

## ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том IV

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 5

1962

## О ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИЭФИРАХ

## XXXV. ПОЛИАРИЛАТЫ НА ОСНОВЕ 1,6-ДИОКСИНАФТАЛИНА

*М. А. Искендеров, В. В. Коршак, С. В. Виноградова*

В предыдущем сообщении нами были приведены данные о влиянии на приведенную вязкость и выход полиарилатов 1,6-диоксинафталина, полученных межфазной поликонденсацией, таких факторов как концентрации растворов, соотношения исходных веществ, температуры реакции.

Целью данной работы являлось продолжение изучения влияния различных факторов на выход и приведенную вязкость полиарилатов 1,6-диоксинафталина. В частности, нами была исследована зависимость выхода и приведенной вязкости полиарилатов от природы растворителя хлорангидрида кислоты, природы и количества эмульгатора и катализатора.

Межфазную поликонденсацию 1,6-диоксинафталина и хлорангидридов дикарбоновых кислот осуществляли аналогично описанному ранее [1]. Полученные результаты представлены в табл. 1—6.

Таблица 1

Влияние природы эмульгаторов на выход и приведенную вязкость полиарилата 1,6-диоксинафталина в трикрезоле<sup>1</sup>

Хлорангидрид кислоты	Эмульгатор	Выход полимера, %	Приведенная вязкость	Хлорангидрид кислоты	Эмульгатор	Выход полимера, %	Приведенная вязкость
Адициновой	Без эмульгатора	35	0,16	Себациновой	ОП-20	62	0,21
	Алкамон Д	56	0,04		Некаль	18	0,12
	Олеинат натрия	45	0,03		Смачиватель НБ	22	0,12
	Мерзолят	31	0,02		Трилон Б	10	0,08
	Новость	16	0,01		Контакт Петрова	31	0,10
	ОП-20	75	0,22	Изофталевой	Без эмульгатора	84	0,22
	Некаль	39	0,04		Алкамон Д	76	0,21
	Смачиватель НБ	37	0,06		Олеинат натрия	86	0,32
	Трилон Б	22	0,01		Мерзолят	72	0,21
	Контакт Петрова	20	0,01		Новость	70	0,14
Себациновой	Без эмульгатора	37	0,18		ОП-20	68	0,28
	Алкамон Д	58	0,20		Смачиватель НБ	55	0,22
	Олеинат натрия	59	0,28		Некаль	64	0,14
	Мерзолят	17	0,41		Трилон Б	83	0,21
	Новость	15	0,11		Контакт Петрова	40	0,18

<sup>1</sup> Эмульгатор в количестве 1% от веса водной фазы вводили до начала реакции в водную фазу.

## Обсуждение результатов

В табл. 1 приведены данные о влиянии природы эмульгаторов на выход и приведенную вязкость полиарилатов 1,6-диоксинафталина с адициновой, себациновой и изофталевой кислотами.

Из них видно, что как выход, так и приведенная вязкость полиарилатов весьма сильно зависят от применяемого эмульгатора. В случае поли-

Таблица 2  
Влияние концентрации эмульгатора на выход и приведенную вязкость  
полиарилата 1,6-диоксинафталина в трикрезоле

Хлорангидрид кислоты	Эмульгатор	Количество эмульгатора, %	Выход полимера, %	Приведенная вязкость	Хлорангидрид кислоты	Эмульгатор	Количество эмульгатора, %	Выход полимера, %	Приведенная вязкость
Адипиновой	ОП-20	Без эмульгатора			Себациновой	ОП-20	1,00	62	0,20
		0,25	35	0,16			1,50	61	0,20
		0,50	61	0,20			2,00	55	0,14
		0,75	70	0,21			2,50	49	0,12
		1,00	72	0,21					
		1,50	75	0,22					
		2,00	70	0,21					
		2,50	64	0,20					
			58	0,18					
					Изофталевой	Олеинат натрия	Без эмульгатора	84	0,22
Себациновой	ОП-20	Без эмульгатора					0,25	67	0,20
		0,25	37	0,18			0,50	73	0,21
		0,50	47	0,12			0,75	80	0,31
		0,75	56	0,18			1,00	86	0,32
			57	0,18			1,50	85	0,32
							2,00	78	0,21
							2,50	70	0,20

Таблица 3  
Влияние природы растворителя на выход и приведенную вязкость полиарилатов 1,6-диоксинафталина

Хлорангидрид кислоты	Растворитель	Без эмульгатора		С эмульгатором	
		выход полимера, %	приведенная вязкость	выход полимера, %	приведенная вязкость
Адипиновой	Бензол <sup>1</sup>	35	0,16	—	—
	Толуол <sup>1</sup>	34	0,16	—	—
	o-Ксиол <sup>1</sup>	30	0,14	—	—
	m-Ксиол <sup>1</sup>	31	0,14	—	—
	n-Ксиол <sup>1</sup>	30	0,14	—	—
	Тетралин <sup>1</sup>	14	0,02	—	—
	Хлороформ <sup>1</sup>	7	0,01	16	0,02
	Четыреххлористый углерод <sup>1</sup>	14	0,02	18	0,02
	Дихлорэтан <sup>1</sup>	6	0,01	20	0,03
	Тетрахлорэтан <sup>1</sup>	8	0,01	—	—
Изофталевой	Дитолилметан <sup>1</sup>	6	0,01	—	—
	n-Гексан <sup>1</sup>	35	0,16	75	0,22
	Бензол <sup>2</sup>	45	0,22	—	—
	Толуол <sup>2</sup>	49	0,22	—	—
	o-Ксиол <sup>2</sup>	65	0,22	—	—
	m-Ксиол <sup>2</sup>	66	0,22	—	—
	n-Ксиол <sup>2</sup>	66	0,22	—	—
	Тетралин <sup>2</sup>	28	0,14	—	—
Себациновой	Хлороформ <sup>2</sup>	43	0,21	34	0,18
	Четыреххлористый углерод <sup>2</sup>	27	0,14	100	0,22
	Дихлорэтан <sup>2</sup>	52	0,16	68	0,21
	Тетрахлорэтан <sup>2</sup>	33	0,15	—	—
	Дитолилметан <sup>2</sup>	24	0,12	—	—
	n-Гексан <sup>2</sup>	84	0,22	86	0,32
	Бензол <sup>1</sup>	36	0,18	82	0,20
	n-Гексан <sup>1</sup>	37	0,18	62	0,21
Терефталевой	Дихлорэтан <sup>1</sup>	28	0,10	—	—
	m-Ксиол <sup>1</sup>	32	0,12	—	—
	Петролейный эфир <sup>1</sup>	37	0,10	—	—
	Хлороформ <sup>1</sup>			55	0,10
	Дихлорэтан <sup>1</sup>			70	0,18
	Бензол <sup>2</sup>	98	—	—	—
	n-Гексан <sup>2</sup>	100	—	—	—
	Дихлорэтан <sup>2</sup>	62	—	—	—
	m-Ксиол <sup>2</sup>	53	—	—	—
	Петролейный эфир <sup>2</sup>	100	—	—	—
Нерастворимы					

<sup>1</sup> Эмульгатор ОП-20. <sup>2</sup> Эмульгатор олеинат натрия. Эмульгаторы взяты в количестве 1% от веса водной фазы.

арилатов адипиновой кислоты хорошие результаты были получены с эмульгатором ОП-20. Применение этого эмульгатора позволило увеличить выход полиарилата более чем в 2 раза (с 35% без эмульгатора до 75% с эмульгатором); приведенная вязкость полимера при этом так же несколько возрастила. Применение других эмульгаторов, хотя в ряде случаев и увеличивало выход полиарилата, однако значительно снижало (до 0,01) приведенную вязкость полимера. В случае полиарилата себациновой кислоты наилучшими эмульгаторами оказались ОП-20, олеинат натрия и алканон Д; в случае полиарилата изофталевой кислоты — олеинат натрия. Применение этих эмульгаторов способствовало образованию полиарилатов большего молекулярного веса и выхода.

Таблица 4

Влияние природы катализаторов на выход и приведенную вязкость полиарилатов 1,6-диоксинафталина в трикрезоле

Хлорангидрид кислоты	Катализаторы	Выход полимера, %	Приведенная вязкость	Хлорангидрид кислоты	Катализаторы	Выход полимера, %	Приведенная вязкость	
Адипиновой	Без катализатора	35	0,16	Себациновой	Цинк хлористый	26	0,10	
	Триэтиламин	25	0,12		Окись свинца	36	0,08	
	Диметиланилин	16	0,10		Цинк уксуснокислый	46	0,12	
	Бромистый тетраэтиламмоний	75	0,22		Изофталевой	Без катализатора	84	0,22
	Цинк хлористый	24	0,08		Триэтиламин	89	0,30	
	Окись свинца	35	0,10		Диметиланилин	48	0,14	
	Цинк уксуснокислый	45	0,12		Бромистый тетраэтиламмоний	83	0,28	
	Без катализатора	37	0,18		Цинк хлористый	34	0,10	
Себациновой	Триэтиламин	58	0,20		Окись свинца	42	0,12	
	Диметиланилин	26	0,14		Цинк уксуснокислый	68	0,14	
	Бромистый тетраэтиламмоний	61	0,20					

На выход и приведенную вязкость полиарилатов 1,6-диоксинафталина оказывает влияние и количество вводимого в водную фазу эмульгатора. Из данных табл. 2 видно, что оптимальной является концентрация эмульгатора, равная 1%.

Ранее [2] было показано, что приведенная вязкость и выход полиарилата 4,4'-диоксидифенилпропана зависят от природы растворителя хлорангидрида дикарбоновой кислоты. С целью выяснения влияния природы растворителя в том случае, когда в качестве исходного диола для синтеза полиарилатов применялся 1,6-диоксинафталин, нами были опробованы разнообразные соединения. Как видно из табл. 3, выход и приведенная вязкость полиарилатов сильно зависят от природы применяемого растворителя.

Так, в случае полиарилата адипиновой кислоты в зависимости от природы растворителя хлорангидрида выход полимера изменяется в довольно широких пределах: от 6% для дихлорэтана до 35% для бензола и *n*-гексана, а приведенная вязкость изменяется от 0,01 до 0,16. Наилучшие результаты были получены при использовании *n*-гексана в качестве растворителя хлорангидридов дикарбоновых кислот.

В большинстве случаев применение эмульгатора увеличивало выход и приведенную вязкость полимера.

Нами было также исследовано влияние на выход и приведенную вязкость полиарилатов на основе 1,6-диоксинафталина добавок различных веществ, которые вводили в водную фазу в количестве 2% (от веса водной фазы) (см. табл. 4). Оказалось, что при проведении межфазной поликонденсации в присутствии бромистого тетраэтиламмония в случае полиари-

Таблица 5

Влияние концентрации катализатора на выход и приведенную вязкость полиарилатов 1,6-диоксинафталина в трикрезоле

Хлорангидрид кислоты	Катализатор	Количество катализатора, %	Выход полиарилата, %	Приведенная вязкость
Адипиновой	Бромистый тетраэтиламмоний	Без катализатора	35	
		0,5	62	0,16
		1,0	72	0,20
		1,5	73	0,21
		2,0	75	0,22
		2,5	70	0,16
		3,0	68	0,14
		3,5	62	0,12
Себациновой	Бромистый тетраэтиламмоний	Без катализатора	37	0,18
		0,5	58	0,16
		1,0	61	0,18
		1,5	59	0,20
		2,0	61	0,20
		2,5	60	0,20
		3,0	58	0,18
		3,5	47	0,14
Изофталевой	Триэтиламмин	Без катализатора	84	0,22
		0,5	70	0,22
		1,0	75	0,24
		1,5	79	0,26
		2,0	88	0,30
		2,5	81	0,28
		3,0	72	0,22
		3,5	66	0,21

Таблица 6

Влияние концентрации растворов на выход и приведенную вязкость полиарилатов 1,6-диоксинафталина в трикрезоле

Хлорангидрид кислоты	Эмульгатор и катализатор	Концентрация раствора, н.	Выход полиарилата, %	Приведенная вязкость
Адипиновой	ОП-20; бромистый тетраэтиламмоний	0,1	75	0,22 <sup>1</sup>
		0,1	75	0,22 <sup>2</sup>
		0,1	70	0,16
		0,2	70	0,16
		0,5	64	0,14
		0,8	60	0,13
		1	56	0,12
Себациновой	ОП-20; бромистый тетраэтиламмоний	0,1	62	0,20 <sup>1</sup>
		0,1	61	0,20 <sup>2</sup>
		0,1	61	0,20
		0,2	59	0,20
		0,5	56	0,18
		0,8	52	0,14
		1	44	0,12
Изофталевой	Олеинат натрия; триэтиламмин	0,1	86	0,32 <sup>1</sup>
		0,1	89	0,30 <sup>2</sup>
		0,1	86	0,30
		0,2	80	0,28
		0,5	80	0,26
		0,8	78	0,24
		1	72	0,22

<sup>1</sup> Опыты проведены в присутствии только эмульгатора.<sup>2</sup> Опыты проведены в присутствии только катализатора.

латов адипиновой и себациновой кислот удаётся почти в 2 раза увеличить выход полимера. Приведенная вязкость полиарилатов при этом также увеличивается. В случае полиарилата изофталевой кислоты наилучший результат был получен при применении триэтиламина в качестве катализатора. Введение в межфазную поликонденсацию таких веществ, как хлористый цинк, окись свинца, применяемых в некоторых случаях в качестве катализаторов равновесной полизэтерификации, в случае межфазной поликонденсации положительного результата не дало.

Нами было исследовано также влияние количеств вводимых катализаторов на выход и приведенную вязкость полимеров (см. табл. 5). Оказалось, что оптимальной является добавка катализатора в количестве 2% от веса водной фазы.

Помимо проведения межфазной поликонденсации в присутствии эмульгатора или катализатора в разбавленных растворах нами были проведены опыты с более концентрированными растворами исходных веществ. Во всех случаях катализатор был взят в количестве 2%, а эмульгатор в количестве 1% от веса водной фазы. Результаты этих опытов приведены в табл. 6. Из них видно, что проведение межфазной поликонденсации одновременно в присутствии катализатора и эмульгатора никаких преимуществ перед проведением реакции в присутствии только одного эмульгатора или только одного катализатора не дает. Проведение поликонденсации в более концентрированных растворах вызывает уменьшение выхода и приведенной вязкости полиарилата.

### Выводы

1. Исследовано влияние природы растворителя, природы и количества эмульгатора и катализатора на выход и приведенную вязкость полиарилатов 1,6-диоксинафталина с изофталевой, себациновой и адипиновой кислотами.

2. Показано, что полиарилаты наибольшей приведенной вязкости и выхода получаются при применении *n*-гексана в качестве растворителя хлорангидрида кислоты, а в качестве эмульгатора ОП-20 (для полиарилатов алифатических кислот) и олеината натрия (для полиарилатов изофталевой кислоты).

3. Наилучшими катализаторами межфазной поликонденсации 1,6-диоксинафталина оказались бромистый тетраэтиламмоний и триэтиламин.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

[Поступила в редакцию  
9 II 1961]

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, М. А. Искендеров, Высокомолек. соед., 4, 345, 1962.
2. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. С. Лебедева, Высокомолек. соед., 2, 61, 1162, 1960.

### HETEROCHAIN POLYESTERS. XXXV. POLYARILATES ON THE BASIS OF 1,6-DIHYDROXYNAPHTHALENE

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

#### Summary

The effect of the solvent species, the nature and amount of emulsifier and of catalyst on the yield and reduced viscosity of the polyarylates of 1,6-dihydroxynaphthalene and isophthalic, adipic and sebacic acids, synthesized by interfacial condensation has been investigated. It has been found that polyarylates with greatest yield and maximum value of reduced viscosity are obtained when *n*-hexane is used as solvent of the acid chloride; OP-20 or sodium oleate (depending upon the initial acid chloride) are used as emulsifier and tetraethylammonium bromide and tetraethylamine are used as catalysts.