

**СИНТЕЗ СМОЛ НА ОСНОВЕ 3- И 4-НИТРОФТАЛЕВЫХ КИСЛОТ
И МНОГОАТОМНЫХ СПИРТОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ
ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ИХ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ**

E. В. Кузнецов, А. П. Богданов, А. П. Гиль

Значение алкидных смол общеизвестно. Достаточно сказать, что из всех смол, применяемых в лакокрасочной промышленности, 50% приходится на долю алкидных смол.

Кинетика поликонденсации смол на основе фталевой кислоты, ее производных и многоатомных спиртов подробно исследована в работах Ка-розерса [1], Кинли [2], Генеля [3], Зейдлера и Школьмана [4—6], Коршака и Виноградовой [7, 8] и др.

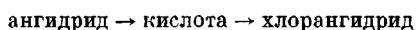
Смолы на основе нитрофталевых кислот и многоатомных спиртов почти не исследованы. Известно всего лишь две работы. Это сообщение Бринтингера, Лохнера и Нольске [9] о синтезе смол из 3-нитрофталевой кислоты и многоатомных спиртов методом прямой этерификации и опубликованная в 1955 г. статья Урбанского и Фиценеса [10] о скорости этерификации 3- и 4-нитрофталевых кислот этиленгликолем.

Мы провели конденсацию нитрофталевых кислот, их ангидридов и хлорангидридов с рядом многоатомных спиртов. Было установлено влияние положения нитрогруппы на получение и свойства полизэфиров. Так, оказалось, что при равных условиях поликонденсации (соотношение исходных веществ, температура и продолжительность реакции, вакуум, скорость пропускания азота и др.) 4-нитрофталевая кислота, ее ангидрид и хлорангидрид легче вступают в реакцию поликонденсации. Молекулярные веса смол на основе 4-нитрофталевой кислоты, ее ангидрида и хлорангидрида в 2—3 раза превышают молекулярные веса таких же смол, полученных из 3-нитрофталевой кислоты.

Экспериментально подтверждено, что при одинаковых условиях поликонденсации молекулярные веса смол одного класса в зависимости от природы кислотной компоненты увеличиваются в последовательности:

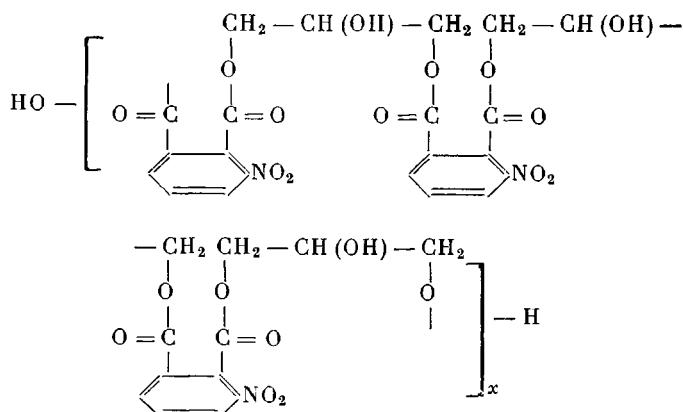


Для кислотных чисел была обнаружена иная закономерность. Их уменьшение наблюдается в ряду:



Наивысшие кислотные числа у смол, полученных из ангидридов, объясняются трудностью раскрытия цикла у ангидридов, вследствие чего в смолах всегда будет содержаться свободный ангидрид [11].

Все смолы, полученные в условиях наших опытов, имеют линейную структуру. В общем виде цепочка полимера, например, для смолы на основе 3-нитрофталевой кислоты и глицерина, имеет вид:



Смолы получали реакцией поликонденсации в расплаве в две стадии: а) нагревание смеси исходных продуктов в токе инертного газа (азота) при атмосферном давлении; б) выдержка реакционной массы в вакууме для удаления низкомолекулярных продуктов реакции. Конденсацию нитрофталевых кислот, их ангидридов и хлорангидридов с пентаэритритом и ксилитом, учитывая большую реакционную способность последних, проводили в одну стадию, без выдержки в вакууме.

У полученных смол были определены температуры плавления, кислотные числа по Гарднеру, удельные вязкости 2%-ных растворов в бинарной смеси ацетона и этиленгликоля (1 : 1). Для элементарного анализа часть смол очищали осаждением.

Все полученные смолы представляют твердые, прозрачные продукты, хорошо растворимые в ацетоне, этаноле; в эфире, CCl_4 и бензole они не растворяются. При кипячении с водой смолы частично гидролизуются.

Алкидные смолы на основе нитрофталевых кислот и многоатомных спиртов могут найти применение в лакокрасочной промышленности для морозостойких и атмосферостойких покрытий, в качестве морозостойких пластификаторов поливинилхлорида и нитроцеллюлозы, могут быть использованы при отверждении пиротехнических составов.

Свойства полученных смол приведены в табл. 1 и 2.

Экспериментальная часть

Смола из 3-нитрофталевой кислоты и этиленгликоля. В конденсационную колбу, снабженную прямым холодильником, термометром, капилляром, который служит и для ввода азота, поместили 10,0 г 3-нитрофталевой кислоты и 3,2 г этиленгликоля (избыток 10%). В течение 20 мин. смесь исходных компонентов была нагрета до 150° и при этой температуре и атмосферном давлении выдержана в течение 1 часа. Скорость пропускания азота контролировали реометром. После выдержки в конденсационной колбе был создан вакуум (10 мм) и при 150° в вакууме из зоны реакции в течение 1 часа отгоняли низкомолекулярные продукты реакции и избыточный этиленгликоль. Смола в горячем состоянии была выпита на стеклянную пластинку; при охлаждении она затвердела в прозрачную массу желтого цвета. Температура плавления смолы 80°, кислотное число по Гарднеру 72,0, удельная вязкость 2%-ного раствора 0,0396.

Найдено %: С 50,26; 50,28; Н 2,78; 2,80.
 $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_6\text{N}$. Вычислено %: С 50,63; Н 2,95.

Смолу для анализа очищали растворением в метаноле и осаждением водой.

Таблица 1

Смолы на основе 3-нитрофталевой кислоты, ее ангидрида, хлорангидрида и многоатомных спиртов

№ по пор.	Смола получена из	Температура плавления, °C	Кислотное число по Гарднеру	Удельная вязкость 2%-ных растворов	Внешний вид
1	3-нитрофталевой кислоты и этиленгликоля	80	72,0	0,0396	Твердая, прозрачная, светло-желтая
2	3-нитрофталевого ангидрида и этиленгликоля	83	87,2	0,0453	То же
3	хлорангидрида 3-нитрофталевой кислоты и этиленгликоля	91	51,5	0,0714	Твердая, прозрачная, желтая
4	3-нитрофталевой кислоты и диэтиленгликоля	63	59,8	0,0275	Светлая, прозрачная, твердая
5	3-нитрофталевого ангидрида и диэтиленгликоля	69	78,5	0,0381	Прозрачная, твердая, светло-коричневая
6	хлорангидрида 3-нитрофталевой кислоты и диэтиленгликоля	73	48,3	0,0488	Прозрачная, твердая, коричневая
7	3-нитрофталевой кислоты и триэтиленгликоля	48	46,7	0,0244	Прозрачная, темно-желтая, воскоподобная
8	3-нитрофталевого ангидрида и триэтиленгликоля	53	57,3	0,0335	Твердая, светло-желтая; прозрачная
9	хлорангидрида 3-нитрофталевой кислоты и триэтиленгликоля	57	20,0	0,0457	Коричневая, твердая
10	3-нитрофталевой кислоты и глицерина	81	116,7	0,0244	Прозрачная, хрупкая, желтая
11	3-нитрофталевого ангидрида и глицерина	101	133,1	0,0366	Хрупкая, прозрачная, светло-желтая
12	хлорангидрида 3-нитрофталевой кислоты и глицерина	116	114,5	0,0467	Прозрачная, хрупкая, темно-желтая
13	3-нитрофталевой кислоты и пентаэритрита	124	114,2	0,0302	Твердая, прозрачная, темно-желтая
14	3-нитрофталевого ангидрида и пентаэритрита	131	171,2	0,0518	Прозрачная, твердая, темно-желтая
15	хлорангидрида 3-нитрофталевой кислоты и пентаэритрита	147	95,0	0,0610	Твердая, прозрачная, темно-желтая
16	3-нитрофталевой кислоты и ксилита	81	157,1	0,0153	Твердая, прозрачная, светло-коричневая
17	3-нитрофталевого ангидрида и ксилита	90	161,0	0,0433	То же
18	хлорангидрида 3-нитрофталевой кислоты и ксилита	102	128,4	0,0670	Твердая, темно-коричневая, прозрачная

Методика получения смол на основе 3- и 4-нитрофталевых кислот, их ангидридов и хлорангидридов и гликолов (этиленгликоля, диэтиленгликоля, триэтиленгликоля) аналогична вышеописанной.

Условия поликонденсации при синтезе этих смол сведены в табл. 3.

Смолы на основе нитрофталевых кислот и глицерина. В конденсационную колбу загружали исходные компоненты в соотношении кислотная компонента : глицерин 3 : 2 (при 10%

Таблица 2

Смолы на основе 4-нитрофталевой кислоты, ее ангидрида, хлорангидрида и многоатомных спиртов

№ по пор. таб.	Смола получена из	Темпера- тура плавле- ния, °C	Кислотное число по Гарднеру	Удельная вязкость 2%-ных растворов	Внешний вид
1	4-нитрофталевой кислоты и этиленгликоля	71	54,1	0,1000	Твердая прозрачная, темно-желтая
2	4-нитрофталевого ангидрида и этиленгликоля	76	79,5	0,1193	Твердая, прозрачная, светло-желтая
3	хлорангидрида 4-нитрофталевой кислоты и этиленгликоля	86	27,0	0,1262	Твердая, прозрачная, темно-желтая
4	4-нитрофталевой кислоты и диэтиленгликоля	54	48,2	0,0597	Твердая, прозрачная, светло-коричневая
5	4-нитрофталевого ангидрида и диэтиленгликоля	68	62,3	0,0667	Прозрачная, твердая, светло-желтая
6	хлорангидрида 4-нитрофталевой кислоты и диэтиленгликоля	71	25,6	0,0823	Твердая, прозрачная, светло-коричневая
7	4-нитрофталевой кислоты и триэтиленгликоля	29	34,2	0,0319	Прозрачная, воскоподобная, светло-желтая
8	4-нитрофталевого ангидрида и триэтиленгликоля	47	43,3	0,0438	Светло-коричневая, прозрачная, твердая
9	хлорангидрида 4-нитрофталевой кислоты и триэтиленгликоля	55	16,4	0,0567	Темно-желтая, твердая
10	4-нитрофталевой кислоты и глицерина	86	84,0	0,0867	Хрупкая, прозрачная, желтая
11	4-нитрофталевого ангидрида и глицерина	91	130,9	0,0978	Хрупкая, прозрачная, светло-желтая
12	хлорангидрида 4-нитрофталевой кислоты и глицерина	95	79,5	0,1072	Прозрачная, хрупкая, темно-желтая
13	4-нитрофталевой кислоты и пентаэритрита	98	97,9	0,1078	Прозрачная, хрупкая, светло-коричневая
14	4-нитрофталевого ангидрида и пентаэритрита	111	165,2	0,1165	Твердая, прозрачная, светло-коричневая
15	хлорангидрида 4-нитрофталевой кислоты и пентаэритрита	123	94,3	0,1200	Светло-желтая, прозрачная, твердая
16	4-нитрофталевой кислоты и ксилита	68	120,0	0,0977	Твердая, прозрачная, светло-коричневая
17	4-нитрофталевого ангидрида и ксилита	71	141,5	0,1056	Твердая, прозрачная, темно-желтая
18	хлорангидрида 4-нитрофталевой кислоты и ксилита	76	105,0	0,1143	Твердая, прозрачная, светло-коричневая

ном избытке глицерина). Смесь исходных веществ была нагрета в течение 20 мин. в токе азота до 150°. Во всех случаях полное растворение компонентов наблюдалось до 150°.

В системе был создан вакуум в 10 м.м. и в течение 10 мин. температура реакционной массы была доведена до 175°, после чего смола в горячем состоянии была вылита на стеклянную пластинку и затвердевала при охлаждении на воздухе.

Таблица 3

Условия получения смол

Исходный гликоль	Соотношение, кислотная компонента: гликоль	Время подъема температуры, мин.	Температура выдержки, °C	Время выдержки, мин.	Вакуум, мм	Температура вакуумирования, °C	Время вакуумирования, мин.
Этиленгликоль	1 : 1,1	20	150	60	10	150	60
Диэтиленгликоль	1 : 1,1	20	160	60	10	160	30
Триэтиленгликоль	1 : 1,1	20	160	120	10	160	60

Смолы на основе 3- и 4-нитрофталевых кислот, их ангидридов и хлорангидридов и пентазирита и ксилита. В конденсационную колбу загружали исходные компоненты в соотношении кислотная компонента: многоатомный спирт 2 : 1. В течение 20 мин. смесь компонентов нагревали до 180° (в случае пентазирита) или 190° (в случае ксилита). Во избежание перехода смол в неплавкое, нерастворимое состояние вакуум не применяли. Сиропообразную массу в горячем состоянии выливали на стеклянную пластинку. Затвердевание смол наступило очень быстро.

Выходы

1. Установлено, что при одинаковых условиях поликонденсации 4-нитрофталевая кислота, ее ангидрид и хлорангидрид легче вступают в реакцию конденсации, чем 3-нитрофталевая кислота, ее ангидрид и хлорангидрид. Смолы на основе 4-нитрофталевой кислоты, ее ангидрида и хлорангидрида и многоатомных спиртов имеют больший молекулярный вес, чем соответствующие смолы ряда 3-нитрофталевой кислоты.

2. Установлено, что при равных условиях конденсации в зависимости от природы кислотной компоненты молекулярные веса смол увеличиваются в последовательности:



Кислотные числа тех же смол убывают в ряду:



3. Синтезировано 12 алкидных смол на основе нитрофталевых кислот и многоатомных спиртов, из них 8 смол получены и описаны впервые.

Казанский
химико-технологический
институт

Поступила в редакцию
1 II 1960

ЛИТЕРАТУРА

- W. H. Carothers, I. A. Arguin, J. Amer. Chem. Soc., 51, 2560, 1929.
- R. H. Kienly, A. G. Hövey, J. Amer. Chem. Soc., 51, 509, 1929.
- H. Hönel, Kunststoffe, 21, 76, 1931.
- И. И. Зейдлер, Е. Е. Школьман, Ж. прикл. химии, 23, 81, 1950.
- И. И. Зейдлер, Е. Е. Школьман, Ж. прикл. химии, 26, 736, 1953.
- Е. Е. Школьман, И. И. Зейдлер, Ж. прикл. химии, 26, 1205, 1953.
- В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1953, 537.
- В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. М. Беляков, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 730.

9. H. Brintzinger, K. H. Lochner, H. Nolske, Farben, Lacke, Anstrichstoffe, 3, 249, 1949.
10. T. Urbanski, M. Ficenes, Roszn. Chem., 29, 410, 1955.
11. E. E. Школьман, Ж. прикл. химии, 25, 70, 1952.

THE SYNTHESIS OF RESINS ON THE BASIS OF 3-AND 4-NITROPHthalic ACIDS AND POLYATOMIC ALCOHOLS AND INVESTIGATION OF SOME

CORRELATIONS IN THEIR POLYCONDENSATION
E. V. Кузнецов, A. P. Богданов, A. P. Гиль

S u m m a r y

It has been found that under the same conditions 4-nitrophthalic acid, its anhydride and chloride engage more easily in polycondensation reactions than the corresponding 3-nitrophthalic compounds. The resins of the 4-compounds with polyatomic alcohols possess higher molecular weights than the corresponding 3-compounds.

Under equal conditions of condensation, depending upon the nature of the acid component the molecular weights of the resins have been found to increase in the order: acid → anhydride → acid chloride; the acid numbers of the resins diminish in the order: anhydride → acid → acid chloride.

Twelve alkyd resins have been synthesized on the basis of the nitrophthalic acids and polyatomic alcohols, 8 resins being obtained for the first time.