



Doctoral Thesis

Konstitutionsisomerie in Polyester aus unsymmetrischen Dicarbonsäuren Synthese aus den entsprechenden VI-Nylester

Author(s):

Arber, Willy

Publication Date:

1984

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000342874> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH Nr. 7645

Konstitutionsisomerie in POLYESTER aus unsymmetrischen Di-
carbonsäuren. Synthese aus den entsprechenden Vinylester

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels eines
DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
der
EIDGENOESSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE

vorgelegt von

WILLY ARBER
DIPL. CHEM. ETH

geboren am 14. September 1945
von Oftringen (AG) und Zürich

Angenommen auf Antrag von

PROF. DR. P. PINO, REFERENT
PROF. DR. P. LUISI, KORREFERENT

1984

ZUSAMMENFASSUNG

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese von Polyester aus einem unsymmetrischen Dicarbonsäurederivat $XabX$ und einem symmetrischen Diol $YccY$ mit einem möglichst hohen Anteil an -acca- und -bccb-Sequenzen, d.h. einer alternierenden Orientierung der aufeinanderfolgenden ab-Einheiten in der Polymerkette (Kopf-Kopf/Schwanz-Schwanz-Verknüpfungen). Diese Struktur kann charakterisiert werden durch $\underline{s} \rightarrow 0$, wo \underline{s} , die relative Wahrscheinlichkeit für die Bildung einer -accb-Sequenz, definiert ist durch $s = [-accb-]/[-acca-] + [-accb-] + [-bccb-]$. Damit die Polykondensation unter milden Bedingungen in Lösungsmittel durchgeführt werden konnte, wurden die unsymmetrischen Dicarbonsäuren in Form ihrer Divinylester eingesetzt. Diese Ester wurden erhalten durch Umvinylierung der Dicarbonsäuren mit Vinylacetat in Gegenwart von Quecksilbersalzen oder durch Reaktion der Dicarbonsäurechloride mit Chlorquecksilberacetaldehyd.

In Vorversuchen mit den leicht zugänglichen Adipin- und Sebacinsäuredivinylester wurden die geeignetsten Polykondensationsbedingungen ermittelt. Als wirksame Katalysatoren für die Alkoholyse der Vinylester erwiesen sich das Cyclopentadienylthallium oder ein Gemisch von 1,8-Diazabicyclo-[5.4.0]-undec-7-en (DBU) und 1,8-Bis-(dimethylamino)-naphthalin (BDMAN). Das während der Umesterungsreaktion entstehende Acetaldehyd wurde quantitativ erfasst und für die direkte Verfolgung des Reaktionsablaufes benützt.

Als unsymmetrische Monomere für die Darstellung der geordneten Polyester wurden die Divinylester von p-Carboxybenzyl-carboxymethylsulfid (Monomer A), Carboxypropyl-carboxymethylsulfid (Monomer B) oder von 2,2-dihalogenierten Glutarsäuren gewählt. Infolge der geringen Reaktivität der aromatischen Vinylestergruppen waren für eine vollständige Umesterung des Monomers A mit einem Diol relativ hohe Reaktionstemperaturen notwendig. Dadurch traten während der Polymerbildung Umesterungsreaktionen in den wachsenden Kettenmolekülen auf, was zu völlig ungeordneten

Polyester führte ($\underline{s}=0.5$). Die 2,2-dihalogenierten Glutarsäurevinylester ergaben infolge von Nebenreaktionen mit den eingesetzten Katalysatorsystemen nur Polyester mit tiefen Molekulargewichten.

Dagegen liessen sich aus dem Monomer B und Ethylenglykol in Gegenwart von DBU/BDMAN je nach den verwendeten Reaktionsbedingungen Polyester mit unterschiedlichem Regularitätsgrad erzeugen. Wurden die beiden Monomeren vor Beginn der Kondensationsreaktion in äquimolaren Mengen gemischt, entstand ein Polymer mit zufälliger Sequenzanordnung ($\underline{s}=0.5$). Wurde das Ethylenglykol langsam zu einer Lösung des Divinylesters gegeben, entstand ein Polyester mit einem erhöhten Anteil an Kopf-Kopf/Schwanz-Schwanz-Sequenzen. Höchster Ordnungsgrad mit $\underline{s}=0.3$ wurde erreicht bei einer Reaktionstemperatur von 40°C in CH_2Cl_2 als Lösungsmittel. Die Konstitution der Polyester wurde bestimmt durch Hydrogenolyse der C-S-Bindungen mittels Raney-Nickel und $^1\text{H-NMR}$ -Analyse der Spaltprodukte. Die Resultate stimmen überein mit jenen, erhalten durch direkte $^1\text{H-NMR}$ -Analyse der Polyester.

Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten für die Alkoholyse der beiden Vinylestergruppen in Monomer B wurden mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt. Die Estergruppe mit dem Schwefelatom in α -Stellung reagierte dabei rund 30 mal schneller mit einem Alkohol als die andere Estergruppe. Aufgrund dieses Reaktivitätsverhältnisses sollte nach theoretischen Berechnungen mit dem Monomer B ein Polyester mit $\underline{s}\approx 0.15$ herstellbar sein. Der Unterschied zwischen dem experimentellen und theoretischen \underline{s} -Wert weist darauf hin, dass während der Polykondensation Umesterungsreaktionen in den Kettenmolekülen auftraten.

ABSTRACT

The aim of the present work was the preparation of polyesters from vinyl esters of unsymmetric dicarboxylic acids ($XabX$) and a diol ($YccY$) with predominantly alternating orientation of the ab -units along the polymer chain (head-to-head/tail-to-tail enchainment). The polyesters were synthesized by solution polycondensation using a mixture of 1,8-diazabicyclo-[5.4.0]-undec-7-en and 1,8-bis-(dimethylamino)-naphthalene as catalysts. The unsymmetric monomers chosen for the polycondensation were the vinyl esters of p -carboxybenzyl-carboxymethylsulfide, 2,2-dihalogenated glutaric acids or carboxypropyl-carboxymethylsulfide (monomer B).

Polyesters with different structure regularities could only be prepared from monomer B and ethylene glycol. Corresponding to the reaction conditions completely disordered polymers ($\underline{s}=0.5$) or polymers with a tendency to head-to-head/tail-to-tail structure were obtained. The parameter \underline{s} describes the relative probability for the formation of an $-accb$ -sequence in the chain. Maximum degree of order ($\underline{s}=0.3$) was achieved at a reaction temperature of 40°C using CH_2Cl_2 as solvent. The constitution of these polyesters were determined by hydrogenolysis of the C-S bonds using Raney-nickel and 1H -nmr-analysis of the cleavage products. The results agreed with those obtained by direct 1H -nmr-analysis of the polyesters.

1H -nmr-spectroscopic kinetic measurements proved that the vinyl-ester group of the monomer B having the sulfur atom in α -position reacted about 30 times faster with an alcohol than the other ester group. According to theoretical calculations using this reactivity ratio a value of \underline{s} near to 0.15 should be obtainable in polyesters prepared from the monomer B. The difference between the experimental and the calculated value of \underline{s} could be explained with transesterification reactions in the polymer chain in the course of the polyester formation.