

Wawrzyniec PODKOŚCIELNY, Anna KULTYS

**Liniove politioestry. XIX*. Produkty polikondensacji międzyfazowej
4,4'-dimerkaptobenzofenonu z izomerycznymi dichlorkami
ftaloilowymi**

Linear Polythioesters. XIX**. Products of Interfacial Polycondensation of
4,4'-Dimercaptobenzophenone with Isomeric Phthaloyl Dichlorides

WPROWADZENIE

Niniejszy artykuł wchodzi w skład cyklu artykułów opisujących wyniki prowadzonych od kilkunastu lat systematycznych studiów nad syntezą, strukturą i właściwościami politioestrów. W tych pracach produktami wyjściowymi do syntezy politioestrów były ditiolowe pochodne benzenu [1], ksylenów [2], trimetylobenzenu [3], tetrametylobenzenu [4], difenylotlenku [5], naftalenu [6] i benzofenonu [7] oraz alifatyczne i izomeryczne ftaloilowe dichlorki kwasowe. Procesom polireakcji poddawano ditirole, w których grupy —SH są bezpośrednio związane z pierścieniem benzenowym oraz poprzez grupy —CH₂.

Syntezę politioestrów prowadzono w rozpuszczalniku przy użyciu polikondensacji nisko- i wysokotemperaturowej oraz na granicy rozdziału faz. Wykazano, że najlepsze wartości lepkości zredukowanej (a tym samym i masy cząsteczkowe, i najwyższą wydajność produktów) uzyskuje się na drodze polikondensacji mię-

* Część XVIII: Podkościelny W., Rudź W.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 1523 (1993).

** Part XVIII: *Ibid.*

dzyfazowej. Prowadząc optymalizację procesów polikondensacji międzyfazowej stosownych ditioli i dichlorków kwasowych stwierdzono znaczący wpływ wielu parametrów na wielkości lepkości zredukowanej i wydajności otrzymywanych politioestrów. Wartości lepkości zredukowanych i wydajności oraz, jak wynika z analizy wyników dotychczasowych badań, zakresy temperatury mięknięcia otrzymanych politioestrów zależą od rodzaju fazy organicznej, stosunku faz, stężenia reagentów, stężenia akceptora chlorowodoru (NaOH), czasu wkraplania chlorku kwasowego, temperatury reakcji i katalizatora. Nie bez znaczenia jest również rodzaj stosowanego ditiolu oraz dichlorku kwasowego.

W publikacjach dotyczących określenia optymalizacji syntezy metodą na granicy rozdziału faz politioestrów pochodnych 4,4'-di-(merkaptometylo)benzofenonu [7] oraz alifatycznych i ftaloilowych dichlorków kwasowych stwierdzono, że najwyższe wartości lepkości zredukowanej i wydajności procesu uzyskuje się: przy stosunku fazy wodnej do organicznej 1:1, przy użyciu stuprocentowego nadmiaru NaOH jako akceptora chlorowodoru oraz przy ok. 10% nadmiarze chlorku kwasowego. Wykazano również, że gdy zastosuje się do syntezy politioestrów chlorek izoftaloilu, najlepsze wyniki uzyskuje się w czasie 0,5–2 min jego wprowadzania, natomiast w przypadku użycia chlorków adypilu i sebacylu najwyższe wartości uzyskuje się w czasie 2–5 min. Ponadto stwierdzono, że udział chlorku trietylobenzyloamoniowego, stosowanego jako katalizator, wpływa korzystnie na wydajność i wielkość lepkości zredukowanej politioestrów pochodnych dichlorków adypilu i sebacylu, a negatywnie na wymienione wielkości, gdy użyje się chlorku izoftaloilu.

Podczas określania optymalnych warunków procesu polikondensacji 4,4'-dimerkaptobenzofenonu z chlorkami alifatycznymi wykazano, że najlepsze rezultaty polikondensacji uzyskuje się przy stosowaniu półmolekowego roztworu ditiolu (stos. faz 1:5) w polireakcji z chlorkiem adypilu, a jeśli stosowany jest chlorek sebacylu – a także gdy używa się 0,1-molewowych nadmiarów obu chlorków – to najlepsze rezultaty uzyskuje się przy stosowaniu 0,2-molekowego roztworu ditiolu (stos. faz 1:2). Wykazano również, że najlepsze wartości lepkości zredukowanej i wydajności politioestrów uzyskuje się prowadząc proces polikondensacji ditiolu z chlorkiem adypilu w temperaturze 5°C, a z chlorkiem sebacylu w temperaturze 25°C.

Badania będące przedmiotem niniejszego artykułu podjęto w celu pogłębienia wiedzy o syntezie politioestrów, określenia wpływu wymienionych powyżej parametrów na wielkość lepkości zredukowanej, a tym samym masę cząsteczkową i wydajność. Obiektem badania były nowe politioestry powstające w wyniku polikondensacji międzyfazowej 4,4'-dimerkaptobenzofenonu z ftaloilowymi dichlorkami kwasowymi. We wstępnej fazie badań okazało się, że określenie wpływu badanych czynników na wielkość lepkości zredukowanej politioestrów jest niemożliwa ze względu na ich nierozpuszczalność w rozpuszczalnikach pozwalających

określić jej wielkość. Zdecydowano zatem, aby dokonać syntezy politioestrów pochodnych 4,4'-dimerkaptobenzofenonu w warunkach określonych jako optymalne dla produktów polikondensacji z 4,4'-di(merkaptometylo)benzofenonu z identycznymi dichlorkami ftaloilowymi.

CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

SUROWCE

4,4'-Dimerkaptobenzofenon o t_f 179–181°C otrzymano zgodnie ze wskazówkami Ta d r o s a i S a a d a [8] przez reakcję soli diazoniowej 4,4'-diaminobenzofenonu z alkalicznym roztworem ksantogenu etylowo-potasowego, a następnie hydrolizę utworzonego połączenia przejściowego.

Dichlorki izoftaloilu o t_f 44°C i tereftaloilu o t_f 83°C (po krystalizacji z heksanu) otrzymano w reakcji kwasów izoftalowego i tereftalowego z pięciochlorkiem fosforu.

Dichlorek ftaloilu – o temperaturze wrzenia (t_w) 131–133°C/10 mm Hg – otrzymano w reakcji bezwodnika ftaloilowego również z pięciochlorkiem fosforu.

BADANIA WŁAŚCIWOŚCI POLITIOESTRÓW

Temperatura topnienia. Pomiary temperatury topnienia wykonano przy użyciu aparatu Böetiusa.

Analiza elementarna. Oznaczenie procentowej zawartości węgla i wodoru wykonano przy użyciu pieca do spalań typu Combi 55 wg Kupmana, a wartość siarki oznaczono metodą Schönigera.

Analiza widmowa w podczerwieni. Próbkę do badań przygotowano techniką prasowania z KBr. W tym celu rozdrobniony polimer mieszano 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 spektrofotometrem Unicam SP-200.

Lepkość zredukowana. Pomiary wykonano przy użyciu viskozymetru 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 przy użyciu aparatu rentgenowskiego URS-60, wyposażonego w kamerę Debye'a-Sherrera o średnicy 64 mm, stosując odfiltrowane promieniowanie CuK_α , napięcie anodowe 32 kV, natężenie prądu anodowego 12mA, czas ekspozycji 6 h.

Analiza termograwimetryczna. Badania odporności termicznej politioestrów przeprowadzono przy użyciu derywatografu MOM Budapest (Paulik, Paulik and

Erdey) produkcji węgierskiej. Derywatogramy wykonano dla próbek politioestrów o masie 100 mg ogrzewanych w zakresie temperatury 20–1000°C z szybkością 4°C/min w atmosferze powietrza.

SYNTEZA POLITIOESTRÓW

Politioestry pochodne 4,4'-dimerkaptobenzofenonu oraz izomerycznych dichlorków ftaloilowych wykonano w warunkach ustalonych jako optymalne dla polikondensacji 4,4'-di(merkaptometylo)benzofenonu z chlorkiem izoftaloilu [7], tj. przy stosowaniu benzenu jako fazy organicznej, stosunku fazy wodnej do organicznej 1:1, stuprocentowego nadmiaru molowego NaOH jako akceptora chlorowodoru, czasu wkraplania chlorku kwasowego – 1 min, temperatury reakcji – 6°C i emulgatora(mersolanu) w następujący sposób: W trójszyjnej okrągłodennej kolbie o pojemności 500 cm³ zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne (2000 obr./min), termometr i wkraplacz umieszczono 2,46 g (0,01 mola) ditiolu, 50 cm³ benzenu i roztwór wodorotlenku sodowego (1,6 g w 100 cm³ wody) oraz 0,05 g emulgatora (mersolan). Następnie oziębiono mieszaninę do ok. 6°C, podczas intensywnego mieszania wprowadzono 2,03 g (0,01 mola) dichlorku kwasowego (w 50 cm³ benzenu, w ciągu 1 min). Po wprowadzeniu całej dawki chlorku kwasowego intensywne mieszanie kontynuowano przez dalsze 15 min, a następnie mieszaninę zakwaszono dziesięcioprocentowym kwasem solnym do uzyskania wyraźnie kwaśnego odczynu. Wydzielony produkt odsączono i gotowano w wodzie (50 cm³) przez 10 min. Po oziębieniu politioester odsączono, przemyto wodą (2 x 50 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, wydajności i temperatury mięknięcia podano w tabelach 1 i 2.

Tab. 1. Niektóre właściwości fizykochemiczne politioestrów pochodnych 4,4'-dimerkaptobenzofenonu i dichlorków kwasowych

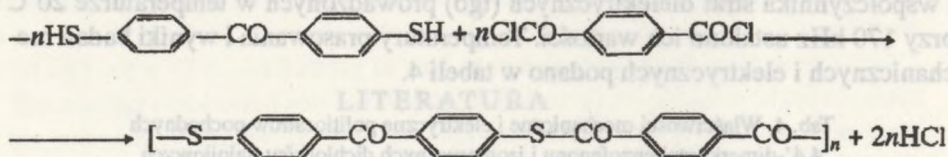
Dichlorek kwasowy	Wyd. [%]	η_{red} [dl/g]	T_f [°C]
ftaloilu	90,8	1,46	250–270
izoftaloilu	94,6	—	300–315
tereftaloilu	91,8	—	pow. 350

Tab. 2. Wyniki analizy elementarnej politioestrów pochodnych 4,4'-dimerkaptobenzenofenonu i dichlorków kwasowych

Dichlorek kwasowy	%C		%H		%S	
	obl.	otrz.	obl.	otrz.	obl.	otrz.
ftaloilu	67,00	67,27	3,21	3,39	17,03	17,50
izoftaloilu	67,00	67,20	3,21	2,45	17,03	16,70
tereftaloilu	67,00	67,18	3,21	3,57	17,03	16,60

Z przeprowadzonych badań rentgenograficznych wynika, że wszystkie politioestry są w mniejszym lub większym stopniu krystaliczne. Przy użyciu kamery Debye'a-Scherera stosowano ocenę według skali: w dużym stopniu krystaliczny, średniokrystaliczny i w nieznacznym stopniu krystaliczny. Do średniokrystalicznych zaliczono politioester z chlorkiem ftaloilu, natomiast do krystalicznych w niewielkim stopniu – politioestry utworzone z dichlorku izoftaloilu i tereftaloilu.

Analiza widm IR otrzymanych politioestrów wskazuje na obecność silnego pasma absorpcji w zakresie 1660–1675 cm⁻¹ charakterystycznego dla drgań walencyjnych grupy =CO, w obszarze 1670–1690 cm⁻¹ pasma absorpcji charakterystycznego dla —S—CO— i absorpcję przy 1600 cm⁻¹ odpowiadającą drganiom pierścienia benzenowego. Na podstawie dobrych wyników analizy elementarnej oraz widm w podczerwieni przyjęto liniową strukturę politioestrów:



ANALIZA TERMICZNA

Termoodporność politioestrów określono na podstawie danych z wykresu krzywych różnicowej analizy termicznej DTA i analizy termogravimetrycznej DTG. Brano pod uwagę temperaturę początku rozkładu, ubytek masy w tej temperaturze, temperaturę najszybciej postępującego rozkładu oraz procentowy ubytek

masy w temperaturze: 350°C, 400°C, 450°C, 500°C, 550°C i 600°C. Wyniki analizy podano w tabeli 3.

Tab. 3. Właściwości termiczne politioestrów pochodnych 4,4'-dimerkaptobenzofenonu i dichlorków kwasowych

Dichlorek kwasowy	Analiza termiczna			Ubytek masy [%] wobec temperatury					
	T_1 [°C]	K_1 [%]	T_2 [°C]	350°C	400°C	450°C	500°C	550°C	600°C
ftaloilu	320	0,0	620	6,0	14,0	17,0	19,5	25,0	34,0
izoftaloilu	325	2,5	610	3,0	11,0	21,5	23,0	26,5	37,0
tereftaloilu	330	2,0	640	4,0	13,0	29,0	31,5	35,5	46,0

T_1 – temperatura początku rozkładu;

K_1 – ubytek masy w temperaturze T_1 ;

T_2 – temperatura maksimum szybkości rozkładu

BADANIA WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNYCH I ELEKTRYCZNYCH

Celem określenia właściwości mechanicznych i elektrycznych otrzymane politioestry o barwie żółtej sprasowano w stalowych foremkach pod ciśnieniem 200 kg/cm². Błyszczące kremowe kształtki poddano badaniom ich udarności, twardości oraz wytrzymałości na zrywanie i zginanie. W celu określenia właściwości elektrycznych politioestry w postaci wyprasowanych krążków metalizowano próżniowo srebrem. Na podstawie pomiarów przenikalności dielektrycznej (ϵ) i współczynnika strat dielektrycznych ($\text{tg}\delta$) prowadzonych w temperaturze 20°C przy 170 kHz ustalono ich wartości. Temperatury prasowania i wyniki badań mechanicznych i elektrycznych podano w tabeli 4.

Tab. 4. Właściwości mechaniczne i elektryczne politioestrów pochodnych 4,4'-dimerkaptobenzofenonu i izomerycznych dichlorków ftaloilowych

Test	Dichlorek ftaloilu	Dichlorek izoftaloilu	Dichlorek tereftaloilu
Temp. prasowania [°C]	160	190	165
Temp. mięknięcia wg Vicata [°C]	149	182	134
Wytrzymałość na zerwanie [kg/cm ²]	24	—	10,
Udarność wg Dynstata [kJ/cm ²]	1,22	1,90	0,83
Wytrzymałość na zginanie wg Dynstata [kJ/cm ²]	144	77	37,50
Twardość wg Brinella [kg/cm ²]	21,5	25,8	18,1
Stała dielektryczna (ϵ)	3,4	3,46	2,7
Kąt stratności dielektrycznej ($\text{tg}\delta$)	0,01318	0,01235	0,0119

ODPORNOŚĆ CHEMICZNA

Próbki (1 g) politioestrów poddawano w temperaturze pokojowej działaniu wybranych rozpuszczalników organicznych (50 cm³), takich jak aceton, benzen, chlorek metylenu, tetrachloroetan, dioksan, dimetyloformamid, DMSO, nitrobenzen oraz mieszaniny fenol/tetrachloroetan (1:3 wag.). Stwierdzono, że wszystkie politioestry są odporne na ich działanie, z wyjątkiem mieszaniny fenol/tetrachloroetan. W tej mieszaninie tylko politioestry z chlorku ftaloilu ulegają całkowitemu rozpuszczeniu, a pozostałe pęcznieją. Badane politioestry są odporne na działanie dziesięcioprocentowych kwasów: solnego, siarkowego i azotowego oraz dziesięcio- i piętnastoprocentowego NaOH. Pod wpływem stężonych kwasów ulegają częściowej rozpuszczalności lub rozkładają się, jak w przypadku użycia kwasu azotowego.

WNIOSKI

Polikondensacja na granicy rozdziału faz prowadzi do wysokiej wydajności otrzymywania politioestrów z 4,4'-dimerkaptobenzofenonu oraz izomerycznych dichlorków ftaloilowych. Otrzymane polimery odznaczają się dużą chemo- i termoodpornością. Temperatury ich początku rozkładu przekraczają 300°C. Ze względu na dużą chemo-termoodporność mogą służyć za modyfikatory handlowych poliestrów.

LITERATURA

- [1] Podkościelny W.: *Ann. UMCS, Sec. AA*, XLIV/XLV, 14, 157 (1987/1988).
- [2] Podkościelny W., Szubińska S.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 329 (1986); **35**, 85 (1988).
- [3] Podkościelny W., Szubińska S.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 143 (1987); **35**, 1853 (1988).
- [4] Podkościelny W., Kowalewska W.: *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **22**, 1025 (1984); **22**, 1579 (1984); *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 1649 (1990).
- [5] Podkościelny W., Wdowicka D.: *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **21**, 2961 (1983); *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 1585 (1985).
- [6] Podkościelny W., Charnas W.: *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **17**, 2429 (1979), **17**, 3811 (1979).
- [7] Podkościelny W., Kultys A.: *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **14**, 655 (1976); **19**, 2167 (1981); **22**, 2265 (1984).
- [8] Tadros W., Saad E.: *J. Chem. Soc.*, 1155 (1954).
- [9] Ott E.: *Organic Syntheses*, II, A. H. Blatt (ed.), New York 1966, 528.

SUMMARY

New polythioesters by interfacial polycondensation of 4'4'-dimercaptobenzophenone with isomeric phthaloyl dichlorides were obtained. Polycondensation was carried out under the same conditions as established earlier as optimum for synthesis of polythioesters from 4,4'-di(mercapto-methyl)benzophenone and isophthaloyl chloride. The conditions of polycondensation were as follows: the organic phase benzene, ratio of aqueous to organic phase (1:1) presence of 100%, excess of NaOH as hydrogen chloride acceptor, temperature of reaction 6°C, time of reaction 1 min at contribution of emulsifier (Mersolan). The structure of polythioesters were determined by elementary analysis, infrared spectra, and X-ray analysis. Initial decomposition temperature, mass loss percentage at 350–600°C 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 sodium hydroxide (10% and 50%). The molecular weight was not measured because of the low solubility of the polythioesters.