

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том I

СОЕДИНЕНИЯ

№ 5

1959

О ГЕТЕРОЦЕПННЫХ ПОЛИЭФИРАХ

XVII. ПОЛИЭФИРЫ *o*-КСИЛИЕНГЛИКОЛЯ*

C. B. Виноградова, B. B. Коршак

В предыдущих наших сообщениях были опубликованы данные о полизэфирах *n*- и *m*-ксилиленгликоля [1, 2]. Для исследования влияния на свойства полизэфиров наличия в остатках гликоля ароматического ядра и изомерии гликоля мы синтезировали и исследовали полизэфиры *o*-ксилиленгликоля с алифатическими и ароматическими дикарбоновыми кислотами. В табл. 1 сведены результаты изучения полизэфиров *o*-ксилиленгликоля и алифатических дикарбоновых кислот.

Эти полизэфиры представляют собой густые вязкие, чаще всего прозрачные жидкости, например полизэфиры пимелиновой и азелаиновой кислот, иногда почти твердые вещества, обладающие некоторой упругостью, как, например, полизэфиры дигликолевой и малоновой кислот. Для оценки молекулярного веса полизэфиров *o*-ксилиленгликоля был определен молекулярный вес одного из них, а именно полизэфира *o*-ксилиленгликоля с глутаровой кислотой, имеющий удельную вязкость 0,5%-ного раствора в бензоле 0,065, изопьестическим методом. Молекулярный вес полизэфира оказался равным 3 600. Даже при длительном стоянии при комнатной температуре (около года) полизэфиры *o*-ксилиленгликоля, приведенные в табл. 1, за исключением полизэфиров щавелевой и себациновой кислот, не кристаллизуются. У полизэфиров же себациновой и щавелевой кислот после продолжительного стояния при комнатной температуре наблюдалось возникновение в вязкой жидкости небольших непрозрачных участков. Тот факт, что это происходит у полизэфиров кислоты с самой короткой и с длинной углеродной цепью, показывает, очевидно, что кристаллизуемость полизэфиров в этих случаях обусловлена разными причинами. У полизэфира щавелевой кислоты она, по-видимому, связана с большой концентрацией полярных групп в остатках кислоты, благодаря их взаимной близости и отсутствию между ними метиленовой цепочки. У полизэфиров же себациновой кислоты более легкая кристаллизуемость полимера, вероятно, обусловлена достаточной длиной метиленовой цепочки себациновой кислоты, облегчающей упорядочивание полимерных цепей.

Сравнение между собой температур перехода полизэфиров в вязко-жидкое и текучее состояние показывает, что с ростом метиленовой цепочки в исходной кислоте эти температуры уменьшаются, за исключением полизэфиров глутаровой и адипиновой кислот, где они приблизительно равны. Температуры перехода для полизэфира себациновой кислоты были определены до начала его кристаллизации. Из данных табл. 1 видно, что полизэфиры *o*-ксилиленгликоля в спирте растворяются значительно хуже, чем в бензоле. Так растворимость их в спирте не превышает 6 г/л, в то время как в бензоле (например, у полизэфира азелаиновой кислоты) она составляет ~100 г/л. Наименьшей растворимостью в бензоле обла-

* В экспериментальной работе принимали участие лаборанты В. С. Артемова и Д. Т. Моро佐ва.

Таблица 1

Полиэфиры *o*-ксилиленгликоля с алифатическими дикарбоновыми кислотами

Кислота, из которой получен полиэфир <i>o</i> -ксилиленгликоля	Температура, °С (определенена в консистометре)		Растворимость, г/л		Приведенная вязкость ($\eta_{уд}/c$) с = 0,5 в бензole (б) или крезоле (к)	Кристалличность	Внешний вид полиэфира и поведение при вытягивании из расплава
	перехода в вязко-жидкое состояние	текущи	в спирте	в бензole			
Щавелевая	—	—	—	—	0,068 (к)	С течением времени медленно кристаллизуется	Непрозрачный, мазеобразный, желтоватого цвета
Малоновая	—	—	—	—	0,08 (к)	Не кристаллизовался в течение года	Прозрачный, почти твердый, несколько упругий, почти бесцветный; при вытягивании из расплава дает длинные нити
Янтарная	20	34	1	34,7	0,19 (к)	То же	Прозрачный, почти твердый, несколько упругий, светло-коричневого цвета, при вытягивании из расплава дает длинные нити
Глутаровая	—11	8	1,8	92,2	0,13 (б)*	» »	Густая, вязкая, прозрачная, бесцветная жидкость
Адипиновая	—10	10	0,9	98,7	0,2 (б)	» »	Густая, вязкая, прозрачная, чуть желтоватая жидкость, при вытягивании дает длинные нити
Азелаиновая	—28	—9	1,2	100,6	0,19 (б)	» »	То же, но при вытягивании дает короткие нити
Себациновая	—32	—14	0,8	94,0	0,18 (б)	После годового стояния начал медленно кристаллизоваться	Густая, вязкая жидкость, почти бесцветная
Дигликолевая	11	30	3,2	2,5	0,2 (к)	Не кристаллизовался в течение года	Прозрачный, почти твердый, несколько упругий, бесцветный; из расплава дает длинные нити
Тиодивалерьяновая	—35	—24	5,3	98,0	0,06 (б)	То же	Густая, вязкая, почти бесцветная жидкость
Пимелиновая	—22	—12	2,5	90,6	0,2 (к)	» »	Густая, вязкая, прозрачная, чуть желтоватая жидкость; при вытягивании дает недлинные нити

* Мол. вес полиэфира глутаровой кислоты, определенный изопьестическим методом, равен 3 600.

дает полиэфир янтарной кислоты—она составляет ~ 35 г/л при удельной вязкости 0,5%-ного раствора этого полиэфира в крезоле 0,095.

Замена в молекуле глутаровой кислоты одной метиленовой группы простой эфирной связью оказывает влияние на свойства полиэфира о-ксилиленгликоля. Полиэфир о-ксилиленгликоля и дигликолевой кислоты, как это наблюдалось и для других полиэфиров дигликолевой кислоты [3], отличается более высокими температурами перехода, чем полиэфир о-ксилиленгликоля с глутаровой кислотой. Введение в молекулу себациновой кислоты дополнительной сульфидной связи сопровождается понижением температур перехода по сравнению с полиэфиром себациновой кислоты.

Для выяснения влияния на свойства полиэфиров наличия в остатках гликоля ароматического ядра и расположения в нем метилольных групп целесообразно сопоставить полиэфиры о-ксилиленгликоля и алифатических кислот с соответствующими полиэфирами тетраметиленгликоля и *n*-ксилиленгликоля [1]. Такое сравнение показывает, что, в противоположность полиэфирам о-ксилиленгликоля, полиэфиры тетраметиленгликоля — не густые, вязкие жидкости, а твердые кристаллические вещества. Следовательно, не всегда наличие в гликоле ароматического ядра должно помогать получить более высокоразмягчающийся полимер. Большое значение имеет и расположение в ароматическом гликоле функциональных групп. Ранее мы показали, что полиэфиры *n*-ксилиленгликоля обладают более высокими температурами размягчения, чем соответствующие полиэфиры алифатического гексаметиленгликоля. Однако при несимметрично построенном *m*-ксилиленгликоле это соотношение не всегда сохраняется. И, наконец, при сравнении полиэфиров о-ксилиленгликоля с полиэфирами тетраметиленгликоля мы имеем обратную картину. Потерю кристалличности или, во всяком случае, значительно затрудненную кристаллизацию у полиэфиров о-ксилиленгликоля по сравнению с соответствующими полиэфирами тетраметиленгликоля можно объяснить уменьшением плотности упаковки полимерных цепей полиэфиров о-ксилиленгликоля благодаря расположению метилольных групп не в *p*ара-, а в орто-положении, в то время как полимерные цепи полиэфиров тетраметиленгликоля, с плоской, зигзагообразной конфигурацией, дают возможность плотной упаковки цепей.

Сопоставление полиэфиров о-ксилиленгликоля с соответствующими полиэфирами *n*-ксилиленгликоля обнаруживает, что они значительно различны между собой. Полиэфиры *n*-ксилиленгликоля и алифатических дикарбоновых кислот сразу же после реакции представляют собой твердые непрозрачные вещества со степенью кристалличности 60—90%, в то время как полиэфиры о-ксилиленгликоля — густые, вязкие жидкости, среди которых лишь полиэфиры щавелевой и себациновой кислот после длительного стояния начинали кристаллизоваться. Следовательно, взаимное расположение в ароматическом гликоле функциональных групп весьма важно, так как оно определяет плотность упаковки полимерных цепей, что, в свою очередь, обусловливает такие свойства полиэфиров, как их растворимость, температура размягчения, кристалличность.

В табл. 2 сведены данные о полиэфирах о-ксилиленгликоля и ароматических дикарбоновых кислот различного строения. Все эти полиэфиры представляют собой твердые, прозрачные (за исключением полиэфиров терефталевой и *n,n'*-дифенилдикарбоновой кислот) бесцветные или слегка окрашенные вещества. Полиэфир терефталевой кислоты — полупрозрачен, полиэфир *n,n'*-дифенилдикарбоновой кислоты — непрозрачен. При вытягивании из расплава все полиэфиры дают длинные нити. Результаты рентгеноструктурного исследования полиэфиров показали, что все они аморфны. Сравнение между собой полиэфиров о-ксилиленгликоля с терефталевой, изофталевой и фталевой кислотами показывает, что наибольшей температурой размягчения обладает полиэфир терефталевой кислоты, затем изофталевой и наименьшей — полиэфир фталевой кислоты.

Таблица 2

Полиэфиры *o*-ксилиленгликоля с ароматическими дикарбоновыми кислотами

Кислота, из которой получен полиэфир <i>o</i> -ксилиленгликоля	Т-ра размягчения полиэфира (°C) определена		Растворимость полиэфира, г/л		Приведенная вязкость ($\eta_{уд}/c$) _{c=0,5} в крезоле	Кристалличность полиэфира	Внешний вид полиэфира и поведение его при вытягивании из расплава
	в капилляре	на кусочке в пробирке (образование нити)	в бензоле	в спирте			
Терефталевая	95—103	82—84	1,5	0,3	0,16	Аморфный	Твердый, полуупрочечный, светло-коричневый; из расплава дает длинные нити
Изофталевая	84—90 79—95	78—82	8,3	—	0,06*	То же	Твердый, прозрачный, светло-желтый; из расплава дает длинные нити
Фталевая	58—67	59—62	36,1	—	0,1	» »	То же
Дифеновая	62—66	61—65	—	—	0,06	» »	» »
<i>m,m'</i> -Дифенилдикарбоновая	93—96	86—89	—	—	0,06	» »	Твердый, неполупрозрачный, бесцветный; из расплава дает длинные нити
<i>n,n'</i> -Дифенилдикарбоновая	97—105	80—82	—	—	0,12	» »	Твердый, непрозрачный, бесцветный; из расплава дает длинные нити
Дифенилметан-3,3'-дикарбоновая	67—72	63—67	—	—	0,12	» »	Твердый, прозрачный, почти бесцветный; из расплава дает длинные нити
Дифенилкето-4,4'-дикарбоновая	105—110	88—100	—	—	—	» »	Твердый прозрачный, коричневый

* У полиэфира изофталевой кислоты с приведенной вязкостью 0,06, мол. вес, определенный изопьесическим методом, составляет ~ 3000.

Такое же соотношение существует и между полиэфирами изомерных дифенилкарбоновых кислот. Введение в молекулу ароматической дикарбоновой кислоты между ароматическими ядрами метиленовой группы (полиэфир *m,m'*-дифенилметандикарбоновой кислоты) снижает температуру размягчения полиэфира по сравнению с полиэфиром *m,m'*-дифенилдикарбоновой кислоты.

При сопоставлении между собой соответствующих полиэфиров *o*-ксилиленгликоля и *n*-ксилиленгликоля [1] обнаружено, что наиболее сильно отличаются друг от друга полиэфиры терефталевой кислоты. В то время как полиэфир *n*-ксилиленгликоля с терефталевой кислотой имеет характер твердого, белого, непрозрачного вещества со степенью кристалличности ~70%, полиэфир *o*-ксилиленгликоля прозрачен, аморфен. Следовательно, изменение взаимного расположения в ксилиленгликоле метильных групп от *пара*- к *ортого*-положению сопровождается потерей способности кристаллизоваться. Полиэфиры других ароматических дикарбоновых кислот, карбоксильные группы в которых расположены не в *пара*-положении, а в *мета*- или *ортого*-, как в случае *n*-ксилиленгликоля, так и в случае *o*-ксилиленгликоля — аморфны. Полиэфиры более симметрично построенного *n*-ксилиленгликоля обладают несколько более высокими температурами размягчения, чем полиэфиры *o*-ксилиленгликоля. Развличие же между полиэфирами *o*-ксилиленгликоля и *n*-ксилиленгликоля [2] проявляется нечетко и эти полиэфиры незначительно отличаются один от другого.

Для выяснения влияния на свойства полиэфиров наличия в остатках гликоля ароматического ядра в случае полиэфиров *o*-ксилиленгликоля с ароматическими дикарбоновыми кислотами целесообразно сопоставить полиэфиры *o*-ксилиленгликоля с соответствующими полиэфирами тетраметиленгликоля, некоторые данные о которых приведены в табл. 3.

Таблица 3

Полиэфиры бутандиола-1,4 и дикарбоновых ароматических кислот

Кислота, из которой получен полиэфир бутандиола-1,4	Температура размягчения полиэфира, °C	Внешний вид полиэфира
Терефталевая	222	Твердый, непрозрачный, степень кристалличности ~ 80%
Изофталевая	88	Твердый, полупрозрачный, аморфный
Фталевая	17	Густая вязкая жидкость
Дифеновая	34	Твердый, прозрачный
<i>m,m'</i> -Дифенилдикарбоновая	62	То же
<i>n,n'</i> -Дифенилдикарбоновая	255	Твердый, белый, непрозрачный
<i>m,m'</i> -Дифенилметандикарбоновая	43	Твердый, прозрачный
<i>n,n'</i> -Дифенилкетодикарбоновая	168	Твердый, непрозрачный, степень кристалличности ~ 20%

Как видно из табл. 2 и 3, замена двух метиленовых групп в тетраметиленгликоле ароматическим ядром по-разному влияет на свойства полиэфиров, в зависимости от того, получены ли они из симметрично построенных дикарбоновых кислот или нет. Такая замена в случае полиэфиров терефталевой и *n*, *n'*-дифенилдикарбоновой кислот сопровождается потерей способности кристаллизоваться и значительным уменьшением температур размягчения. У полиэфиров же дикарбоновых кислот, карбоксильные группы в которых находятся не в *пара*-, а в *мета*- или *ортого*-положе-

нии, замена двух метиленовых групп в тетраметиленгликоляе ароматическим ядром сопровождается обычно некоторым повышением температур размягчения полиэфиров при сохранении их аморфности. Сопоставление между собой температур размягчения следующих пар аморфных полиэфиров: полиэфиров *o*-ксилиленгликоля с адипиновой (10°) и терефталевой (82°) кислотами; полиэфиров *o*-ксилиленгликоля с янтарной (34°) и фталевой (58°) кислотами, показывает, что замена алифатической дикарбоновой кислоты соответствующей ароматической кислотой приводит к росту температур размягчения полиэфира при сохранении у него аморфной структуры. Наибольшее повышение температур размягчения полиэфира наблюдается в случае терефталевой кислоты, затем изофталевой и наименьшее дает полиэфир фталевой кислоты.

Экспериментальная часть

o-Ксилиленбромид получают действием брома на кипящий *o*-ксиол. По окончании реакции продукт перекристаллизовывают трижды из хлороформа. Выход *o*-ксилиленбромида составляет ~15%, т. пл. 93°.

o-Ксилиленгликоль. 93 г *o*-ксилиленбромида, 49 г поташа, 750 мл воды помещают в круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, верхний конец которого закрыт трубкой с поташом, и кипятят до полного перехода твердого вещества в раствор (2–5 дней). Горячий раствор фильтруют, фильтрат помещают в колбу Вюрца и концентрируют в вакууме, создаваемом водоструйным насосом, до минимального объема. Упаренный раствор с осадком помещают в круглодонную колбу с обратным холодильником и кипятят 15–30 минут с эфиром. Эфирный слой отделяют, отгоняют эфир и перегоняют остаток в вакууме из колбы с саблевидной насадкой, собирая фракцию с температурой кипения 148–150° (~2 мм). Выход *o*-ксилиленгликоля 35 г, что составляет ~73% от теоретического (в некоторых опытах выход составлял ~60%), т. пл. 63° (по литературным данным 62,5, 64° [5]).

Найдено %: С 69,93, 69,89; Н 7,25, 7,42; О 23,59, 23,38.
 $C_8H_{10}O_2$. Вычислено %: С 69,57; Н 7,25; О 23,18.

Синтез и исследование полиэфиров *o*-ксилиленгликоля осуществляют как описано ранее [4].

Авторы выражают признательность сотрудникам лаборатории рентгеноструктурного анализа (руководитель А. И. Китайгородский) за рентгеноструктурное исследование полимеров.

Выводы

1. Синтезированы полиэфиры *o*-ксилиленгликоля с алифатическими и ароматическими дикарбоновыми кислотами различного строения.

2. Обсужден вопрос о влиянии строения гликоля и дикарбоновой кислоты на свойства полиэфиров.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
25 I 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 154.
2. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 338.
3. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 866.
4. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Ж. общ. химии, 26, 539, 1956.
5. The chemistry of the carbon compounds. Elsevier publishing Co., New York, 1946, т. 3, стр. 372.

ON HETEROCHAIN POLYESTERS. XVIII. POLYESTERS OF *o*-XYLYLENGLYCOL

S. V. Vinogradova, V. V. Korshak

Summary

The synthesis and study have been carried out of polyesters of *o*-xylylenglycol and aliphatic and aromatic acids of various structure. The effect of the reagent structure on the properties of the polyesters has been discussed. Comparison of the polyesters of *o*-xylylenglycol with the corresponding polyesters of tetramethylenglycol and *p*-xylylenglycol showed that the former largely possessed lower softening temperatures than the latter, which evidently is connected with diminished packing density of the polymer chains of the *o*-xylylenglycol polyesters, owing to the ortho-position of the methylol groups in the glycol. The polyesters of *o*-xylylenglycol and aliphatic dicarboxylic acids are dense, viscous liquids; the polyesters of *o*-xylylenglycol and aromatic dicarboxylic acids amorphous solids.