

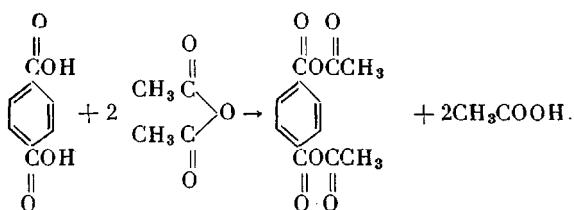
**ПОЛИАНГИДРИДЫ ИЗ ФТАЛЕВЫХ И СМЕШАННЫХ
ФТАЛЕВО-АДИПИНОВЫХ КИСЛОТ**

***К. А. Андрианов, Г. П. Бочарева, А. Г. Прелкова,
Н. Н. Соколов***

Полиангидриды изофтальевой и терефталевой кислот были получены Бэчером и Слейдом [1]. Позднее Хилл синтезировал и исследовал свойства полиангидридов адипиновой [2], себациновой [3], пимелиновой [4], пробковой и других кислот. Коникс [5] описал полиангидриды ароматических кислот общей формулы $\text{COOH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$, где $\text{R} = (\text{CH}_2)_n$ или $\text{O} - (\text{CH}_2)_n - \text{O}$; COOH — группа в мета- или пара-положении. Полиангидриды ароматических кислот имеют высокую температуру плавления и относительно устойчивы к действию влаги.

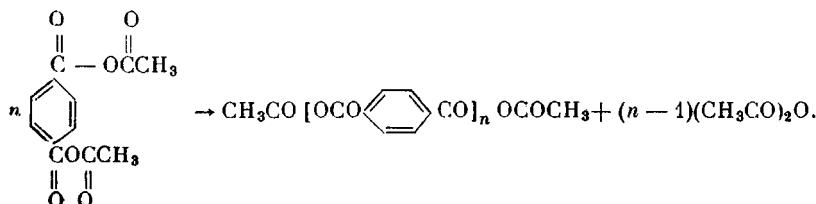
В данной работе была изучена реакция термической конденсации смешанных ангидридов ароматических кислот и совместная конденсация смешанных ангидридов ароматических и алифатических кислот. Исследованы свойства полученных ангидридов.

Синтез полиангидридов изофтальевой и терефталевой кислот осуществляли в две стадии. Вначале из указанных кислот и уксусного ангидрида были синтезированы смешанные ангидриды по реакции



Эту реакцию проводили в большом избытке уксусного ангидрида с таким расчетом, чтобы обеспечить полноту реакции.

Для получения полиангидридов ароматических кислот смешанный ангидрид подтверждали термической конденсации при 200°. Вначале конденсация протекала при нормальном давлении; при 135—140° отгонялся уксусный ангидрид. Затем, для полноты реакции и более полного удаления образующегося уксусного ангидрида продукт дополнительно прогревали при 180—200° в вакууме (5—7 мм). В этих условиях реакцию заканчивали после того, как прекращалось выделение уксусного ангидрида:



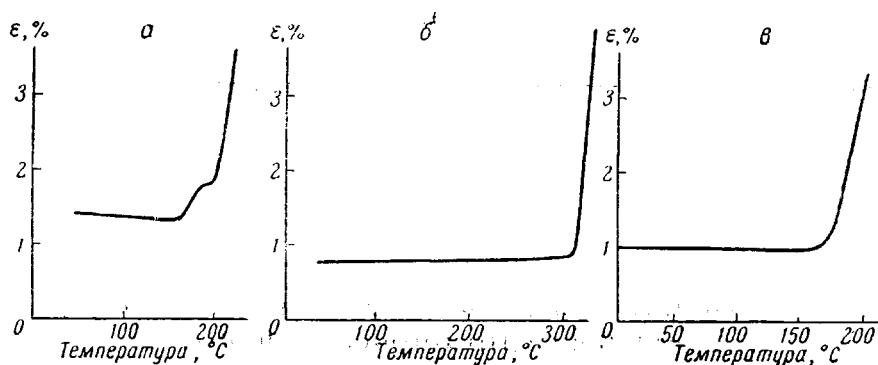


Рис. 1. Термомеханическая кривая: *α* — полиангирида изофталевой кислоты; *β* — полиангирида терефталевой кислоты; *γ* — смешанного полиангирида терефталевой и адипиновой кислот

Были получены полиангириды, которые не растворялись в органических растворителях. Они имели кристаллическое строение и температуру плавления в капилляре: полиангириды изофталевой кислоты 290—300°, полиангириды терефталевой кислоты 380—400°. Температуры течения, определенные из термомеханических свойств полученных полимеров, были соответственно равны 184 и 308°.

Реакции конденсации равномолярных количеств смешанных ангидридов терефталевой и адипиновой кислот, а также смешанных ангидридов изофталевой и адипиновой кислот в указанных выше условиях приводят к получению полиангиридов, которые резко отличают-

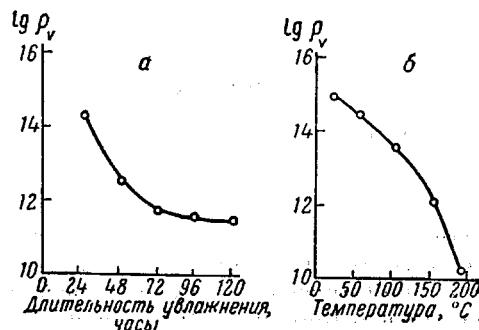


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость удельного объемного сопротивления полиангирида изофталевой кислоты: *а* — от увлажнения; *б* — от температуры

Рис. 3. Зависимость диэлектрических потерь полиангирида изофталевой кислоты: *а* — от температуры; *б* — от действия влаги

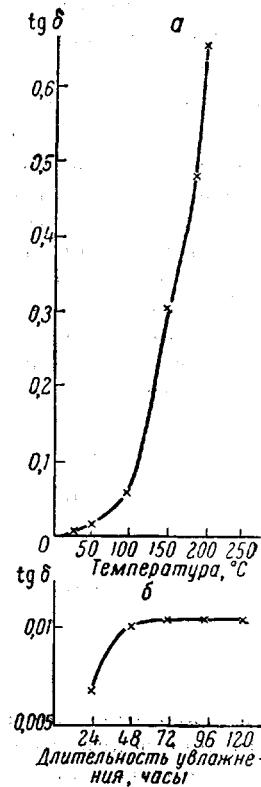


Рис. 3

ся от полиангиридов ароматических кислот. Полиангирид, полученный из смешанных ангидридов терефталевой и адипиновой кислот, имел температуру плавления в капилляре 250°, что значительно ниже температуры плавления полиангирида из терефталевой кислоты. Температура течения, определенная из термомеханических свойств полученного полимера, составляла ~160° вместо 308° для полиангирида терефталевой кислоты.

Температура плавления полиангидрида из изофталевой и адипиновой кислот в капилляре не превышала 170°, а температура течения, определенная из термомеханических свойств, была равна 90°. Термомеханические кривые полученных полиангидридов приведены на рис. 1, а, б и в. Из рисунка видно, что все полиангидриды имеют резкий переход из твердого состояния в текущее, причем не наблюдается области температур, соответствующей эластическому состоянию, что указывает на высокую кристалличность полученных полимеров.

Из полиангидрида изофталевой кислоты были изготовлены методом прессования диски и исследованы электрические свойства. Было определено удельное объемное сопротивление как в исходном состоянии, так и в зависимости от температуры, а также после действия влаги (относительная влажность 95±3%). Экспериментальные данные приведены на рис. 2, а и б. Полученный полиангидрид обладает относительно высоким объемным сопротивлением, которое в исходном состоянии соответствует $9 \cdot 10^{14}$ ом·см и снижается до $1,2 \cdot 10^{10}$ ом·см при 200°. После действия влаги в течение 120 час. сопротивление остается равным $3,7 \cdot 10^{11}$ ом·см.

Изменение тангенса угла диэлектрических потерь у полиангидрида изофталевой кислоты при технической частоте 50 гц и частоте 10^6 гц дано в таблице.

Зависимость диэлектрических потерь от температуры показана на рис. 3, а, а изменение диэлектрических потерь после действия влаги — на рис. 3, б. Из рисунка видно, что диэлектрические потери резко возрастают с повышением температуры; действие влаги на диэлектрические потери оказывается значительно меньше.

Экспериментальная часть

Получение полиангидрида изофталевой кислоты. К 25 г изофталевой кислоты, помещенной в трехгорлую колбу, добавили 150 мл свежеперегнанного уксусного ангидрида. Смесь нагрели при перемешивании в течение 34—40 мин. до растворения изофталевой кислоты в уксусном ангидриде. Затем смесь нагрели до 200°; при этом отгонялась смесь уксусного ангидрида и уксусной кислоты. После прекращения отгонки продукт вакуумировали при 5—7 мм и температуре до 200° до тех пор, пока не перестал выделяться уксусный ангидрид; выход полиангидрида изофталевой кислоты количественный.

Найдено %: С 64,06; Н 2,94.
Вычислено %: С 64,86; Н 2,70.

Полиангидрид изофталевой кислоты не растворяется в органических растворителях, растворяется при нагревании в 38%-ном едком кали, хорошо прессуется.

Получение полиангидрида терефталевой кислоты. Методика получения та же, что и полиангидрида изофталевой кислоты, но на 1 г терефталевой кислоты взяли 90 мл свежеперегнанного уксусного ангидрида; выход количественный. Полимер светло-коричневого цвета, не растворяется в органических растворителях

Найдено %: С 64,21; Н 2,96.
Вычислено %: С 64,86; Н 2,70.

Тангенс угла диэлектрических потерь
полиангидрида изофталевой кислоты
при 20°

Толщина образца, мм	Тангенс угла диэлектрических потерь	
	при 10 ⁶ гц	при 50 гц
2,74	0,0048	0,0041
2,71	0,0048	0,0048
2,24	0,0047	0,0041
2,36	0,0046	0,0031
2,17	0,0046	0,0031
Среднее	2,44	0,0047
		0,0038

Получение смешанного полиангидрида адипиновой и изофталевой кислот (1 : 1). 0,1 моля адипиновой кислоты, 0,1 моля изофталевой кислоты и 150 мл уксусного ангидрида загрузили в реакционную колбу и нагрели при перемешивании до 200°. После нагревания в течение 30—40 мин. продукт реакции стал гомогенным. Продолжали нагревание до прекращения отгона уксусного ангидрида, а затем вакуумировали для дополнительного выделения уксусного ангидрида. Полученный полимер темно-коричневого цвета при нагревании до 40° размягчается и легко вытягивается в нити.

Найдено %: С 60,32; Н 4,35.
Вычислено %: С 60,86; Н 4,24.

Продукт хорошо растворяется при нагревании в ацетоне, бензиловом спирте, крезоле.

Получение смешанного полиангидрида терефталевой и адипиновой кислот (1 : 1). Методика получения та же, что и для предыдущего полимера, но брали на 1 г терефталевой кислоты 90 мл уксусного ангидрида.

Полученный смешанный полиангидрид черного цвета, хорошо истирается в порошок, хорошо прессуется.

Найдено %: С 61,90; Н 4,79.
Вычислено %: С 60,86; Н 4,24.

Выводы

1. Получены полиангидрид терефталевой кислоты и полиангидрид изофталевой кислоты и изучены их термомеханические и диэлектрические свойства.
2. Впервые получены смешанные полиангидриды терефталевой и адипиновой, изофталевой и адипиновой кислот и изучены их химические и термомеханические свойства.

Всесоюзный электротехнический
институт им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
6 II 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. I. E. Bucher, C. Slade, J. Amer. Chem. Soc., 31, 1319, 1909.
2. I. W. Hill, J. Amer. Chem. Soc., 52, 4110, 1930.
3. I. W. Hill, W. H. Carothers, J. Amer. Chem. Soc., 54, 1569, 1932.
4. J. W. Hill, W. H. Carothers, J. Amer. Chem. Soc., 55, 5023, 1933.
5. A. Conix, J. Polymer Sci., 29, 343, 1958.

POLYANHYDRIDES FROM PHTHALIC AND MIXED PHTHALIC AND ADIPIC ACIDS

K. A. Andrianov, G. P. Bochkareva, A. G. Prelkova, N. N. Sokolov

S u m m a r y

The polyanhydrides of terephthalic and of isophthalic acids have been synthesized, and their thermomechanical and dielectric properties have been investigated. The mixed polyanhydrides of terephthalic and adipic and of isophthalic and adipic acids have been prepared for the first time. A study has been made of their chemical and thermomechanical properties.