

УДК 541.64.539.2.543.4

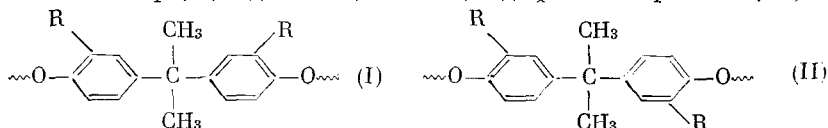
ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР В. В. КОРШАК, С. В. ВИНОГРАДОВА,
В. А. ВАСНЕВ, Э. Б. МУСАЕВА, А. П. ГОРШКОВ, Г. К. СЕМИН, Л. Н. ГВОЗДЕВА

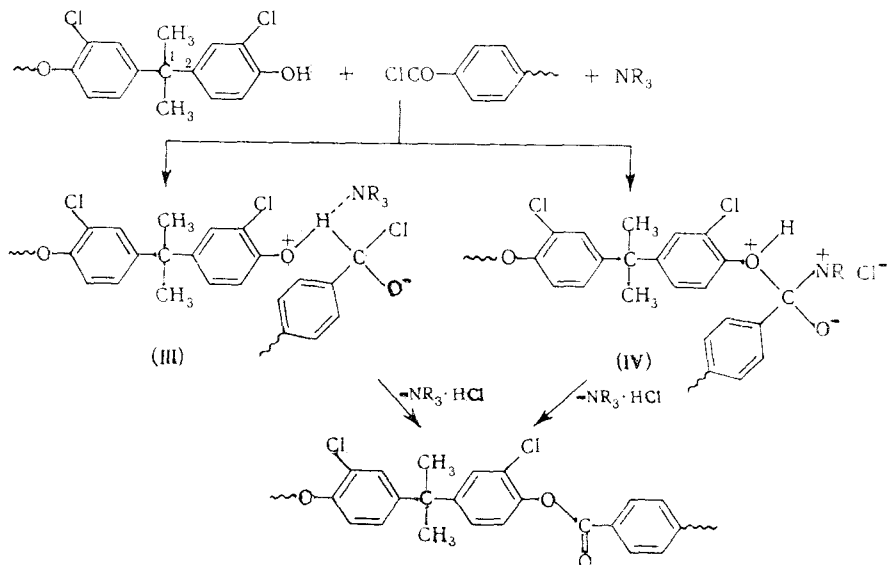
О НЕКОТОРЫХ ВОПРОСАХ СИНТЕЗА СТЕРЕОРЕГУЛЯРНЫХ ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Известно, что стереорегулярные полимеризационные полимеры получают, главным образом, стереоспецифической полимеризацией, в процессе которой для построения макромолекул отбирается одна или несколько, но чередующихся по определенному закону, конфигураций мономеров ⁽¹⁾. Стереорегулярные полимеры методом поликонденсации до недавнего времени получали лишь за счет использования для их синтеза исходных соединений вполне определенной конфигурации, т. е. оптических или геометрических изомеров ⁽²⁾.

Методом акцепторно-каталитической полиэтерификации нам удалось впервые синтезировать стереорегулярные поликонденсационные полимеры, формирование тактичности которых происходит непосредственно в процессе синтеза и макромолекулы содержат регулярные последовательности того или иного, но вполне определенного поворотного изомера I и II в остатке мономера, 3,3'-дизамещенного 4,4'-дифенилолпропана ⁽³⁻⁵⁾



Полученные результаты позволяют предположить следующий механизм образования стереорегулярных полиарилатов в условиях акцепторно-каталитической полиэтерификации:



В начале реакции, когда орто-дизамещенный бисфенол находится в растворе, сравнительно невысокая величина барьера вращения (около 8 ккал/моль, определено методом я.м.р. Н¹) вокруг связи, обозначенной цифрами 1 и 2, приводит к тому, что происходит быстрое взаимопревраще-

ние поворотных изомеров. Для того чтобы произошло предпочтительное образование и фиксация какого-либо одного поворотного изомера, необходимо, с одной стороны, увеличить заторможенность вращения вокруг связи 1—2 бисфенола и, с другой стороны, создать дополнительные условия, способствующие фиксации поворотных изомеров.

С нашей точки зрения, одной из причин, приводящих к появлению преимущественного какого-либо одного поворотного изомера, может быть

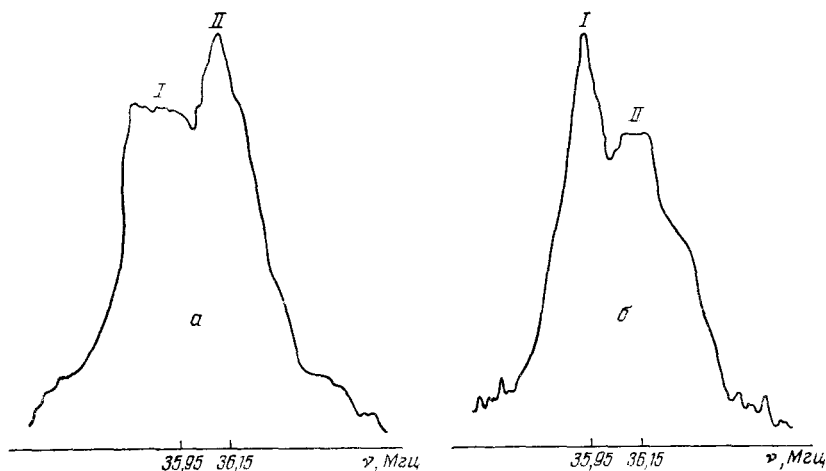


Рис. 1. Спектры я.к.р. Cl^{35} политерефталатов 3,3'-дихлор-4,4'-дифенилолпропана-2,2. В качестве катализатора акценторно-каталитической полиэтерификации в среде ацетона использовались триэтиламин (а) и пиридин (б)

образование промежуточных тетраэдрических комплексов, например, комплекса III, при протекании реакции по механизму общего основного катализа, или комплекса IV, при протекании реакции по механизму нуклеофильного катализа. Есть все основания полагать, что заторможенность вращения вокруг связи 1—2 в комплексах III и IV заметно больше, чем в исходном бисфеноле. В частности, анализ стерических препятствий в исходном бисфеноле и в промежуточных комплексах III и IV, проведенный нами с помощью сферических атомных моделей, подтверждает это.

Образование в макромолекулах того или иного поворотного изомера в остатке бисфенола сопровождается его фиксацией, ответственным за которую являются силы внутри- и межмолекулярного взаимодействия. В этом аспекте характерным примером является процесс образования стереорегулярных полимеров в гетерогенной системе, когда выпадение полиарилата из раствора во время синтеза сопровождается его кристаллизацией, что обуславливает фиксацию поворотных изомеров.

Предложенный механизм формирования стереорегулярных полимеров был подтвержден конформационным анализом с помощью метода я.к.р. Cl^{35} образцов политерефталатов дихлордиана, полученных в гетерогенной системе в присутствии триэтиламина и пиридина. Так, применение триэтиламина, приводящего к протеканию реакции по механизму общего основного катализа⁽⁶⁾, способствует преимущественному образованию конформера, дающего сигнал с частотой 36,15 МГц, в то время как при использовании в качестве катализатора пиридина (нуклеофильный катализ), преобладает конформер с частотой сигнала 35,95 МГц (см. рис. 1).

В целях дальнейшего решения проблемы синтеза стереорегулярных полиарилатов нами были получены полимеры на основе бисфенолов с иной заторможенностью вращения относительно связи 1—2, в частности, политерефталаты хлорпроизводных дифенилолметанов (см. табл. 1).

Наличие атомов хлора в молекуле 3,3'-дихлор-4,4'-дифенилолметана обуславливает возможность появления в политерефталатах поворотных

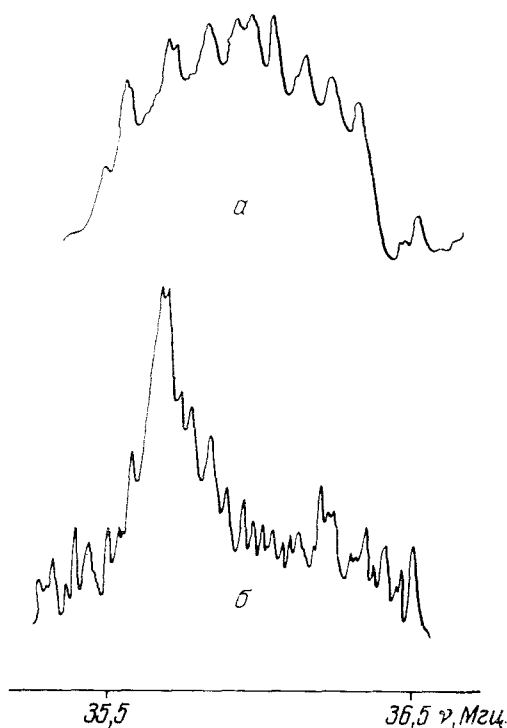


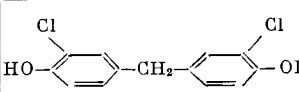
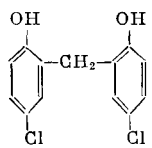
Рис. 2. Спектры я.к.р. Cl^{35} политерефталатов 3,3'-дихлор-4,4'-дифенилолметана, полученных в диоксане. Продолжительность введения хлорангидрида терефталевой кислоты в зону реакции составляла несколько секунд (а) и 15 мин. (б) (пояснение в тексте)

деление по макромолекулам поворотных изомеров в остатке бисфенола. Увеличение продолжительности дозировки раствора хлорангидрида терефталевой кислоты в зону реакции (до 15 мин.) способствует формированию кристаллического стереорегулярного полиарилата, который выпадает в процессе синтеза из реакционного раствора. В спектре я.к.р. Cl^{35} полученного кристаллического полимера имеется один очень узкий сигнал при 35,75 МГц ($\Delta\nu_{1/2}=0,17$ МГц) (см. рис. 2б). Одна из причин высокой тактичности политерефталата 3,3'-дихлор-4,4'-дифенилолметана, синтезированного в диоксане при постепенном введении хлорангидрида, по-видимому, заключается в уменьшении скорости реакции роста макромолекул, что способствует кристаллизации полимеров, т. е. фиксации какого-либо одного поворотного изомера в остатке бисфенола при невысоких степенях завершенности поликонденсации.

Полиарилаты с высокой степенью кристалличности удалось получить на основе 5,5'-дихлор-2,2'-дифенилолметана и хлорангидрида терефталевой кислоты (см. табл. 1). Образованию в данном случае полимеров с высокой степенью упорядоченности способствует, по-видимому, то, что в полимерной цепи указанный бисфенол из-за стерических препятствий, создаваемых *о*-заместителями, находится в одной, энергетически более выгодной конформации V. В пользу такого предположения свидетельствуют также результаты исследования этих полиарилатов методом я.к.р. Cl^{35} . Политерефталаты 5,5'-дихлор-2,2'-дифенилолметана дают в спектре я.к.р. Cl^{35} один узкий сигнал в области 35,5 МГц, что обусловлено присутствием в макромолекулах только одного поворотного изомера в остатке бисфенола.

изомеров типа I и II, распределение которых по макромолекулам может быть регулярным или атактическим в зависимости от условий синтеза. У кристаллических политерефталатов 3,3'-дихлор-4,4'-дифенилолметана, полученных в дихлорэтано, ацетоне и нитробензоле, в спектрах я.к.р. Cl^{35} имеется один узкий сигнал, лежащий в области 35,7—35,8 МГц, что связано с присутствием только одной изомерной формы остатка бисфенола в макромолекулах. Было найдено, что при проведении акцепторно-каталитической полиэтерификации в диоксане скорость дозировки хлорангидрида терефталевой кислоты в зону реакции влияет на степень упорядоченности полиарилатов. Так, при быстром, в течение нескольких секунд добавлении хлорангидрида терефталевой кислоты (в твердом виде или в растворе) к раствору бисфенола и триэтиламина в диоксане образуется аморфный, растворимый в реакционной смеси полимер. Спектр я.к.р. Cl^{35} такого полиарилата содержит один очень широкий сигнал (см. рис. 2а), что указывает на статистическое распре-

Результаты синтеза и исследования свойств полиарилатов на основе хлорпроизводных дифенилолметанов и хлорангидрида терефталевой кислоты*

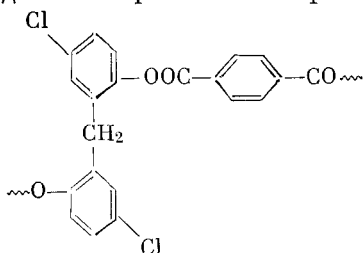
№	Исходный бисфенол	Реакционная среда	Выход полиарилатов, %	$[\eta]$ **, дл/г	Фазовое состояние (по данным рентгеноструктурного анализа)	T разм. °C (из термометрических кривых)	Растворимость *** , %
1		Диоксан	98	0,91	Аморфный Кристаллические со средней степенью упорядоченности	150	100
		Дихлорэтан	100	0,65		170	100
		Ацетон	100	Нерастворим 0,85		180	43
		Нитробензол	100			180	100
2		Диоксан	94	Нерастворим » » »	Кристаллические с высокой степенью упорядоченности	280	48
		Дихлорэтан	97			310	49
		Ацетон	95			290	40
		Нитробензол	98			290	40

* К раствору бисфенола (0,2 мол.) и триэтиламина (0,4 мол.) в течение нескольких секунд был добавлен твердый хлорангидрид терефталевой кислоты и поликонденсацию продолжали 1 час при 30°. Все полиарилаты во время синтеза выпадают из реакционного раствора (кроме полимера № 1, в диоксане).

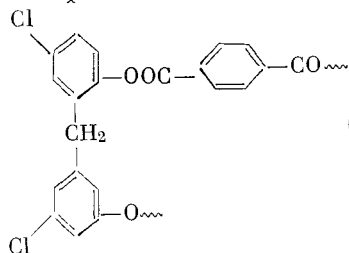
** В смеси фенола с тетрахлорэтаном (1 : 3 по весу) при 25° С.

*** 0,05 г порошкообразного полимера обработаны 10 мл тетрахлорэтана 10 час. при 100° С.

хлор-2,2'-дифенилолметана дают в спектре я.к.р. Cl^{35} один узкий сигнал в области 35,5 Мгц, что обусловлено присутствием в макромолекулах только одного поворотного изомера в остатке бисфенола.



(V)



(VI)

Использование при синтезе полиарилатов на основе приведенных выше бисфенолов (см. табл. 1) вместо хлорангидрида терефталевой кислоты хлорангидридов изофталевой и 4,4'-дифенилоксиддикарбоновой кислот приводит к уменьшению степени кристалличности полимеров и, как следствие, к улучшению их растворимости. Кристалличность полиарилатов уменьшается в следующем ряду исходных дикарбоновых кислот: терефталевая кислота > изофталевая кислота > 4,4'-дифенилоксиддикарбоновая кислота. Во всех случаях наблюдается общая закономерность: выпадение полимера во время синтеза из реакционной среды (диоксан, дихлорэтан, ацетон, нитробензол) способствует формированию полиарилатов с более высокой степенью кристалличности (стереорегулярности) по сравнению с полимерами, остающимися в растворе.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
1 VIII 1973

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Гейлорд, Т. Марк, Линейные и стереорегулярные полимеры, М., ИЛ, 1962.
- ² R. C. Schulz, J. Prakt. Chem., v. 343, 385 (1971).
- ³ В. В. Коршак, Т. А. Бабушкина и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 1921.
- ⁴ В. В. Коршак, Г. Л. Слонимский и др., ДАН, т. 199, 607 (1971).
- ⁵ В. В. Коршак, С. В. Виноградова и др., Высокомолекуляр. соед., А16, 291 (1974).
- ⁶ В. А. Васнев, С. В. Виноградова и др., Журн. Всесоюз. хим. общ. им. Д. И. Менделеева, т. 17, 472 (1972).