

О ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИЭФИРАХ

XIX. О ПОЛИЭФИРАХ ХИНИТА*

C. B. Виноградова, B. V. Коршак

В одном из предыдущих сообщений нами были приведены данные о полиэфирах *транс*- и *цис*-гексагидротерефталевых кислот [1].

Представляло интерес исследовать также влияние на свойства полиэфиров наличия в полимерной цепи гидроароматических звеньев не в остатках дикарбоновой кислоты, а в остатках гликоля. Для этого были синтезированы полиэфиры хинитов с разнообразными дикарбоновыми кислотами.

В табл. 1 приведены наши данные о полиэфирах хинита и алифатических дикарбоновых кислот различного строения. Некоторые из этих полиэфиров были описаны Батцером и Фритцем [2].

Для получения сравнимых данных нам пришлось повторить их синтез. Полиэфиры, перечисленные в табл. 1, получены поликонденсацией в растворе. Это чаще всего порошки белого, редко слегка кремоватого цвета. После расплавления и охлаждения в капилляре полиэфиры непрозрачны, за исключением полиэфира дигликолевой кислоты. Исходя из данных рентгеноструктурного анализа для полиэфиров *транс*-хинита с глутаровой и адициновой кислотами, можно ожидать, что и остальные полиэфиры *транс*-хинита и полиметиленовых дикарбоновых кислот имеют высокоупорядоченную структуру.

Температура размягчения полиэфиров *транс*-хинита зависит от числа метиленовых групп в молекуле дикарбоновой кислоты. Полиэфиры четночлененных дикарбоновых кислот имеют более высокие температуры размягчения, чем полиэфиры нечетночлененных дикарбоновых кислот, т. е. в ряду полиэфиров *транс*-хинита и алифатических дикарбоновых кислот полиметиленового ряда действует фактор четности. В ряду полиэфиров четночлененных дикарбоновых кислот температура размягчения полиэфира уменьшается с ростом метиленовой цепочки в исходной кислоте. Так, полиэфир *транс*-хинита и янтарной кислоты имеет температуру размягчения 267°, в то время как полиэфир себациновой кислоты размягчается лишь при 141°. Такая же картина наблюдается и в ряду нечетночлененных дикарбоновых кислот. Полиэфиры *транс*-хинита и алифатических дикарбоновых кислот обладают незначительной растворимостью в бензole и спирте. Несколько лучше некоторые из них (полиэфиры пимелиновой и азелайновой кислот) растворимы в дихлорэтане. Введение в молекулу себациновой кислоты сульфидной связи (полиэфир тиодивалерьяновой кислоты) снижает температуру размягчения полиэфира по сравнению с полиэфиром себациновой кислоты.

Для выяснения влияния на свойства полиэфиров наличия в полимерной цепи гидроароматических звеньев целесообразно сравнить полиэфиры *транс*-хинита и алифатических дикарбоновых кислот с соответствующими полиэфирами тетраметиленгликоля. В табл. 1 в последней графе

* В экспериментальной работе принимали участие лаборанты В. С. Артемова и Д. Т. Морозова.

Таблица 1

Полиэфиры из хинита и алифатических дикарбоновых кислот

Кислота, из которой полу- чен полиэфир <i>транс</i> - или <i>цис</i> -хинита	Т-ра размягчения (в °C) определена		Растворимость, г/л			Приведенная вязкость, $(\eta_{уд}/c)_{c=0,5}$ в CHCl_3	Внешний вид полиэфира и примечания	Т-ра размяг- чения соотв- ствующих по- лиэфиров тет- раметилен- гликоля (в °C)
	в капил- ляре	из термо- механиче- ской кри- вой	в бензole	в спирте	в дихло- этане			
<i>Транс</i> -хинит:								
Янтарная	267—268	260	0,1	0	0,1	0,22 (в крезоле)	Белый порошок; после расплавления и охлаждения непрозрачен	113
Глутаровая	207—212	200	1,0	1	—	0,2	То же Степень кристалличности ~ 90%	36
Адипиновая	218—225	225	1,0	0,9	3,3	0,16	То же	58
Пимелиновая	161—163	168	—	—	37,3	0,24	Белый порошок, после размягчения и охлаждения непрозрачен	38
Себациновая	141—144	130	1,3*	3,9**	0,4***	0,52****	То же	64
Азелainовая	123—127	110	10,8	1,9	86,1	0,18	» »	123
Дигликолевая	165—168	158	0,5	3,4	47,5	0,28	Кремоватый порошок; после расплавления в капилляре остался прозрачным	67
Тиодивалерьяновая	105—112	95	48,1	1,9	46,6	0,34	Белый порошок; после охлаждения непрозрачен	37
<i>Цис</i> -хинит								
Себациновая	53—60	48	—	—	—	0,15	Твердый, серый; пленку дает непрочную	64

* Растворимость определена для полиэфира с $(\eta_{уд}/c)_{c=0,5} = 0,08$,

** То же с $(\eta_{уд}/c)_{c=0,5} = 0,1$.

*** То же с $(\eta_{уд}/c)_{c=0,5} = 0,17$.

**** Для этого полиэфира мол. вес был рассчитан по формуле Батцера [2]: $Z_\eta = 2,15 \cdot 10^{-4} \cdot n^{0,86}$ и оказался равным 10 500.

указанны температуры размягчения полиэфиров тетраметиленгликоля. Из этих цифр ясно, что полиэфиры тетраметиленгликоля размягчаются при значительно более низких температурах, чем полиэфиры *транс*-хинита. В то время как наиболее высокоплавкий полиэфир тетраметиленгликоля с янтарной кислотой плавится при 113°, температура плавления полиэфиров *транс*-хинита с янтарной, глутаровой и адициновой кислотами лежит выше 200°. Следовательно, введение в молекулу гликоля гидроароматического ядра дает значительное повышение температур размягчения полиэфиров по сравнению с полиэфирами соответствующего алифатического гликоля.

Нами были получены также полиэфиры *транс*-хинита и некоторых ароматических дикарбоновых кислот, данные о которых приведены в табл. 2. Полиэфиры *транс*-хинита с терефталевой и изофталевой кислотами были получены взаимодействием *транс*-хинита с хлорангидридами соответствующих кислот при проведении реакции поликонденсации в азеотропной смеси дифенила и дифенилоксида. Полиэфиры *транс*-хинита с *цис*- и *транс*-гексагидротерефталевыми кислотами синтезированы из кислот и хинита при проведении реакции в растворе. Источниками для остальных полиэфиров служили диметиловые эфиры соответствующих дикарбоновых кислот и *транс*-хинита в расплаве. Как видно из данных табл. 2, свойства полиэфиров *транс*-хинита сильно зависят от строения исходных ароматических дикарбоновых кислот. Сопоставление полиэфиров терефталевой, изофталевой и фталевой кислот обнаружило, что наибольшей температурой размягчения обладает полиэфир терефталевой кислоты, затем изофталевой и, наконец, наименьшей температурой размягчения отличается полиэфир фталевой кислоты. Полиэфиры первых двух кислот, охлажденные после расплавления, представляют собой непрозрачные вещества. Полиэфир фталевой кислоты после расплавления долгое время остается густой вязкой жидкостью, которая медленно затвердевает. Полиэфир изофталевой кислоты, полученный в расплаве, прозрачен.

Влияние изомерии кислоты можно проследить и на примере *m,m'*- и *n,n'*-дифенилметандикарбоновых кислот. В то время как полиэфир *m,m'*-кислоты прозрачен и размягчается при 60—70°, полиэфир *n,n'*-дифенилметандикарбоновой кислоты непрозрачен и размягчается при 145—155°. Введение в молекулу дикарбоновой кислоты между ароматическими ядрами метиленовой группы (полиэфиры *m,m'*-дифенилдикарбоновой и *m,m'*-дифенилметандикарбоновой кислот) сопровождается понижением температуры размягчения полиэфира и сохранением его прозрачности. Замена метиленовой группы между ароматическими ядрами полярной карбонильной группой приводит к образованию непрозрачного полимера с высокой температурой размягчения. Значительно понижается температура размягчения полиэфира при удалении в кислоте карбоксильной группы от ароматического ядра. Так, полиэфир *n*-фенилендиуксусной кислоты имеет температуру размягчения 162°, а терефталевой — выше 300°.

Оказывает влияние на свойства полиэфира и геометрическая изомерия исходной дикарбоновой кислоты. Полиэфир *транс*-хинита с *транс*-гексагидротерефталевой кислотой плавится при 310—315° с потемнением; охлажденный после расплавления, он представляет собой твердое непрозрачное вещество, в то время как полиэфир *цис*-гексагидротерефталевой кислоты размягчается при 119—132° и после расплавления остается прозрачным.

Более низкие температуры размягчения полиэфира *цис*-кислоты, а также *мета*- и *ортого*-дикарбоновых ароматических кислот, и пребывание их в аморфном состоянии, по-видимому, связаны с уменьшением плотности упаковки полимерных цепей из-за менее симметричного расположения функциональных групп в исходных компонентах. Полиэфиры *транс*-хинита и терефталевой и изофталевой дикарбоновых кислот отличаются незначительной растворимостью в таких растворителях, как бензол, спирт,

Таблица 2

Полиэфиры хинита с ароматическими дикарбоновыми кислотами

Кислота, из которой полу- чен полимер <i>транс</i> - или <i>цис</i> -хинита	Т-ра размягчения (°С) опреде- лена		Приведенная вяз- кость ($\eta_{уд} / c$) _c = 0,5 в крезоле	Внешний вид полимера, его раствори- мость	Соответствующие полимеры тетра- метиленгликоля	
	в капилляре	из термо- механи- ческой кривой			Т-ра раз- мягчения, °С	Внешний вид
<i>Транс</i> -Хинит						
Терефталевая	>300*	312	нерасторим	Белый порошок, в бензole не растворяется; растворимость в спирте 0,8, дихлорэтане 0,2 г/л	222	Твердый, светлый, неопрозрачный
Изофталевая	225—237**		0,2+	Белый порошок; после расплавления в капилляре остается прозрачным; растворимость в бензоле 4,9, в спирте 4,2, в дихлорэтане 13,8 г/л	88	Твердый, полупрозрачный, аморфный
	91—102***		Навеска полностью не растворилась To же	Твердый, прозрачный, слегка окрашенный	—	
Фталевая	110—125			Непрозрачный, твердый, кремового цвета. После расплавления в капилляре долгое время остается густой жидкостью	17	Густая, вязкая жидкость
<i>m,m'</i> -Дифенилдикарбо- новая	80—110	—	0,08	Твердый, прозрачный, бесцветный	62	Твердый, прозрачный
<i>m,m'</i> -Дифенилметанди- карбоновая	60—70	—	0,08	Твердый, прозрачный, светло-желтый	43	To же
<i>n,n'</i> -Дифенилметанди- карбоновая	145—155	—	0,08	Твердый, непрозрачный, белый	130	Твердый, непрозрачный
<i>n,n'</i> -Дифенилкетодикар- боновая	230—242 с потемнением	—	нерасторим	Твердый, непрозрачный, кремовый	168	Твердый, непрозрачный
<i>n</i> -Фенилендиуксусная <i>транс</i> -Гексагидротереф- талевая	162—176 310—315	— 318	0,08 0,12	Твердый, непрозрачный, белый Белый порошок; дает непрочную пленку	78 133	To же » »
<i>цис</i> -Гексагидротерефта- левая	119—132	106	0,08++	Белый порошок; после расплавления в капилляре остается прозрачным. Пленка хрупкая	92	Белый порошок
<i>Цис</i> -Хинит						
Терефталевая	205—216			Белый порошок	222	Твердый, непрозрачный
Изофталевая	150—155 ****			Слегка розоватый порошок	88	Твердый, прозрачный

* Определить точно т. пл. трудно, так как продукт при этой температуре сильно потемнел. ** Полимер получен в растворе. *** То же в расплаве. **** Точно определить т-ру размягчения трудно, так как расплав, очевидно, очень густой. + Мол. вес полимера, определенный изопестистическим методом, равен 8 300. ++ То же, мол. вес 3900.

дихлорэтан. Полиэфир изофталевой кислоты растворим несколько лучше полиэфира терефталевой кислоты.

Сравнение полиэфиров *транс*-хинита с соответствующими полиэфирами тетраметиленгликоля, данные о температурах плавления которых содержит последняя графа табл. 2, показывает, что замена метиленовой цепочки тетраметиленгликоля гидроароматическим ядром дает значительное повышение температур размягчения полиэфиров. Так, полиэфир терефталевой кислоты с тетраметиленгликолем плавится при 220°, с *транс*-хинитом — выше 300°; полиэфир *транс*-гексагидротерефталевой кислоты с *транс*-хинитом плавится при 310°, с тетраметиленгликолем — всего лишь при 133°.

Сравнение температур размягчения полиэфиров *транс*-хинита и ароматических дикарбоновых кислот с полиэфирами *транс*-хинита и соответствующих алифатических дикарбоновых кислот, например, полиэфиров *транс*-хинита с терефталевой (>300°) и адипиновой (218°) кислотами, полиэфиров *транс*-хинита с фталевой (110°) и янтарной (267°) кислотами свидетельствует, что не всегда замена алифатической дикарбоновой кислоты на ароматическую влечет за собой увеличение температуры размягчения полиэфира.

Определяющим в этом случае будет расположение карбоксильных групп в ароматической кислоте.

Нами были получены также три полиэфира *цикло*-хинита, а именно: с себациновой (табл. 1), терефталевой и изофталевой (табл. 2) кислотами. Все эти полимеры были получены поликонденсацией в растворе и имели вид порошков с температурами размягчения 53, 205 и 150° соответственно. Сравнение этих полиэфиров с соответствующими полиэфирами *транс*-хинита показывает, что они размягчаются при более низких температурах, что может быть объяснено, как и в случае полиэфиров *цикло*-гексагидротерефталевой кислоты [1], менее плотной упаковкой полимерных цепей, содержащих в своих остатках *цикло*-хинитовые колца.

Экспериментальная часть

Синтез *цикло*- и *транс*-хинитов осуществляли по методу Батцера и Фритца [2] гидрированием гидрохинона в автоклаве под давлением с последующим разделением смеси изомеров через диацетатные производные. Полиэфиры получают или проведением реакции поликонденсации в расплаве, аналогично описанному ранее [3], или поликонденсацией в растворе. В качестве растворителей применяют *n*-ксилол или смесь дифенила с дифенилоксидом. Исходными веществами при реакции в растворе для синтеза полиэфиров служат хинит и дикарбоновая кислота или ее хлорангидрид.

Для поликонденсации в расплаве как исходные вещества применяют хинит и диметиловый эфир соответствующей кислоты.

Как пример осуществления реакции в растворе приведем методику получения полиэфира *транс*-хинита и терефталевой кислоты. В круглодонную колбу, снабженную трубкой для подачи азота и трубкой для отвода инертного газа и хлористого водорода, помещают 1,5 г *транс*-хинита, 2,63 г хлорангидрида терефталевой кислоты и 30 мл смеси дифенила и дифенилоксида. Реакцию ведут в токе азота до прекращения выделения хлористого водорода, соблюдая следующий температурный режим: 140° — 1 час, 150° — 4 часа, 160° — 13,5 часа, 180° — 6 часов, 200° — 2 часа. По окончании реакции горячую реакционную массу выливают в стакан и осаждают полиэфир (после охлаждения) петролейным эфиром. Полиэфир отфильтровывают, тщательно промывают в стакане (последовательно) теплой водой, этанолом, петролейным или серным эфиром и сушат в вакууме.

Выходы

1. Синтезированы полиэфиры хинита с алифатическими и ароматическими дикарбоновыми кислотами различного строения.
2. Обсужден вопрос о влиянии строения исходных веществ на свойства полиэфиров.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
25 I 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. М. Беляков, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 1000.
2. H. Bätzger, G. Fritz, Makromol. Chem., 14, 173, 1954.
3. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. М. Беляков, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 737.

ON HETEROCHAIN POLYESTERS. XIX. POLYESTERS OF QUINITE

S. V. Vinogradova, V. V. Korshak

Summary

The synthesis and study have been carried out of polyesters of quinite and aliphatic and aromatic dicarboxylic acids of various structure. The effect of the reagent structure on the polyester properties has been discussed. Polyesters of *trans*-quine are solids with higher softening temperatures than those of the corresponding polyesters of tetramethylenglycol. The polyesters of *cis*-quine are characterized by lower softening temperatures than the corresponding polyesters of *trans*-quine. The properties of the quinate polyesters have been shown to be intimately connected with the structure of the dicarboxylic acid used in their synthesis.