

О ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИЭФИРАХ

XXXIV. ПОЛИЭФИРЫ АРОМАТИЧЕСКИХ ДИОКСИСОЕДИНЕНИЙ
С КОНДЕНСИРОВАННЫМИ ЯДРАМИ*B. B. Коршак, C. B. Виноградова, M. A. Искендеров*

В последнее время среди гетероцепных сложных полиэфиров все больший и больший интерес начинают приобретать полиарилаты — полиэфиры двухатомных фенолов. Полиарилаты на основе угольной кислоты и, особенно, ароматических дикарбоновых кислот обладают комплексом цепных свойств таких, например, как высокая температура размягчения, хорошие диэлектрические показатели, высокая стойкость к действию химических агентов, хорошая механическая прочность пленок и т. д. [1—7].

В литературе почти отсутствуют данные о полиарилатах на основе ароматических диоксисоединений с конденсированными бензольными ядрами (изомерных диоксинафталинов, диоксиантраценов, диоксифенантренов), хотя есть все основания полагать, что среди них могут быть найдены полимеры с ценными свойствами.

Полиарилаты из вышеназванных диолов и хлорангидридов дикарбоновых кислот, по-видимому, могут быть получены как равновесной поликонденсацией, так и поликонденсацией на границе раздела фаз. В настоящее время в литературе не имеется сведений о получении полиарилатов на основе ароматических диоксисоединений, содержащих в молекуле конденсированные ароматические звенья, методом межфазной поликонденсации.

В связи с тем, что метод межфазной поликонденсации имеет ряд преимуществ перед равновесной поликонденсацией (большая скорость реакции, проведение реакции на воздухе при комнатной температуре), мы поставили перед собой задачу осуществить синтез полиарилатов на основе изомерных диолов ряда нафталина, антрацена и фенантрена методом межфазной поликонденсации. Данная работа ставила своей целью изучение влияния на выход и молекулярный вес полиарилатов 1,6-диоксида нафталина и дикарбоновых кислот (адипиновой, себациновой и изофталевой) таких факторов, как скорость прибавления растворов исходных веществ, концентрация растворов исходных веществ, температура реакции, соотношение исходных веществ.

Экспериментальная часть

И с х о д н ы е п р о д у к т ы. 1,6-Диоксида нафталин был синтезирован из натриевой соли нафталин-1,6-дисульфокислоты сплавлением соли с едким кали. Нафталин-1,6-дисульфокислота была получена сульфированием нафталина 98%-ной серной кислотой [8]. Нафталин-1,6-дисульфокислота после переведения ее в натриевую соль была сплавлена с четырьмя частями едкого кали при 260—270°[9]. При разложении сплава концентрированной соляной кислотой был получен 1,6-диоксида нафталин, который после перекристаллизации из горячей воды имел т. пл. 135—136°. По литературным данным 1,6-диоксида нафталин плавится при 134—135° [10]; 137—138° [11]. Выход 1,6-диоксида нафталина составлял ~ 10% (из расчета на исходный нафталин).

Хлорангидриды дикарбоновых кислот (адипиновой, себациновой, изофталевой и терефталевой) были получены в случае алифатических кислот из кислоты и хлористого тионила, в случае ароматических кислот — из кислоты и пятихлористого

фосфора с выходом 85—95%. Все хлорангидриды были очищены перегонкой в вакууме. Температуры кипения хлорангидридов адициновой и себациновой кислот составляли 106°/6 мм рт. ст. и 135°/3 мм рт. ст., соответственно. Хлорангидриды изо-фталевой и терефталевой кислот после перекристаллизации из петролейного эфира имели т. пл. 42° и 81—82°, соответственно.

Синтез полиэфиров. В широкую конденсационную пробирку, снабженную быстродействующей механической мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещали 100 мл 0,1 н. водного щелочного раствора 1,6-диоксинафталина и при интенсивном перемешивании из капельной воронки в течение 10—14 мин. приливали 100 мл 0,1 н. раствора хлорангидрида соответствующей кислоты в *n*-гексане. Перемешивание реакционной смеси, после окончания прилиивания, продолжали еще 15—20 мин. и затем добавляли к ней метанол. Выпавший полимер отфильтровывали, промывали последовательно теплой водой, метанолом, петролейным эфиром и высушивали при 60—70° в течение 6—8 час. в вакууме.

Таблица 1

Влияние скорости прибавления раствора хлорангидрида кислоты на выход и приведенную вязкость полиэфира 1,6-диоксинафталина¹

Хлор-ангидрид кислоты	Продолжительность приливания, мин.	Выход полиэфира, %	Приведенная вязкость полиэфира в трикремозоле	Хлор-ангидрид кислоты	Продолжительность приливания, мин.	Выход полиэфира, %	Приведенная вязкость полиэфира в трикремозоле
Адициновой	Сразу	34	0,14	Изофталевой	Сразу	82	0,22
	5	24	0,08		5	68	0,14
	8	31	0,12		8	78	0,20
	11	35	0,16		11	84	0,22
	14	31	0,12		14	82	0,21
	20	28	0,10		20	76	0,20
Себациновой	Сразу	36	0,16	Терефталевой	Сразу	98	
	5	27	0,10		5	70	
	8	31	0,14		8	89	
	11	35	0,16		11	100	
	14	37	0,18		14	98	
	20	34	0,16		20	85	

¹ Все опыты были проведены при комнатной температуре при соотношении хлорангидрид кислоты: 1,6-диоксинафталин : едкий натр 1:1:2,2 (в случае хлорангидридов алифатических кислот) и 1:1:2,1 (в случае хлорангидридов ароматических кислот).

[Обсуждение результатов]

Полученные результаты о влиянии на молекулярный вес и выход полимеров таких факторов, как скорость приливания реагирующих веществ, концентрация растворов, соотношение исходных веществ, температура реакции, представлены в табл. 1 и 2 и на рис. 1—4.

В табл. 1 приведены данные о зависимости приведенной вязкости и выхода полиэфира от скорости прибавления к водному щелочному раствору 1,6-диоксинафталина раствора хлорангидрида дикарбоновой кислоты. Из них видно, что при прочих одинаковых условиях проведения опыта наилучшие результаты получаются при продолжительности прибавления раствора хлорангидрида кислоты к раствору диола в течение 11—14 мин.

Приведенная вязкость и выход полимера зависят и от концентрации растворов исходных веществ (см. табл. 2). Как видно из данных табл. 2, наибольший выход полимера и наибольшая приведенная вязкость получаются, когда концентрация растворов исходных веществ (при равных концентрациях) составляет 0,10 н.

Нами было также исследовано влияние на выход и приведенную вязкость полиирилатов 1,6-диоксинафталина с адициновой, себациновой и изофталевой кислотами температуры реакции. Из данных, приведенных на рис. 1 и 2, можно заключить, что лучшие результаты получаются при проведении межфазной поликонденсации при 20°. Проведение реакции

как при более низкой температуре (-5 — -15°), так и при более высокой температуре (25 — 40°) значительно уменьшает выход и приведенную вязкость полиарилатов. Так, при повышении температуры реакции с 20 до 40° выходы полиарилатов уменьшаются в случае полиарилата адипиновой кислоты приблизительно в 2 раза, в случае полиарилата изофталевой кислоты — в 3,5 раза. При температуре реакции -5° выхода полиарилатов адипиновой и себациновой кислот составляют всего лишь 8 и 12% , соответственно.

Таблица 2

Влияние концентрации растворов реагирующих веществ на выход и приведенную вязкость полиэфира 1,6-диоксинафталина

Хлорангидрид кислоты	Концентрация растворов реагирующих исходных веществ, н.	Выход полиэфира, %	Приведенная вязкость полиэфира в трикрезоле	Хлорангидрид кислоты	Концентрация растворов реагирующих исходных веществ, н.	Выход полиэфира, %	Приведенная вязкость полиэфира в трикрезоле
				Адипиновой	Изофтальевой	Адипиновой	Изофтальевой
Адипиновой	0,500	24	0,06	Изофтальевой	0,500	77	0,18
	0,250	28	0,10		0,250	80	0,20
	0,125	31	0,13		0,125	83	0,21
	0,100	35	0,16		0,100	84	0,22
	0,063	34	0,14		0,063	82	0,21
	0,032	29	0,11		0,032	78	0,18
	0,016	24	0,06		0,016	66	0,15
Себациновой	0,500	26	0,11				
	0,250	29	0,13				
	0,125	32	0,15				
	0,100	37	0,18				
	0,063	34	0,16				
	0,032	30	0,13				
	0,016	20	0,11				

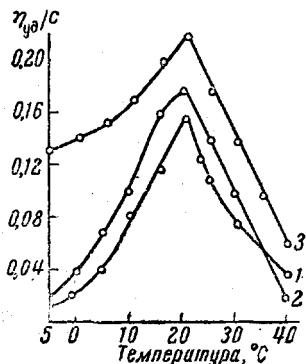


Рис. 1

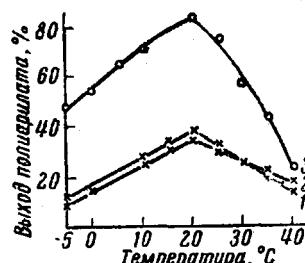


Рис. 2

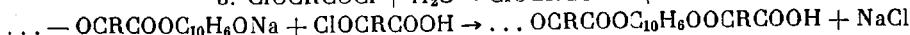
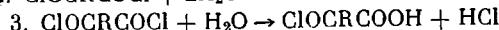
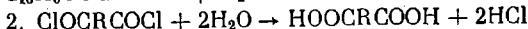
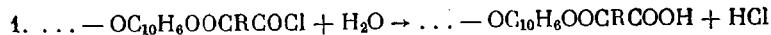
Рис. 1. Изменение приведенной вязкости полиарилатов 1,6-диоксинафталина в трикрезоле в зависимости от температуры реакции
Полиарилаты кислот: 1 — адипиновой; 2 — себациновой; 3 — изофталевой

Рис. 2. Изменение выхода полиарилатов 1,6-диоксинафталина от температуры реакции

Полиарилаты кислот: 1 — адипиновой; 2 — себациновой; 3 — изофталевой

Как уже было отмечено ранее [12], при проведении полиэтерификации на границе раздела фаз, когда одна из фаз водная, возможно протекание нескольких типов конкурирующих реакций. Одни из них приводят к синтезу полиэфира, другие, наоборот, препятствуют его образованию. Основной реакцией, уменьшающей выход и молекулярный вес полимера, в межфазной поликонденсации является обрыв цепи за счет гидролиза хлор-

ангидридных групп растущей полимерной цепи и исходного хлорангидрида дикарбоновой кислоты [13,14]. Первая реакция приводит к уменьшению молекулярного веса полиарилатов, вторая — к уменьшению его выхода, если гидролизуются две хлорангидридные группы исходного хлорангидрида, и к обрыву цепи, если гидролизуется одна группа:



Уменьшение приведенной вязкости и выхода полиарилатов 1,6-диоксинафталина с увеличением температуры реакции с 20 до 40° несомненно связано с возрастанием скорости этих реакций в процессе поликонденсации при повышенной температуре. Уменьшение выхода и низкие приведенные вязкости полиарилатов, получаемых при проведении межфазной поликонденсации при низких температурах, по-видимому, обусловлены значительным уменьшением скорости основного синтетического процесса, приводящего к образованию полимера.

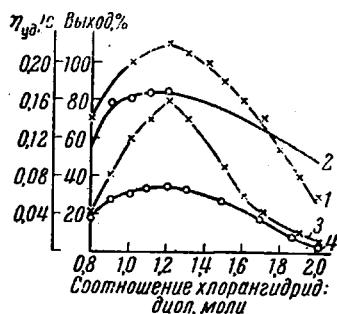


Рис. 3

Рис. 3. Изменение приведенной вязкости и выхода полиарилатов 1,6-диоксинафталина с адициновой и изофталевой кислотами в зависимости от соотношения исходных веществ

Полиарилат изофталевой кислоты: 1 — приведенная вязкость; 2 — выход. Полиарилат адициновой кислоты: 3 — приведенная вязкость; 4 — выход.

Рис. 4. Изменение приведенной вязкости и выхода полиарилатов 1,6-диоксинафталина в зависимости от количества едкого натра

Полиарилат изофталевой кислоты: 1 — приведенная вязкость; 2 — выход. Полиарилат адициновой кислоты: 3 — приведенная вязкость; 4 — выход.

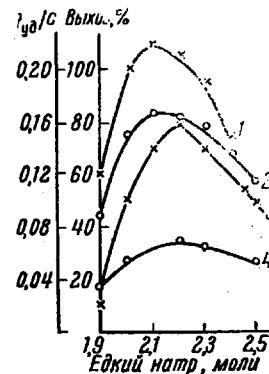


Рис. 4

Сопоставление изменения выхода и приведенной вязкости полиарилатов 1,6-диоксинафталина с различными дикарбоновыми кислотами (см. рис. 1) показывает, что выход и приведенная вязкость увеличиваются в ряду полиарилатов кислот следующим образом: изофталевая > себациновая > адициновая. Такой характер изменения выхода и приведенной вязкости полиарилата в зависимости от химической природы дикарбоновой кислоты может быть объяснен различной гидролизуемостью хлорангидридов кислот. Действительно, если при 25° в течение 30 мин. хлорангидрид адициновой кислоты гидролизуется на 93,7%, то в тех же условиях хлорангидрид изофталевой кислоты гидролизуется всего лишь на 0,81% [13, 14]. Следовательно, при синтезе полиарилатов 1,6-диоксинафталина на основе хлорангидридов ароматических и алифатических дикарбоновых кислот в случае последних большую роль в поликонденсационном процессе должны играть реакции гидролиза, препятствующие образованию полимерных цепей.

В опубликованных ранее сообщениях [15, 16] на примере изучения межфазной поликонденсации хлорангидрида адипиновой кислоты с гексаметилендиамином [16] и хлорангидрида изофталевой кислоты с 4,4'-диоксидифенилпропаном было показано, что молекулярный вес полиамидов, получаемых этим способом, в противоположность полиамидам, синтезируемым равновесной поликонденсацией, не зависит от соотношения исходных веществ. В случае же полизифира, так же как и при проведении поликонденсации при повышенной температуре, молекулярный вес полимера зависит от соотношения исходных веществ, правда, в меньшей степени, чем при равновесной поликонденсации. Представляло интерес исследовать влияние соотношения исходных веществ на выход и молекулярный вес полимера, когда в межфазную поликонденсацию в качестве исходного диола берется 1,6-диоксинафталин. На рис. 3 и 4 приведены данные о влиянии на выход и приведенную вязкость полиарилатов 1,6-диоксинафталина с адипиновой и изофталевой кислотами соотношения диола и хлорангидрида, а также количества едкого натра.

Из рис. 3 видно, что как выход полимера, так и его приведенная вязкость зависят от соотношения хлорангидрида и диола, взятых в реакции. Наибольшие приведенные вязкости (0,22 в случае полиарилатов изофталевой кислоты и 0,16 у полиарилатов адипиновой кислоты) и выходы полиарилатов (84% у полиарилата изофталевой кислоты и 35% у полиарилата адипиновой кислоты) получаются, когда реакция проводится в присутствии небольшого избытка хлорангидрида дикарбоновой кислоты (в 0,2 моля). Это, по-видимому, связано с компенсацией избыточным хлорангидридом хлорангидрида, нереакционноспособного в результате гидролиза.

Наличие в реакционной смеси избытка 1,6-диоксинафталина или хлорангидрида дикарбоновой кислоты (свыше 0,2 молей) вызывает уменьшение как выхода полимера, так и его приведенной вязкости, причем тем большее, чем в большем избытке взят в реакцию один из исходных компонентов. Такое действие избытка исходных компонентов, безусловно, связано с реакцией обрыва полимерной цепи за счет возникновения в какой-то момент реакции на концах полимерной цепи реакционноспособных групп одинаковой природы: фенолятных в случае избытка 1,6-диоксинафталина и хлорангидридных при избытке в реакционной среде хлорангидрида дикарбоновой кислоты.

На рис. 4 показано, как изменяется выход и приведенная вязкость полиарилата в зависимости от количества едкого натра в реакционной смеси. Из него можно заключить, что полиарилаты с наибольшим молекулярным весом и выходом получаются, когда в реакцию берется небольшой избыток щелочи (0,1 моля в случае полиарилата изофталевой кислоты и 0,2 моля в случае полиарилата адипиновой кислоты) по сравнению с количеством едкого натра, необходимым для полного превращения 1,6-диоксинафталина в соответствующий фенолят.

Как уменьшение, так и увеличение в реакционной среде количества едкого натра вызывают значительное уменьшение выхода и приведенной вязкости полиарилата. Так, например, при уменьшении в реакционной среде количества едкого натра на 0,2 моля, по сравнению с эквивалентным количеством, выход полиарилата в случае изофталевой кислоты уменьшается с 80% до 40%, а в случае полиарилата адипиновой кислоты — с 28 до 17%. С уменьшением содержания в реакционной среде щелочи (по сравнению с эквивалентным) уменьшается количество реакционноспособного фенолята 1,6-диоксинафталина, ибо сам по себе 1,6-диоксинафталин в реакцию межфазной поликонденсации не вступает. Значительный же избыток в реакционной среде щелочи облегчает гидролиз хлорангидридных групп как исходного хлорангидрида, так и реагирующей полимерной цепи, и тем самым способствует уменьшению выхода и молекулярного веса полиарилата.

Выходы

1. На примере межфазной поликонденсации 1,6-диоксинафталина с хлорангидридами адииновой, себациновой и изофтальевой кислот исследованы некоторые закономерности межфазной поликонденсации, а именно: выяснено влияние на выход и приведенную вязкость полиарилатов таких факторов как скорость прибавления исходных веществ, концентрация растворов реагирующих веществ, температура реакции и соотношение исходных веществ.

2. Установлено, что полиарилаты 1,6-диоксинафталина с адииновой, себациновой и изофтальевой кислотами наибольшего молекулярного веса и с наибольшими выходами при работе с растворами равных концентраций получаются при прибавлении 0,1 н. раствора хлорангидрида кислоты к водному щелочному раствору 1,6-диоксинафталина при 20° в течение 11–14 мин. при соотношении хлорангидрида к диолу равном 1,2 и количестве едкого натра 2,1–2,2 моля на моль диола.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
9 II 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Высокомолек. соед., 1, 1482. 1959.
2. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., 1, 838, 1959.
3. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Высокомолек. соед., 1, 834. 1959.
4. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 637.
5. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, П. М. Валецкий, С. Н. Салазкин, Высокомолек. соед., 3, 72, 1961.
6. A. Conix, Industr. and Engng. Chem., 51, 147, 1959; Industr. Chem. belge, 22, 1457, 1957.
7. H. Schnell, Angew. Chemie, 68, 633, 1956.
8. I. A. Ambler, I. T. Seanlan, Industr. and Engng. Chem., 19, 417, 1927.
9. A. d. Claus, Prakt. Chem., 2, 39, 1889.
10. A. d. Claus, Prakt. Chem., 2, 316, 1889.
11. O. Fischer, Bauer, Prakt. Chem., 2, 94, 1916.
12. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. С. Лебедева, Высокомолек. соед., 2, 61, 1960.
13. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, С. В. Виноградова, В. В. Курашов, А. С. Лебедева, Высокомолек. соед., 3, 371, 1961.
14. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Т. М. Фрунзе, А. С. Лебедева, В. В. Курашев, Высокомолек. соед., 3, 984, 1961.
15. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. С. Лебедева, Высокомолек. соед., 2, 977, 1960.
16. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, А. Ю. Алыбина. Докл. АН СССР, 126, 1270, 1955.

HETEROCHAIN POLYESTERS. XXXIV. POLYESTERS OF AROMATIC DIHYDROXY CONDENSED RING COMPOUNDS

V. V. Korshak, S. V. Vinogradova, M. A. Iskenderov

Summary

The effect of various factors, namely, rate of addition of reactants, reactant concentration, reaction temperature and the reactant ratios, on the yield and reduced viscosity of polyarylates of 1,6-dihydroxynaphthalene and various dicarboxylic acids, prepared by interfacial condensation, has been investigated. When working with equi-concentration solutions polyarylates of highest molecular weight and with greatest yield are obtained on adding 0.1 n. acid chloride solution to an aqueous alkali solution of 1,6-dihydroxynaphthalene at 20° C during 11–14 minutes, the chloride: diol ratio being 1 : 2 and the amount of caustic soda 2.1–2.2 moles per mole diol.