

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 12

1964

УДК 678.674

ОКРАШЕННЫЕ ПОЛИАРИЛАТЫ НА ОСНОВЕ 4,4'-АЗОБЕНЗОЛДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ*

B. B. Коршак, C. B. Виноградова,
И. П. Антонова-Антипова

Как известно, изделия из полиэфиров, например, из полиэтилентерефталата, трудно поддаются окраске, и окрашивание происходит медленно. Для увеличения его скорости необходимо применение различных вспомогательных веществ или высоких температур, что влечет за собой трудности в аппаратурном оформлении [1]. В связи с этим определенный интерес представляет получение полимеров [2—4], в частности полиэфиров [5], на основе окрашенных исходных соединений.

Данная работа ставила своей целью получение структурно-окрашенных полиарилатов (сложных полиэфиров дикарбоновых ароматических кислот и двухатомных фенолов) на основе 4,4'-азобензодикарбоновой кислоты (АБДК) $\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$ и изучение влияния строения исходных веществ на свойства полимеров.

Применение хлорангидрида АБДК в качестве кислотного агента для синтеза полиарилатов представляет интерес потому, что позволяет надеяться на получение полиарилатов, окрашенных за счет хромофорной группы $-\text{N}=\text{N}-$ в исходном компоненте. Поскольку эта хромофорная группа входит непосредственно в полиарилатную цепь, такое окрашивание должно быть прочным.

Свойства полученных нами однородных и смешанных полиарилатов на основе АБДК представлены в табл. 1—4.

Обсуждение результатов

В ряде работ, опубликованных в последнее время [5—7], было показано, что свойства полиарилатов терефталевой и изофталевой кислот зависят от строения исходных компонентов.

Из данных, приведенных в табл. 1—4, видно, что это имеет место и для полиарилатов на основе АБДК. Наибольшей температурой размягчения обладают однородные полиарилаты АБДК с гидрохиноном и дианом. Для этих полиарилатов высокая температура размягчения может быть объяснена большей жесткостью полимерной цепи вследствие наличия в ней значительного количества ароматических звеньев, а также и регулярностью строения полимерной цепи благодаря расположению функциональных групп у исходных компонентов в *пара*-положении. Однородный

* 66-е сообщение из серии «О гетероцеппных полиэфирах».

полиа哩лат резорцина с АБДК имеет температуру размягчения более низкую, чем соответствующий полиа哩лат с гидрохиноном (ср. полимеры 4 и 5, табл. 1), что, по-видимому, связано с менее симметричным строением его полимерных цепей и вытекающей из этого их менее плотной упаковкой.

В серии смешанных полиа哩латов АБДК и терефталевой (соответственно изофталевой) кислоты с фенолфталеином изменение температур размягчения полимеров в зависимости от состава проходит через минимум, который приходится на полиа哩лат состава АБДК : терефталевая кислота (соответственно изофталевая) : фенолфталеин 0,5 : 0, 5 : 1 (молярное).

Таблица 1

Однородные полиа哩латы 4,4'-азобензодикарбоновой кислоты

Полимер №	Исходный двух-атомный фенол	Выход, %	$\eta_{\text{пр}}$ в смеси тетрахлорэтана с фенолом, дЛ/г	Т. размягч., °С	Структура
1	Фенолфталеин	85	0,32**	328—352	Аморфная
2	Диан	75	1,03	>400	Кристаллическая
3	То же *	75	0,52	>400	То же
4	Гидрохинон	95	0,62***	>400	» »
5	Резорцин	90	0,95***	240—255	Аморфная

* Полимер получен методом межфазной поликонденсации. Все остальные полимеры получены методом равновесной поликонденсации в растворе.

** Вязкость определена в трикрезоле. *** Вязкость растворимой части полимера в смеси тетрахлорэтана с фенолом (3 : 1).

Гомополиа哩латы АБДК с дианом и гидрохиноном, согласно данным рентгеноструктурного исследования, представляют собой кристаллические вещества. Все остальные полиа哩латы АБДК имеют аморфную структуру.

Таблица 2

Смешанные полиа哩латы 4,4'-азобензодикарбоновой (АБДК) и терефталевой (ТФ) (или изофталевой (ИФ)) кислот с фенолфталеином

Молярное соотношение хлорангидридов кислот	$\eta_{\text{пр}}$ в трикрезоле, дЛ/г	Т. размягч., °С	Выход, %	Молярное соотношение хлорангидридов кислот	$\eta_{\text{пр}}$ в трикрезоле, дЛ/г	Т. размягч., °С	Выход, %
АБДК : ТФ				АБДК : ИФ			
1,00 : 0	0,30	328—352	85	1,00 : 0	0,30	328—352	85
0,80 : 0,20	0,43	320—345	85	0,80 : 0,20	0,45	312—335	80
0,60 : 0,40	0,54	304—325	80	0,60 : 0,40	0,30	300—320	90
0,50 : 0,50	0,22	275—300	80	0,50 : 0,50	0,32	250—280	80
0,40 : 0,60	0,26	315—335	75	0,40 : 0,60	0,26	260—275	80
0,20 : 0,80	0,40	320—338	85	0,20 : 0,80	0,36	270—285	90
0,10 : 0,90	0,40	325—340	85	0,10 : 0,90	0,23	275—290	90
0,05 : 0,95	0,36	335—355	98	0,05 : 0,95	0,24	280—300	95

Нами была проверена также растворимость полученных полиа哩латов в таких растворителях, как трикрезол, тетрахлорэтан, циклогексанон, хлороформ, диоксан, бензол, метиленхлорид, метилэтилкетон. Оказалось, что полиа哩латы АБДК, содержащие гидрохинон, почти совсем не растворимы в указанных растворителях, за исключением циклогексанона, в котором они частично растворимы. Полиа哩латы диана и резорцина обладают ограниченной растворимостью в тетрахлорэтане и циклогексаноне и плохо растворимы (практически нерастворимы) в остальных растворителях. Однородные и смешанные полиа哩латы АБДК с фенолфталеином и со смесью фенолфталеина и диана хорошо растворимы в тетрахлорэтане,

хлороформе, циклогексаноне, трикрезоле. Так, для ряда этих полиарилатов растворимость в указанных выше растворителях составляет более 500 г/л.

Хорошая растворимость ряда полученных полиарилатов АБДК на основе фенолфталеина в некоторых растворителях облегчает изготовление из них пленок из растворов. В табл. 4 в качестве примера приведены данные о прочности на разрыв и относительном удлинении при комнатной температуре неориентированных пленок двух полиарилатов, полученных поливом из 5%-ных растворов этих полимеров в хлороформе. Из этих данных видно, что из полиарилатов на основе АБДК могут быть получены прочные пленки. Сопоставление полиарилатов 1 и 2 табл. 4 позволяет заключить, что увеличение в смешанном полиарилате АБДК и терефталевой кислоты с фенолфталеином содержания АБДК от 10 до 20 мол. % способствует увеличению прочности пленки.

Таблица 3

Смешанные полиарилаты 4,4'-азобензодикарбоновой кислоты и фенолфталеина с гидрохиноном и дианом, взятыми в молярном соотношении 1:0,5 : 0,5

Исходный двухатомный фенол	Выход, %	$\eta_{\text{пр}}$ в трикрезоле, дL/g	Т. размягч., °C
Диан **	90	0,28	245—260
Гидрохинон **	62	0,44*	440—460

* Вязкость определяли в смеси тетрахлорэтана с фенолом. ** Структура аморфная.

компонентов хлорангидрида АБДК в количестве всего 5 мол. %. Полиарилаты в виде пленок имеют более интенсивную окраску, чем порошкообразные.

Таблица 4

Прочность на разрыв (σ) и относительное удлинение при разрыве (ϵ) неориентированных пленок на основе 4,4'-азобензодикарбоновой (АБДК) и терефталевой (ТФ) кислот

Полимер, №	Полиарилат (исходные вещества и их молярное соотношение)	$\eta_{\text{пр}}$ в трикрезоле, дL/g	σ , кГ/см ²	ϵ , %
1	Хлорангидрид АБДК: хлорангидрид ТФ: фенолфталеин 0,2 : 0,8 : 1	0,40	900	8
2	То же в соотношении 0,1 : 0,9 : 1	0,40	600	10

Экспериментальная часть

Полиарилаты на основе АБДК были получены методами равновесной и межфазной поликонденсации. Равновесная поликонденсация была осуществлена в высококипящих растворителях (соловол или дитолилметан) при использовании в качестве исходных веществ хлорангидридов АБДК, терефталевой и изофталевой кислот, фенолфталеина, диана, резорцина и гидрохинона.

Поликонденсацию проводили в конденсационных пробирках или в колбе, снабженной мешалкой, в токе азота, при следующем температурном режиме: от 100 до 220° — 3 часа, при 220° — 7 час. По окончании реакции полимер осаждали метанолом и тщательно промывали последовательно метанолом, горячей водой, метанолом, серным эфиром и сушили при 70—80°.

Межфазную поликонденсацию проводили при комнатной температуре, сливая (при интенсивном перемешивании) водный щелочный раствор диана (0,1 моль/л)

с раствором хлорангидрида АБДК в *n*-ксилоле (0,125 моль/л). Полученный полимер промывали последовательно метанолом, горячей водой, метанолом, серным эфиром и сушили при 80°.

АБДК получали с выходом 80—90% diazotированием *n*-аминобензойной кислоты и последующим разложением диазосоединения [9].

Хлорангидрид АБДК был синтезирован взаимодействием в течение 4—5 час. хлористого тионила с АБДК в присутствии 1—2% пиридина в качестве катализатора с выходом 80—90%; т. пл. 143—144°.

Выводы

1. Синтезированы однородные и смешанные полиарилаты 4,4'-азобензодикарбоновой кислоты, имеющие красную окраску, и исследованы их свойства.

2. Рассмотрено влияние строения исходных веществ на физические свойства полиарилатов.

3. Найдено, что однородные и смешанные полиарилаты 4,4'-азобензодикарбоновой кислоты с фенолфталеином отличаются хорошей растворимостью в органических растворителях и имеют высокие температуры размягчения.

4. Однородные и смешанные полиарилаты 4,4'-азобензодикарбоновой кислоты на основе фенолфталеина легко образуют из растворов окрашенные прочные прозрачные пленки.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
21 II 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. Волокна из синтетических полимеров, под ред. Хилла, Изд. ин. лит., 1957, стр. 482.
2. А. Н. Быков, К. П. Паклина, А. Н. Костерева. Изв. ВУЗов МВО СССР, Химия и химич. технол. 5, 6, 1962.
3. А. Н. Быков, Высокомолек. соед., 3, 1307, 1961.
4. А. Н. Быков, С. С. Фролов, Химич. волокна, 1961, № 1, 45.
5. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 637.
6. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, П. М. Валецкий, С. Н. Салазкин, Высокомолек. соед., 3, 72, 1961.
7. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 148.
8. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Высокомолек. соед., 4, 339, 1962.
9. E. R. Atkinson, H. I. Lawer, Синтезы органических препаратов, Сб. I, Изд. ин. лит., 1949, стр. 209.

COLORED POLYARYLATES FROM 4,4'-AZOBENZENEDICARBOXYLIC ACID

V. V. Korshak, S. V. Vinogradova, I. P. Antonova-Antipova

Summary

Colored polyarylates of good solubility in organic solvent and of high softening temperatures have been obtained from 4,4'-azobenzenedicarboxylic acid. Strong, transparent, red-films were obtained from mixed polyarylates of this acid with terephthalic and isophthalic acids and phenolphthalein.