2O-X-OH</chem> где X	Способ * введения мономеров	$\eta_{\text{пр}}$, дл/г			K_m			$T_{\text{размягч}}^0$ ***			Растворимость, % (0,1 г поли- мера в 3 мл бензола при 25° за 6 ч)		
		I	II **	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
	A ^{0,7}	0,17	0,30 0,35 0,20	0,35	0,73 0,58 0,58	0,63 0,40	70 115 120	95	30 45 40	40	80		
	A ¹⁵	0,18	0,23 0,25	0,26	0,69 0,50	0,58 0,30	70 130 120	100	20 25 25	20	65		
	Б	0,18	0,25 0,30	0,25	1,10 1,14	1,01 0,96	70 100 100	75	75 95 95	75	95		
	B ¹⁵	0,14	0,20 0,25	0,25	1,02 1,28	1,15 1,18	60 160 160	90	90 95 20	90	90		
	A ^{0,7}	0,15	0,22	0,24	0,81	0,77	0,50 80	110 120	80 80	55 100			
	A ¹⁵	0,16	0,24	0,18	0,78	0,60	0,52 90	120 115	75 75	46 100			
	Б	0,15	0,23	0,24	1,04	1,01	1,09 95	100 100	100 100	85 100			
	B ¹⁵	0,14	0,24	0,15	0,98	1,13	1,21 65	120 120	110 110	95 95	98 100		
	A ^{0,7}	0,17	0,22	0,16	0,72	0,68	0,33 90	95 100	100 100	70 70	96 100		
	A ¹⁵	0,18	0,26	0,12	0,50	0,62	0,33 100	120 120	100 100	50 50	95 100		
	Б	0,18	0,20	0,16	0,82	1,13	0,92 80	115 115	80 80	85 85	98 100		
	B ¹⁵	0,14	0,20	0,12	0,98	1,04	1,34 70	90 90	90 90	100 100	100 100		

* Чисры — продолжительность введения раствора дихлорангидрида (А) или триэтиламина (Б) в минутах.

** В случае полиэфиров на основеmono- β -оксиэтилового эфира гидрохинона и дихлорангидрида терефталевой кислоты (II) в таблице приведены данные для образующихся растворимой (числитель) и нерастворимой (знаменатель) частей полимеров.

*** $T_{\text{размягч}}$ определяли в точке пересечения касательных к ветвям термомеханической кривой в области начала течения полимера (скорость нагревания 15 град/мин, нагрузка $8 \cdot 10^4$ Н/м²).

основе моно- β -оксиэтиловых эфиров диана и дихлордиана и дихлорангидридов тере- и изофталевой кислот [3, 7].

Как видно из полученных результатов, в том числе, когда все исходные мономеры в самом начале процесса находятся в зоне реакции (методы Б и Б¹⁵), образуются полиэфиры с K_m , лежащими в основном в области 1,0–1,1. Такие величины коэффициента микрогетерогенности свидетельствуют о том, что в указанных условиях независимо от строения исходного несимметричного диола и, следовательно, независимо от разности в активности его OH-групп формируются полимеры с распределением голов и хвостов, близким к статистическому (для статистических полимеров $K_m=1$).

При постепенном же введении дихлорангидридов (метод А¹) образуются полимеры с $K_m=0,3$ –0,8, что соответствует преобладанию структур голова к голове и хвост к хвосту. Причем, как правило, значения K_m тем меньше, чем меньше скорость поступления дихлорангидрида дикарбоновой кислоты.

Однако в некоторых случаях, например для поли-2,5-дихлортерефталатов моно- β -оксиэтиловых эфиров гидрохинона и диана, в исследуемом промежутке времени продолжительность дозировки раствора дихлорангидрида мало влияет на величину K_m . По-видимому, это можно объяснить очень большой скоростью протекания в выбранных условиях акцепторно-катализитической полиэтерификации, которая превышает скорость введения симметричного мономера даже при достаточно быстрой его дозировке.

Из таблицы также следует, что величины K_m полиэфиров зависят не только от способа введения исходных соединений, но и от строения несимметричного диола. Так, K_m поли-2,5-дихлортерефталатов на основе моно- β -оксиэтилового эфира дихлордиана меньше K_m полиэфиров на основе моно- β -оксиэтиловых эфиров гидрохинона и диана (таблица, метод А¹). Этот результат свидетельствует о том, что разница в реакционной способности OH-групп первого диола больше, чем у двух других. Следовательно, в первом случае образуются полиэфиры более упорядоченного строения. Таким образом, на основании сравнения значений K_m полиэфиров несимметричные мономеры по разнице в активности функциональных групп можно расположить в ряды. Так, в случае дихлорангидрида 2,5-дихлортерефталевой кислоты разница в активности OH-групп возрастает в ряду моно- β -оксиэтиловых эфиров диана, гидрохинона и дихлордиана. Для дихлорангидрида терефталевой кислоты разница в величинах K_m полимеров не столь велика для того, чтобы оценить диолы с этих позиций. Кроме того, такой анализ здесь осложнен еще и тем, что в случае моно- β -оксиэтилового эфира гидрохинона процесс протекает в гетерогенной системе. В этом случае более однозначный ряд можно получить с помощью конкурирующего ацилирования диолов. Так, методом конкурирующего ацилирования диолов фениловым эфиром хлорангидрида терефталевой кислоты в присутствии триэтиламина (мольное соотношение реагентов 1 : 1 : 1) в растворе диоксана при 30° найдено, что для моно- β -оксиэтиловых эфиров дихлордиана, диана и гидрохинона величины относительной активности OH-групп ($r=k_{A\text{гид}}/k_{A\text{гикон}}$) равны 22, 16 и 12 соответственно.

Обращает на себя внимание и тот факт, что не только строение несимметричного диола, но и химическая природа дихлорангидридов дикарбоновых кислот влияет на микроструктуру полимерной цепи.

Таким образом, полученные нами данные свидетельствуют о том, что в зависимости от строения и способа введения исходных компонентов в реакцию возможно образование полимеров со статистическим или регулярным расположением звеньев по цепи. Это в свою очередь отражается на свойствах образующихся полимеров, т. е. полимеры одного и того же химического строения, но имеющие неодинаковый порядок чередования по цепи голов и хвостов, будут иметь и различные свойства. Действительно, как видно из таблицы, для всех полиэфиров температуры размягчения и растворимость в бензоле зависят от величины, коэффициента микрогетерогенности: полимеры со статистическим строением имеют наибольшую растворимость и наименьшие значения температуры размягчения. С уве-

личением степени регулярности цепи растворимость полимеров падает, а температура размягчения возрастает.

Для полизофталатов на основе моно- β -оксиэтиловых эфиров диана и дихлордиана, образцы которых с различными значениями K_m растворяются в бензole, аналогичная зависимость растворимости от величины K_m была найдена для смеси бензола с гептаном состава 1 : 1 по объему.

Интересно отметить, что, как правило, незначительное увеличение значения K_m от 1 в сторону 2 влечет за собой такое же возрастание температуры размягчения, как значительно большее по величине уменьшение K_m от 1 к 0. Аналогичная тенденция прослеживается и в случае растворимости полиэфиров. По-видимому, наличие в макромолекулах структур голова к хвосту влияет на свойства полимеров в большей степени, чем при введении структур голова к голове и хвост к хвосту.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В., Виноградова С. В., Кучанов С. И., Васнеев В. А., Маркова Г. Д., Тарасов А. И. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 9, с. 1992.
2. Pino P., Casartelli P., Quiroga J., Lorenzi G. International Symposium on Macromolecules. IUPAC. Madrid, 1974, v. 1, p. 255. Preprints.
3. Korshak V. V., Vinogradova S. V., Vasnev V. A., Marcova G. D., Lecae T. V. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1975, v. 13, № 12, p. 2741.
4. Pino P., Lorenzi G., Sutter U., Casartelli P., Steinmann A. Amer. Chem. Soc. Polymer Preprint, 1978, v. 19, № 1, p. 267.
5. Jedlinski Z., Sienk D., Gaik U., Fudal M., Marcova G. D., Wasniew W. A., Winogradowa S. W. Acta Polymérica, 1980, B, 31, H, 2, S. 100.
6. Pino P., Lorenzi G., Suter U., Casartelli P., Steinmann A., Bonner F., Quiroga J. Macromolecules, 1978, v. 11, № 3, p. 624.
7. Слоним И. Я., Васнеев В. А., Булат А. Х., Урман Я. Г., Маркова Г. Д., Коршак В. В., Виноградова С. В. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 12, с. 2792.
8. Read R., Miller E. J. Amer. Chem. Soc., 1932, v. 54, № 3, p. 1195.
9. Общий практикум по органической химии/Под общ. ред. Коста А. Н. М.: Мир, 1965, с. 410.
10. Libermann C., Kardos M. Berichte, 1913, B, 46, H, 2, S. 198.
11. Roques G., Neel J. Compt. rend. C, 1967, v. 264, № 1, p. 63.
12. Коршак В. В., Виноградова С. В., Васнеев В. А. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 6, с. 1229.
13. Crowe R., Smyth C. J. Amer. Chem. Soc., 1951, v. 73, № 11, p. 5406.

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

Поступила в редакцию
4.III.1981

SYNTHESIS AND STUDY OF POLYESTERS ON THE BASIS OF DIOLS OF NON-SYMMETRICAL STRUCTURE

*Korshak V. V., Markova G. D., Slonim I. Ya., Vasnev V. A.,
Vinogradova S. V., Urman Ya. G., Bulai A. Kh.*

S u m m a r y

For the acceptor-catalytic polyesterification of mono- β -oxyethyl ethers of 4,4'-diphenylpropane-2,2,3,3'-dichloro-4,4'-diphenylpropane-2,2 and hydroquinone with 2,5-dichloroterephthalic, terephthalic and isophthalic dichlorides in the presence of triethylamine the formation of polymers with random or regular distribution of diols residues in the chain depending on the structure and method of introducing of initial compounds into the reaction has been shown. Some properties of polyesters products were studied.