

Zakład Chemii i Technologii Organicznej
Wydział Chemii UMCS

Wawrsyniec PODKOŚCIELNY

Liniowe politioestry. XVI. Produkty polikondensacji na granicy faz 1,3- i 1,4-di(merkaptometylo)benzenu z niektórymi alifatycznymi i aromatycznymi dichlorkami kwasowymi

Linear Polythioesters. XVI. Products of Interfacial Polycondensation of 1,3- and 1,4-Di(mercaptomethyl)benzene with Some Aliphatic and Aromatic Acid Dichlorides

WPROWADZENIE

Od kilkunastu lat w Zakładzie Chemii i Technologii Organicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej prowadzi się systematyczne studia nad syntezą, strukturą i właściwościami mniej znanej grupy polimerów tj. politioestrów. Dotychczasowe badania dotyczyły syntezy politioestrów powstających na drodze polikondensacji ditiolowych pochodnych benzofenonu, difenyleoeteru, bifenylu i naftalenu z niektórymi alifatycznymi oraz izomerycznymi ftaloilowymi dichlorkami kwasowymi.

W ostatnich latach prowadzono szczegółowe badania nad syntezą, strukturą i właściwościami politioestrów pochodnych di(merkaptometylo)toluenu, ksylenów, trimetylobenzenów i czterometylobenzenu oraz alifatycznych i aromatycznych dichlorków kwasowych [1-3]. Proces syntezy politioestrów prowadzono przy użyciu polikondensacji nisko- i wysokotemperaturowej oraz na granicy rozdziału faz. Wykazano, że najwyższe wartości lepkości zredukowanej i najwyższą wydajność produktów uzyskuje się na drodze polikondensacji międzyfazowej.

W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań związanych z syntezą i właściwościami nowych politioestrów, pochodnych benzenu nie zawierających podstawników metylowych. Przedmiotem zainteresowania były 1,3-di(merkaptometylo)benzen (1,3-DMMB) oraz 1,4-di(merkaptometylo)benzen (1,4-DMMB), które

kondensowano z wybranymi alifatycznymi dichlorkami kwasowymi tj. chlorkiem adypilu i sebacylu oraz aromatycznymi dichlorkami takimi jak: chlorek izoftaloilu i tereftaloilu. Proces polireakcji dimerkaptometylozwiązków z dichlorkami kwasowymi prowadzono metodą polikondensacji na granicy rozdziału faz. W celu określenia optymalnych warunków polikondensacji badano wpływ szeregu parametrów na wydajność i lepkość zredukowaną produktów. Szczegółowe badania przeprowadzono na założonych układach modelowych polikondensacji 1,3-DMMB z chlorkiem sebacylu oraz izoftaloilu.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Surowce

1,3-Di(merkaptometylo)benzen [4] (1,3-DMMB) o t.w. 157°C przy 15 mm Hg oraz 1,4-di(merkaptometylo)benzen [5] (1,4-DMMB) o t.t. 51°C (po krystalizacji z etanolu) otrzymano z odpowiednich di(chlorometylo)benzenów poprzez sole tiouroniowe [6].

Chlorki adypilu o t.w. 128-130°C przy 18 mm Hg i sebacylu o t.w. 166-168°C przy 11 mm Hg zostały otrzymane przez chlorowanie odpowiednich kwasów chlorkiem tionylu.

Chlorki tereftaloilu o t.t. 83°C i izoftaloilu o t.t. 44°C (po krystalizacji z heksanu) otrzymano z kwasów: tereftalowego lub izoftalowego przez reakcję z pięciochlorkiem fosforu.

Badania właściwości politioestrów

Temperatura topnienia. Pomiaru temperatury topnienia dokonano używając aparatu Bötiusa.

Analiza elementarna. Procentową zawartość węgla i wodoru oznaczono za pomocą pieca do spalań typu Combi 55 według Kupmana, a wartość siarki oznaczono metodą Schönigera.

Analiza widmowa w podczerwieni. Próbkę do badań przygotowano techniką prasowania z KBr. W tym celu rozdrobniony polimer mieszało z KBr w stosunku 1:100 i po odpowietrzeniu prasowano pod ciśnieniem w specjalnej foremce na pastylki o grubości 1 mm. Widma w podczerwieni wykonano na spektrofotometrze Unicam SP-200.

Lepkość zredukowana. Pomiaru wykonano za pomocą wiskozymetru Ubbelohde'a w temperaturze 25°C stosując 1% roztwory politioestrów w mieszaninie fenol/tetrachloroetan użytych w stosunku 1:3 wagowo.

Analiza rentgenowska. Badania krystalograficzne wykonano za pomocą aparatu rentgenowskiego URS-60, wyposażonego w kamerę Debye'a-Scherrera o

Tab. 1. Wpływ rodzaju fazy organicznej na wydajność i lepkość zredukowaną politioestrów z 1,3-di(merkaptometylo)benzenem oraz chlorków sebacylu i izoftaloilu

Rozpuszczalnik organiczny	Dichlorek kwasowy	Wyd. %	η_{zred} (dl/g)	T. t. °C
chloroform	sebacylu	75	0,15	gęsty olej
	izoftaloilu	82	0,21	113-137
benzen	sebacylu	59	0,32	87-112
	izoftaloilu	64	0,48	115-137
benzen/heksan 1:1	sebacylu	55	0,50	91-120
	izoftaloilu	80	0,56	130-155

średnicy 64 mm, stosując odfiltrowane promieniowanie $\text{CuK}\alpha$, napięcie anodowe 32 kV, natężenie prądu anodowego 12 mA, czas ekspozycji 6 h.

Analiza termograwimetryczna. Badania odporności termicznej politioestrów przeprowadzono za pomocą derywatografu MOM Budapest (Paulik, Paulik and Edey) produkcji węgierskiej. Derywatogramy wykonano dla próbek politioestrów o masie 100mg ogrzewanych w zakresie temperatury 20-1000°C z szybkością 4°C/min w atmosferze powietrza.

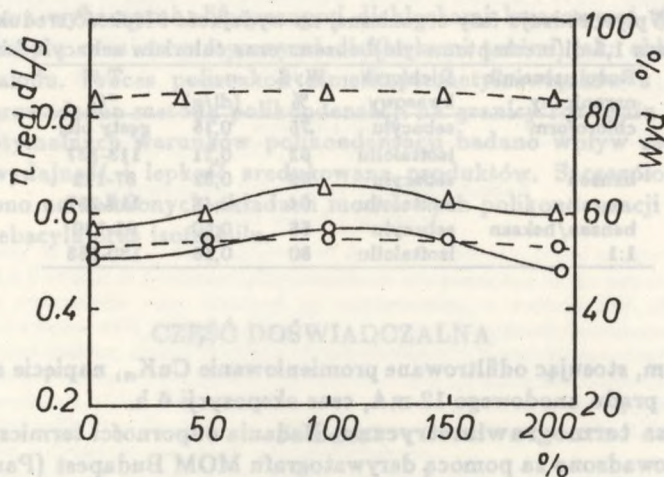
Określenie optymalnych warunków polikondensacji na granicy faz

Do określenia optymalnych warunków polikondensacji ditioli z dichlorkami kwasowymi wybrano 1,3-di(merkaptometylo)benzen oraz chlorki sebacylu i izoftaloilu jako układy modelowe. Dla poszczególnych układów optymalizację procesu polikondensacji określano badając wpływ szeregu parametrów na wartość lepkości zredukowanej i wydajność.

Brano pod uwagę wpływ rodzaju fazy organicznej, stężenie akceptora chlorowodoru, stosunek ilościowy fazy wodnej do organicznej, stosunek molowy reagentów, udział katalizatora, czas dodawania chloru kwasowego i temperaturę reakcji.

Przyjęto wstępnie warunki reakcji: stosunek fazy wodnej do organicznej 1:1, stosunek reagentów 1:1, czas dodawania chloru kwasowego 3 min, temperaturę reakcji 25°C, po czym badano wpływ rodzaju fazy organicznej na wartość lepkości zredukowanej i wydajność. Jako fazę organiczną stosowano: benzen, chloroform i mieszaninę benzen/heksan w stosunku 1:1. Jak wykazano w tabeli 1 politioestry o najwyższej wartości lepkości zredukowanej i wydajności otrzymuje się używając mieszaniny benzen/heksan jako fazy organicznej. W dalszym określaniu optymalizacji procesu polikondensacji stosowano tylko tę mieszaninę jako fazę organiczną.

W następnym stadium optymalizacji badano wpływ ilości wodorotlenku sodu jako akceptora chlorowodoru. Jak wykazano na Ryc. 1 użycie nadmiaru wodorotlenku sodu w odniesieniu do ilości niezbędnie koniecznej powoduje wzrost wartości wielkości lepkości zredukowanej i nieznacznie wydajności procesu. Wzrost



Ryc. 1. Wpływ nadmiaru NaOH na wartości lepkości zredukowanej (- -) i wydajność (- -) polioestrów z 1,3-di(merkaptometylo)-benzenu z dichlorkami sebacylu (o) oraz isoftaloilu (Δ). Faza organiczna, benzen/heksan; stosunek faz, 1:1; czas dozowania chlorku kwasowego, 3 min; temperatura reakcji, 25°C

tych korzystnych wielkości występuje w przypadku polikondensacji ditioli z chlorkiem sebacylu jak również isoftaloilu przy zastosowaniu ok.100% nadmiaru akceptora chlorowodoru.

Z tego względu w dalszych badaniach stosowano dwukrotnie większy nadmiar wodorotlenku sodu w stosunku do stechiometrycznie niezbędnej.

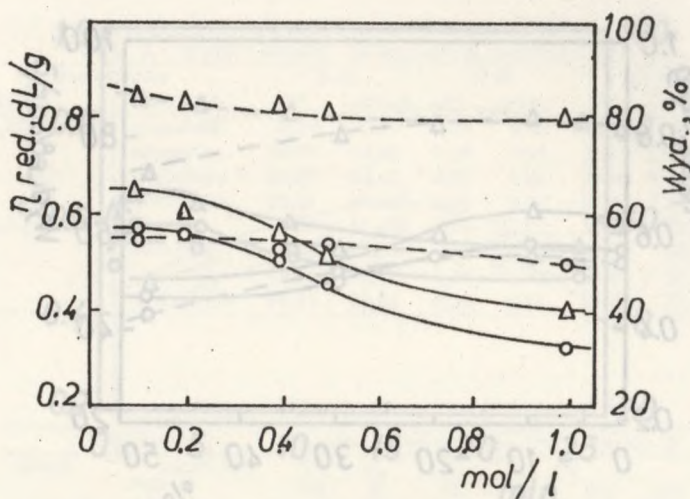
Wpływ stosunku fazy wodnej do organicznej na wielkość lepkości zredukowanej i wydajność procesu badano zmieniając każdorazowo ilość wody przy zachowaniu stałej ilości fazy organicznej. Stosunek fazy wodnej do organicznej wynosił od 1:1 do 0.1:1, co odpowiada stężeniu ditiolu w fazie wodno-zasadowej w przedziale 0.1-1.0 mol/L.

Ryc. 2 wykazuje, że najwyższą wartość lepkości zredukowanej i stosunkowo dużą wydajność uzyskuje się przy polioestrach uzyskanych z chlorku adypilu jak i isoftaloilu przy stosowaniu 0.1 M roztworu ditiolu tj. przy stosunku faz 1:1.

Wpływ nadmiaru chlorku kwasowego na wielkość lepkości zredukowanej i wydajność polioestrów wskazano na Ryc. 3. Obserwuje się niewielki wzrost obydwu wartości przy 10%-owym nadmiarze chlorku kwasowego.

Czas dodawania chlorku kwasowego decyduje również o wielkości wartości lepkości zredukowanej i wydajności polioestrów, co wykazano na Ryc. 4. Najbardziej odpowiednim czasem wprowadzania chlorków jest 3-10 min.

Znaczący wpływ na wyniki polikondensacji międzypfazowej wywiera także temperatura reakcji. Z analizy wielkości przedstawionych na Ryc. 5 wynika, że



Ryc. 2. Wpływ stężenia ditiolu na wartość lepkości zredukowanej (—) wydajności (---) politioestrów z 1,3-DMMB z chlorkami sebacylu (o) i isoftaloilu (Δ). Warunki reakcji: jak przy ryc. 1 z udziałem 100 procentowego nadmiaru NaOH

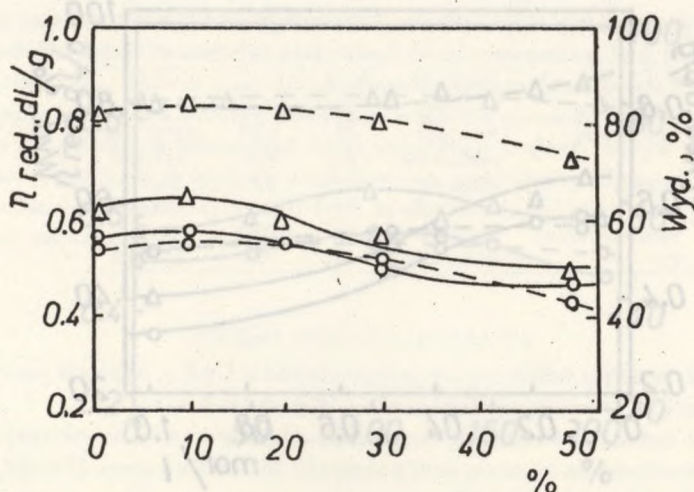
najbardziej interesujące politioestry otrzymuje się w polikondensacji prowadzonej w zakresie temperatur 7-25°C. Powyżej tego zakresu w warunkach polikondensacji wysokotemperaturowej otrzymuje się politioestry o znacznie niższych wartościach lepkości zredukowanej i wydajności procesu.

Badając wpływ chlorku benzylotrietyloamoniowego jako katalizatora na przebieg polikondensacji nie stwierdzono korzystnych efektów.

Syntezy politioestrów z 1,4-di(merkaptometylo)benzenu oraz dichlorków adypilu, sebacylu, isoftaloilu i tereftaloilu wykonano w warunkach określonych jako optymalne dla procesu polikondensacji 1,3-di(merkaptometylo)benzenu z chlorkiem sebacylu i isoftaloilu.

W identycznych warunkach prowadzono polireakcję 1,3-di(merkaptometylo)benzenu z chlorkiem adypilu i tereftaloilu. Dla wszystkich otrzymanych politioestrów w tabeli 2 podano podstawowe wielkości fizyko-chemiczne. Lepkość zredukowana politioestrów z 1,4-DMMB i dichlorków kwasowych nie została oznaczona ze względu na ich ograniczoną rozpuszczalność w mieszaninie fenol/tetrachloroetan.

Reakcję polikondensacji międzyfazowej przeprowadzono w poniżej opisany sposób. W trójfazowej okrągłodennej kolbie o pojemności 500 cm³, zaopatrzonej w miessadło mechaniczne (2000 obr/min), termometr i wkraplacz umieszczono 0,01 mola ditiolu, 50 cm³ benzenu i wodorotlenek sodowy (0,04 mola) rozpuszczony w 100 cm³ wody. Podczas intensywnego miessania wprowadzono następnie roztwór 0,01 mola dichlorku kwasowego w 50 cm³ heksanu w ciągu 7 min. Po wprowadzeniu całkowitej ilości chlorku kwasowego intensywne miessanie kontynuowano przez



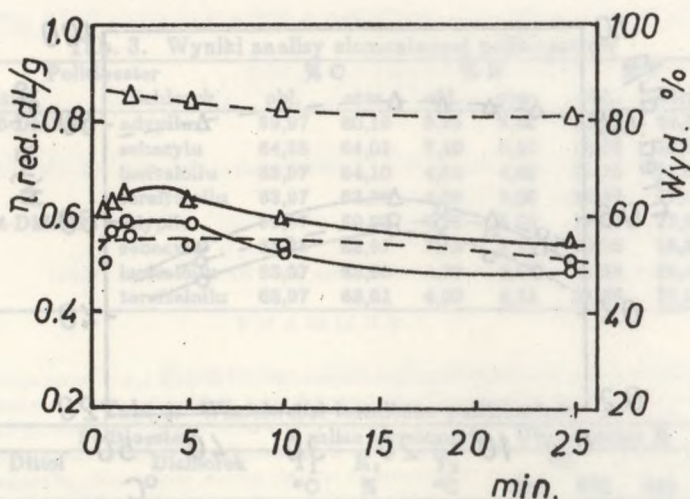
Ryc. 3. Wpływ nadmiaru chlorku kwasowego na wartości lepkości zredukowanej (---) i wydajność (—) politioestrów z: 1,3-DMMB z chlorkiem sebacylu (o) i izoftaloilu (Δ).
Warunki reakcji jak na ryc. 2

dalsze 15 min., a następnie mieszaninę zakwaszono 10%-owym kwasem solnym do uzyskania wyraźnego kwaśnego odczynu. Wydzielony produkt odsączone i gotowano w wodzie (100 cm³) przez 10 min. Po osiębieniu politioester odsączone, przemyto wodą (2x50 cm³) i acetonem (50 cm³), a następnie wysuszono pod zmniejszonym ciśnieniem (15 mm Hg) przy 60°C do stałej wagi.

Struktura politioestrów

Strukturę politioestrów określono na podstawie analizy elementarnej, spektralnej w podczerwieni oraz rentgenograficznej. Wyniki analizy elementarnej podano w tabeli 3.

Badania krystaliczności przeprowadzono zarówno dla substratów jak i produktów. Porównanie pasm interferencyjnych politioestrów z pasmami interferencyjnymi odpowiednich dioli pozwala stwierdzić, że pasma występujące na rentgenogramach polimerów nie pochodzą od substratów wykazujących dużą krystaliczność. Badane politioestry są zróżnicowane pod względem krystaliczności. Politioestry pochodne 1,3-DMMB z dichlorkiem adypilu i sebacylu są amorficzne. Nieznaczny stopień krystaliczności wykazują pochodne 1,3-DMMB z dichlorkiem izoftaloilu i tereftaloilu. Średnim stopniem charakteryzują się politioestry pochodne 1,4-DMMB i wszystkich stosowanych dichlorków kwasowych. Wydaje się zatem, że znikomy stopień krystaliczności spowodowany jest symetrią cząsteczki dioli.



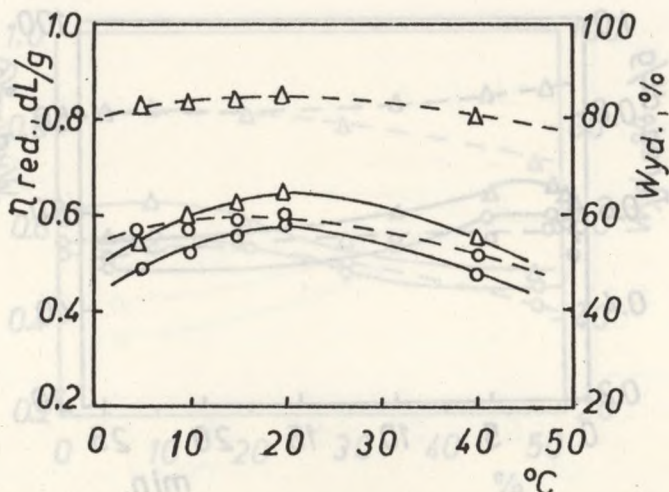
Ryc. 4. Wpływ czasu dodawania chlorku kwasowego na wartość lepkości zredukowanej (- -) i wydajność (- · -) politioestrów z chlorku sebacylu (o) i isoftaloilu (Δ). Warunki reakcji jak na ryc. 2 z udziałem 10 procentowego nadmiaru chlorku kwasowego

Analiza widm IR otrzymanych politioestrów wskazuje na obecność silnego pasma absorpcji przy $1690-1660\text{ cm}^{-1}$, pochodzącego od drgań walencyjnych grupy $\text{C}=\text{O}$. Obserwuje się ponadto silne pasma przy $1000-900\text{ cm}^{-1}$ przypisywane drganiom walencyjnym $\text{O}=\text{C}-\text{S}$ oraz pasma przy $1450-1420\text{ cm}^{-1}$ charakterystyczne dla CH_2-S .

Na podstawie dobrych zgodności wyników analizy elementarnej – obliczonych i otrzymanych eksperymentalnie oraz widm w podświetleni poniżej podano schemat na przykładzie reakcji 1,4-DMMB z chlorkiem adypilu:

ANALIZA TERMICZNA

Termoodporność politioestrów określono na podstawie wykresu krzywych różnicowej analizy termicznej DTA i różnicowej analizy termogravimetrycznej DTG. Brano pod uwagę temperaturę początku rozkładu, ubytek masy w tej temperaturze, temperaturę najszybciej postępującego rozkładu oraz procentowy ubytek masy politioestrów w temperaturze $300, 350$ i 400°C . Z rezultatów badań przedstawionych w tabeli 4 wynika, że temperatury początku rozkładu badanych politioestrów oraz temperatury maksimum szybkości rozkładu mieści się odpowiednio w granicach $290-325\text{ C}$ i $350-380^\circ\text{C}$.



Ryc. 5. Wpływ temperatury reakcji na wartość lepkości zredukowanej politioestrów 1,3-DMMB z dichlorkami sebacylu (o) i izoftaloilu (Δ). Warunki reakcji jak na ryc.4

ODPORNOŚĆ CHEMICZNA

Próbki politioestrów poddawano działaniu niektórych rozpuszczalników organicznych takich jak: aceton, bensen, chloroform, chlorek metylenu, dioksan, DMSO, csterochloroetan, mieszaniną fenol/csterochloroetan oraz 10%-owych i stężonych kwasów mineralnych. Poddano je również działaniu 50%-owego wodorotlenku sodu. Stwierdzono, że politioestry z 1,4-DMMB i chlorków ftaloilowych są praktycznie całkowicie odporne na w/w czynniki.

Podobnie wszystkie pozostałe politioestry wykazują dużą chemoodporność

Tab. 2. Wydajność, lepkość zredukowana i temperatura topnienia politioestrów

Politioester				
Ditiol	Dichlorek kwasowy	Wyd. %	η_{sred} (dl/g)	T.t. °C
1,3-DMMB	adypilu	62	0,37	141-162
	sebacylu	55	0,58	91-120
	isoftaloilu	85	0,65	140-155
1,4-DMMB	tereftaloilu	88	0,63	142-162
	adypilu	78	0,42	270-276
	sebacylu	75	0,67	269-275
	isoftaloilu	82	b	358-360
	tereftaloilu	94	b	390-400

b - brak rozpuszczalności w mieszaninie fenol/tetrachloroetan

Tab. 3. Wyniki analizy elementarnej politioestrów

Politioester	Dichlorek	% C		% H		% S	
		obl.	otr.	obl.	otr.	obl.	otr.
1,3-DMMB	adypilu	59,97	60,18	5,75	5,45	22,87	22,51
	sebacylu	64,25	64,01	7,19	6,96	19,06	18,77
	izoftaloilu	63,97	64,10	4,03	4,40	21,35	21,02
	tereftaloilu	63,97	63,82	4,03	3,98	21,35	21,10
1,4-DMMB	adypilu	59,97	59,80	5,75	5,89	22,87	22,62
	sebacylu	64,25	63,97	7,19	6,87	19,06	18,80
	izoftaloilu	63,97	63,68	4,03	3,92	21,35	21,42
	tereftaloilu	63,97	63,61	4,03	4,11	21,35	21,07

Tab. 4. Właściwości termiczne politioestrów

Politioester	Dichlorek	Analiza termiczna*			Ubytek masy %		
		T ₁ °C	K ₁ %	T ₂ °C	300 °C	350	450
1,3-DMMB	adypilu	290	2,0	350	1,0	30	45
	sebacylu	300	1,5	360	1,5	35	47
	izoftaloilu	310	1,0	370	1,1	21	30
	tereftaloilu	325	1,0	380	1,5	25	32
1,4-DMMB	adypilu	300	1,0	365	1,0	27	40
	sebacylu	310	2,0	365	2,1	29	39
	izoftaloilu	305	1,0	365	1,0	19	28
	tereftaloilu	320	1,0	380	1,0	23	30

* T₁ - temperatura początku rozkładu odczytana z krzywej DTA,

K₁ - ubytek masy w temperaturze T₁,

T₂ - temperatura maksimum szybkości rozkładu.

na stosowane chemikalia z wyjątkiem działania mieszaniną fenol/csterochloroetan. W przypadku politioestrów powstałych z 1,3-DMMB i dichlorków adypilu oraz sebacylu obserwuje się ograniczoną rozpuszczalność w csterochloroetanie.

Stężone kwasy siarkowy i azotowy powodują rozkład politioestrów.

WNIOSKI

Otrzymano osiem politioestrów na drodze polikondensacji międzysfazowej 1,3- i 1,4-di(merkaptometylo)-bensenu z dichlorkami adypilu, sebacylu, izoftaloilu i tereftaloilu. Stwierdzono, że najwyższe wartości lepkości zredukowanej uzyskuje się przy stosowaniu w procesie polikondensacji ok. 100% nadmiaru NaOH jako akceptora chlorowodoru. Politioestry pochodne 1,4-DMMB i stosowanych dichlorków kwasowych mają zdecydowanie większą termo- i chemoodporność w porównaniu z politioestrami utworzonymi z izomerycznego 1,3-DMMB.

Dzięki bardzo dobrej termicznej i chemicznej odporności mogą znaleźć zastosowanie jako modyfikatory handlowych poliestrów.

L I T E R A T U R A

- [1] Szuabińska S., Dysertacja doktorska, Lublin 1981
- [2] Podkościelny W., Szuabińska S., *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 3277 (1985); **34**, 143 (1987); **35**, 85, 1853 (1988)
- [3] Podkościelny W., Kowalewska W., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **22**, 1025, 1579 (1984)
- [4] Köts A., Ber., **33**, 729 (1900)
- [5] Pat. USA, 3 053 909 (1962)
- [6] Esso Research and Engineering Company, Pat. Brit., 783 546 (1956)

S U M M A R Y

New polythioesters by interfacial polycondensation of 1,3- and 1,4-di(mercaptomethyl)benzene with adipoyl, sebacoyl, isophthaloyl and terephthaloyl dichlorides were obtained. To define the optimal conditions for interfacial polycondensation the influence of the following factors on value of reduced viscosity and yield were studied: type of organic phase, concentration of hydrogen chloride acceptor, the quantitative ratio of aqueous to organic phase, molar ratio of reagents, rate of acid chloride addition, the temperature of the reaction and contribution of benzyltriethylammonium chloride as a catalyst. A thorough examinations were carried out only for polycondensation of 1,3-di(mercaptomethyl)benzene (1,3-DMMB) with adipoyl and isophthaloyl chlorides. The structure of all polythioesters obtained under the model condition was determined by elementary analysis and infrared spectra. Thermal properties were defined from the curves of thermogravimetric analysis. Chemical resistance of the polythioesters was determined by treatment with some organic solvents, mineral acids (concentrated and 10%), and 50% sodium hydroxide. The molecular weight was not measured because of the low solubility of the polythioesters.

Złożone w redakcji 18 IV 1990