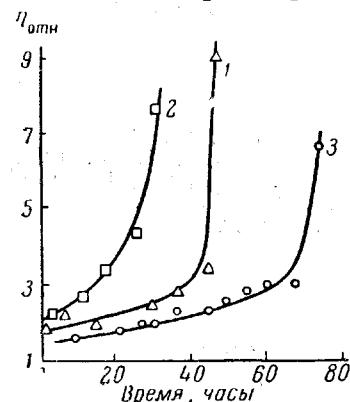


**ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ 4,4'-ДИОКСИДИФЕНИЛПРОПАНА
И ФТАЛЕВЫХ КИСЛОТ**

К. А. Андрианов, И. Л. Парбузина, Н. Н. Соколов

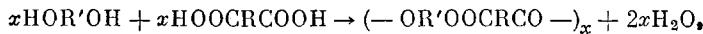
Из патентной литературы известно, что полиэфиры на основе дифенолов и ароматических кислот можно получить конденсацией диацетатов дифенолов с двуосновными ароматическими кислотами или действием хлорангидридов двуосновных кислот на дифенолы [1, 2]. Позднее Коникс [3] описал термопластичные полиэфиры дифенолов и терефталевой и изофталевой кислот, полученные указанными в патентах методами. В работе Коршака и Виноградовой [4] были описаны полиэфиры, полученные из хлорангидридов терефталевой и изофталевой кислот и двухатомных фенолов. Коникс [5] с целью получения высокомолекулярных полиэфиров использовал метод конденсации диацетатов дифенолов и двуосновных кислот в расплаве в присутствии катализаторов реакции этерификации (в частности, бутилортотитаната, двуокиси титана, трехокиси сурьмы, окиси магния), а также метод поликонденсации в растворе хлорангидридов двуосновных кислот и дифенолятов дифенолов в среде хлорированных углеводородов. Только в последнем случае ему удалось получить бесцветный продукт. Коршак и Виноградова [6] описали ряд смешанных полиэфиров двухатомных фенолов. Основное внимание в указанных работах было направлено на получение полимеров с большим молекулярным весом для дальнейшей переработки их в волокна и пленки.



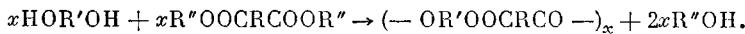
Вязкость продуктов реакции при конденсации 4,4'-диоксидифенилпропана:

1 — с фталевой кислотой; 2 — с изофталевой кислотой; 3 — с диметиловым эфиром терефталевой кислоты

В данной работе была изучена реакция прямой конденсации 4,4'-диоксидифенилпропана с фталевой и изофталевой кислотами по следующей схеме:



и 4,4'-диоксидифенилпропана и диметилового эфира терефталевой кислоты по схеме:



Опыты показали, что реакция конденсации с фталевой и изофталевой кислотами протекает при высоких температурах, около 250°. При этом получаются полимеры, температура плавления которых, определенная по термомеханическим кривым, равна для полимера из фталевой кислоты 105°, для полимера из изофталевой кислоты 260°. Терефталевая кислота при высокой температуре возгоняется, но не плавится, поэтому конденсацию

ее с 4,4'-диоксидифенилпропаном осуществить не удалось. Однако диметиловый эфир терефталевой кислоты в присутствии окиси свинца как катализатора реагировал с 4,4'-диоксидифенилпропаном при температуре $\sim 300^\circ$. Полученный полимер имел температуру плавления, определенную из термомеханической кривой, равную 280° .

Экспериментальные данные определения вязкости продуктов реакции в процессе конденсации приведены на рисунке. Из рисунка видно, что в начальной стадии конденсации наблюдается относительно медленное увеличение вязкости, а затем вязкость растет очень быстро.

Все полученные полимеры растворяются в трикрезоле, не растворяются в спирте, ацетоне, толуоле, хлорбензоле, амилалинине, фурфуроле, амилацетате. Полимеры из фталевой кислоты частично растворяются в пиридине и смеси амилацетата и ацетона (1 : 1); полимеры из 4,4'-диоксидифенилпропана и изофталевой кислоты и 4,4'-диоксидифенилпропана и диметилового эфира терефталевой кислоты не растворяются в этих растворителях. Свойства полимеров, полученных из равномолекулярных количеств 4,4'-диоксидифенилпропана и кислоты или эфира, приведены в таблице.

Полученные полимеры исследуются в качестве заливочных компаундов, а также компонентов для получения блок-сополимеров.

Экспериментальная часть

Для работы были взяты 4,4'-диоксидифенилпропан с т. пл. 154° , фталевая кислота химически чистая, изофталевая кислота с т. пл. $346-347^\circ$ и диметиловый эфир терефталевой кислоты с т. пл. 140° .

Конденсация 4,4'-диоксидифенилпропана с фталевой кислотой. 49,8 г фталевой кислоты и 68,4 г 4,4'-диоксидифенилпропана поместили в круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой, термометром и прямым холодильником, и нагревали, постепенно повышая температуру до 220° , в атмосфере азота. При этой температуре отобрали первую пробу и определили ее вязкость. Нагревание продолжали при $250-280^\circ$ в течение 47 час. Через каждые 6–8 час. отбирали пробы для определения относительной вязкости 10%-ного раствора в трикрезоле. Вязкость определяли в капиллярном вискозиметре Пинкевича с диаметром капилляра 0,8 мм при 20° . Конденсацию заканчивали, когда вязкость продуктов реакции увеличивалась настолько, что дальнейшее перемешивание становилось невозможным. Продукт конденсации представляет собой твердое, темное, рогоподобное вещество, которое в горячем состоянии легко вытягивается в нити. Удельная вязкость 0,5%-ного раствора в трикрезоле равна 0,149.

Конденсация 4,4'-диоксидифенилпропана с изофталевой кислотой. Аналогично проводили конденсацию 4,4'-диоксидифенилпропана и изофталевой кислоты. Синтез проводили при $240-250^\circ$ в течение 30 час. в атмосфере азота. Полученный полимер по виду аналогичен вышеописанному; удельная вязкость 0,5%-ного раствора в трикрезоле равна 0,124.

Конденсация 4,4'-диоксидифенилпропана и диметилового эфира терефталевой кислоты. 136,8 г 4,4'-диоксидифенилпропана и 116,4 г диметилового эфира терефталевой кислоты нагревали в атмосфере азота до 150° в приборе, описанном

Свойства полимеров 4,4'-диоксидифенилпропана и фталевых кислот

Кислота или эфир	Т. пл., $^\circ\text{C}$	Уд. вязкость 0,5 %-ного раствора в крезоле
Фталевая	105	0,149
Изофталевая	260	0,124
Диметиловый эфир терефталевой кислоты	280	0,101

выше. При этой температуре добавили 2 г окиси свинца. Вначале конденсацию вели при температуре не выше 170°, затем медленно поднимали до 230°; при этой температуре начал отгоняться метиловый спирт. В течение 30 час. при плавном повышении температуры до 290° выделилось 16 г метилового спирта (83 % от теоретического). Далее конденсацию продолжали при 300—350° еще в течение 44 час. Для определения вязкости продуктов реакции в ходе реакции отбирали пробы через каждые 6—8 час. Полученный полимер представляет собой темно-коричневый, твердый, рогоподобный продукт; удельная вязкость 0,5%-ного раствора в трикрезоле равна 0,101.

Термомеханические свойства полученных полимеров определяли на весах Каргина по описанному ранее методу [7].

Выводы

1. Изучена конденсация 4,4'-диоксидифенилпропана с фталевой и изофталевой кислотами и найдено, что они реагируют при высоких температурах, образуя полимеры.

2. Реакция между 4,4'-диоксидифенилпропаном и диметиловым эфиром терефталевой кислоты в присутствии окиси свинца как катализатора протекает с выделением метилового спирта и приводит к получению полимера.

3. Температура плавления полученных полимеров зависит от строения фталевых кислот.

Всесоюзный электротехнический институт

Поступила в редакцию
28 XII 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. I. D gewitt, J. Lincoln, Англ. пат. 621102, 1947.
2. E. Magat, E. Strachan, Англ. пат. 724758, 1952.
3. A. Conix, Ind. chim. belge, 22, 1457, 1957.
4. Б. Б. Коршак, С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 637.
5. A. Conix, Industr. and Engng Chem., 51, 147, 1959.
6. Б. Б. Коршак, С. В. Виноградова, Высокомолек. соед. 1, 834, 1959.
7. Б. А. Каргин, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, 23, 530, 1949.

POLYMERS ON THE BASIS OF 4,4'-DIHYDROXYDIPHENYLPROPANE AND PHTHALIC ACIDS

K. A. Andrianov, I. L. Parbuzina, N. N. Sokolov

Summary

The condensation of 4,4'-dihydroxydiphenylpropane with phthalic and with iso-phthalic acids, and with dimethyl terephthalate has been investigated. The melting point of the resulting polymers has been found to depend upon the phthalic acid structure.