

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том 2

СОЕДИНЕНИЯ

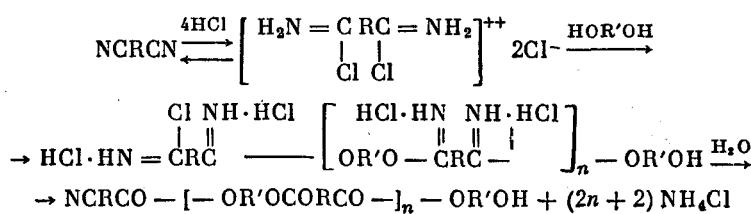
№ 1

1960

СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ ПОЛИЭФИРОВ ИЗ ДИНИТРИЛОВ И ГЛИКОЛЕЙ ЧЕРЕЗ СОЛЯНОКИСЛЫЕ ПОЛИИМИНОЭФИРЫ

Е. Н. Зильберман, Н. М. Тепляков

Как уже сообщалось ранее, при взаимодействии динитрилов с хлористым водородом образуются дихлориды димонийхлоридов [1], которые с эквивалентными количествами гликолов дают солянокислые полииминоэфиры [2]. Последние при гидролизе переходят в сложные полиефиры:



Разработанный способ получения сложных полиефиров отличается от обычно применяемых методов тем, что в его основе лежат реакции, ранее не применявшиеся для получения полимеров. Кроме того, синтез осуществляется на холода, в то время как сложные полиефиры обычно получаются при повышенных температурах [3].

В предварительном сообщении [2] нами был описан синтез полибутиленадипината. В настоящей работе предлагаемый метод был использован

Полиефиры, полученные из гликолей и динитрилов

гликоль	динитрил кислоты	Выход полифиора % от теоретического	Свойства полиефиров					
			т. пл., °C	содержание концевых групп, мг-экв./г вещества		Уд. вязкость 0,5%-ного раствора в трикарбоновом масле при 20°	Молекулярный вес	
				нитрильных	гидроксильных		по концевым группам	по вязкости
Этиленгликоль	адипиновой себациновой <i>n</i> -фенилендиуксусной ¹	86 85 94	39 69—70 102— 107	0,61 0,77 1,57 0,13	0,58 0,65 0,06	0,08 0,07 0,06	1680 1410 1130	1570 1310 1710
Бутандиол-1,4	адипиновой азелаиновой себациновой <i>n</i> -фенилендиуксусной	72 94 80 99	48 37 59—60 59—63	0,77 1,03 0,49 0,95	0,50 0,16 1,06 0,55	0,09 0,09 0,07 0,06	1570 1680 1290 1330	1710 1660 1280 1650
Диэтиленгликоль	себациновой	85	44	0,89	0,32	0,09	1650	1650

¹ Взято 0,065 моля динитрила.

ван для получения ряда других сложных полиэфиров из динитрилов адициновой, азеланиновой, себациновой, *n*-фенилендиуксусной кислот и этиленгликоля, бутандиола-1,4, диэтенгликоля, а также уточнены условия синтеза полиэфиров. Полученные нами полиэфиры и их свойства описаны в таблице.

Реакцию проводили в смесях, хорошо растворяющих хлористый водород. Она приблизительно одинаково проходит в эфире, диоксане, диизопропиловом эфире и β,β' -дихлордиэтиловом эфире. Насыщение хлористым водородом раствора динитрила проводили на холода (0°). Для завершения реакции динитрила с хлористым водородом реакционную смесь выдерживали некоторое время без перемешивания, после чего к ней добавляли эквивалентное (по отношению к динитрилу) количество гликоля и смесь перемешивали до ее расслаивания или образования осадка. После одно-двухдневного выдерживания смеси проводили гидролиз. Последний в присутствии поташа [2] из тех же исходных веществ давал полиэфиры с более низкими молекулярными весами (900—1100), чем гидролиз водой (1000—1700). Поэтому в настоящей работе при гидролизе солей полииминоэфиров поташ не применяли.

Полученные полиэфиры анализировали на содержание нитрильных и гидроксильных групп. Данные анализов концевых групп использовали для вычисления молекулярного веса полиэфиров. Кроме того, молекулярный вес полиэфиров определяли вискозиметрически по вязкости 0,5-%ного раствора полиэфиров в трикрезоле. Молекулярный вес рассчитывали по формуле Штаудингера

$$\eta_{ud} / c = K_{ekv} \cdot n \text{ при } K_{ekv} = 1,75 \cdot 10^{-4}.$$

Результаты определения молекулярных весов методом концевых групп и вискозиметрическим совпали, что указывает на пригодность константы K_{ekv} , найденной для сложных полиэфиров с концевыми гидроксильными и карбоксильными группами, и для случая полиэфиров с нитрильными концевыми группами. Совпадение результатов обоих методов определения молекулярного веса указывает и на практическое отсутствие кольцевых систем в полученном продукте.

Сравнительно невысокий молекулярный вес получающихся полиэфиров (1000—1700) объясняется, по-видимому, тем, что в испытанных нами растворителях солянокислые соли полииминоэфиров плохо растворимы, быстро выпадают в осадок и тем самым выводятся из зоны реакции. В случае, когда солянокислый полииминоэфир отслаивается в виде жидкости, прекращение роста цепи может быть объяснено нарушением эквивалентного соотношения между компонентами. Попытки повысить молекулярный вес полиэфиров за счет увеличения продолжительности перемешивания и изменения соотношения между компонентами пока не привели к положительным результатам. При обработке в бензольном растворе полибутиленадипината с молекулярным весом 1000 хлористым водородом в присутствии динитрила адициновой кислоты получен с незначительным выходом (около 10%) полиэфир с молекулярным весом 1800. Очевидно, имеющиеся в молекуле сложноэфирные группы, в отличие от солянокислых иминоэфирных групп, препятствуют реакции гидрохлорирования нитрильных групп и их переводу в иминоэфирные группы.

Температуры плавления полученных полиэфиров несколько ниже, чем у соответствующих продуктов поликонденсации кислот и гликолов [4]. Это, вероятно, объясняется тем, что молекулярный вес описанных ранее полиэфиров был несколько выше.

Необходимо отметить, что при гидролизе большей части солянокислых полииминоэфиров сложные полиэфиры выделяются в виде порошков. В ряде случаев, однако, например при взаимодействии динитрила

азелаиновой кислоты с этиленгликолем и диэтенгликолем или динитрила адипиновой кислоты и динитрила *n*-фенилендиуксусной кислоты с диэтенгликолем, получены неоднородные пастообразные или жидкые продукты, данные о которых в таблице не приведены.

Экспериментальная часть¹

Синтез полиэтиленадипината. В смесь 5,4 г (0,05 моля) динитрила адипиновой кислоты и 40 мл безводного диоксана при перемешивании и охлаждении до 0° пропускали сухой хлористый водород до насыщения. После одночасовой выдержки при 0° к смеси прибавили 3,1 г (0,05 моля) этиленгликоля. Смесь перемешивали при охлаждении до 0° до образования густой вязкой массы. После 20-часовой выдержки на холода большую часть растворителя удаляли, а к остатку приливали большой объем (около 200 мл) воды, охлажденной до 0°, причем полииминоэфир растворялся в воде. Вскоре из нагретого до 20° раствора выделялся сложный полиэфир, который отфильтровывали, промывали большим количеством воды и сушили над хлористым кальцием. Полученный полиэтиленадипинат представлял собой белый порошок с т. пл. 39°.

Синтезы других сложных полиэфиров проводили аналогичным образом.

Выводы

- При взаимодействии динитрилов алифатических и жирноароматических дикарбоновых кислот с гликолями в присутствии хлористого водорода на холода образуются солянокислые полииминоэфиры, переходящие при гидролизе в сложные полиэфиры с концевыми нитрильными и гидроксильными группами.
- Синтезировано восемь сложных полиэфиров с молекулярным весом 1000—1700.

Поступила в редакцию
18 X 1959

ЛИТЕРАТУРА

- Е. Н. Зильберман, А. Е. Куликова, Ж. общ. химии, 29, 1694, 1959.
- Е. Н. Зильберман, Н. М. Тепляков, Высокомолек. соед., 1, 934, 1959.
- В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Гетероцепные полиэфиры, Изд. АН СССР, М., 1958.
- В. В. Коршак. Химия высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М.—Л., 1950, стр. 453.

SYNTHESIS OF POLYESTERS FROM DINITRILES AND GLYCOLS VIA POLYIMINOESTER HYDROCHLORIDES

E. N. Zilberman, N. M. Teplyakov

Суммару

Further data have been obtained on the conditions for carrying out the synthesis of polyesters from the dinitriles of dicarboxylic acids and glycols by way of the hydrochlorides of polyiminoesters. With the aid of this method polyesters of molecular weight from 1000 to 1700 have been obtained from the dinitriles of adipic, azelaic, sebacic and *p*-phenyleneacetic acids and ethylene glycol, butanediol and diethylene glycol.

¹ При участии З. А. Зотовой.