

УДК 541.64 + 678.674

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИЭФИРОВ,
СОДЕРЖАЩИХ ТРОЙНЫЕ СВЯЗИ В ЦЕПИ.
ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ АЦЕТИЛЕНОВЫХ ГЛИКОЛЕЙ
С ДИКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ**

А. М. Сладков, В. В. Коршак, А. Г. Махсумов

В одной из работ [1] мы сообщали о получении полиэфиров окислительной дегидроизополиконденсацией дипропаргиловых эфиров дикарбоновых кислот. Поскольку полученные полиэфиры, несмотря на многократное переосаждение и обработку соляной кислотой и аммиаком, содержали медь, нами было высказано предположение, что медь в полимере наход-

Таблица 1

Свойства полиэфиров, полученных разными методами

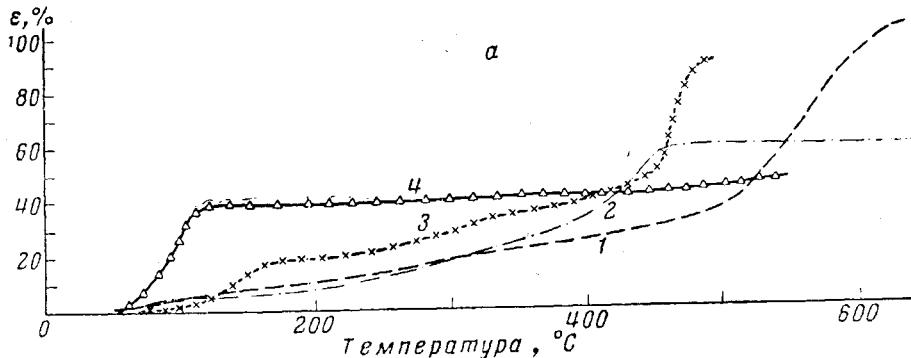
Полиэфир	Свойства				
	цвет	растворимость	мол. вес	т. пл., °C	спектр ЭПР
Полигексадиин-терефталат:					
а) полученный окислительной полидегидроконденсацией дипропаргилтерефталата	Черный	Не растворимый	—	—	Широкий сигнал
б) полученный поликонденсацией ГДД с терефталилхлоридом	Розовый	Диоксан, диметилформамид, тетрахлорэтан, крезол	~ 40 000	135—137	—
Полигексадиин-изофталат:					
а) полученный окислительной полидегидроконденсацией дипропаргилизофталата	Черный	Не растворимый	—	—	Широкий сигнал
б) полученный поликонденсацией ГДД с изофталилхлоридом	Беж	Диоксан, диметилформамид, тетрахлорэтан, крезол	Больше 20 000	110—120	—

дится в виде комплексного соединения. Для выяснения влияния связанный меди на свойства полиэфиров, содержащих тройные связи, нами были получены аналогичные полиэфиры методом классической поликонденсации ацетиленовых гликолов с хлорангидридами дикарбоновых кислот.

Описание синтеза таких полиэфиров и исследование некоторых их свойств является предметом настоящего сообщения. Кроме того, в статье приведены данные о получении некоторых полимеров, содержащих двой-

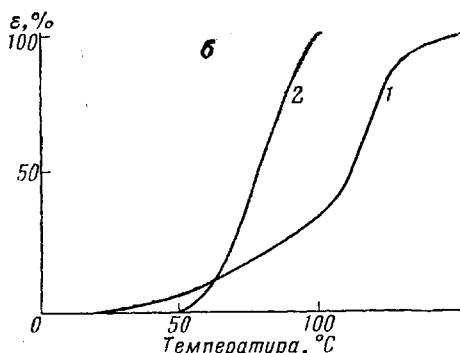
ные связи в цепи, и сравниваются их свойства со свойствами ацетиленовых полиэфиров.

В табл. 1 сопоставлены свойства полигексадинитерфталата и полигексадинизофталата, полученных окислительной полидегидроконденсацией дипропаргиловых эфиров терефталевой и изофтальевой кислот и поликонденсацией гексадиндиола (ГДД) с хлорангидридами этих же кис-



Термомеханические кривые:

а: 1 — полиэфир, полученный окислительной полидегидроконденсацией дипропаргилизофталата; 2 — полиэфир, полученный окислительной полидегидроконденсацией дипропаргилтерефталата; 3 — полигексадинитерфталат; 4 — полигексадинизофталат;



лот. Можно предполагать, что нерастворимость полиэфиров, полученных окислительной дегидрополиконденсацией, связана с образованием комплексных группировок с медью, снимающих цели полимера. Сравнение термомеханических кривых этих же полимеров показывает, что полиэфиры, полученные окислительной полидегидроконденсацией, более термостойки (рисунок, *а* и *б*). Спектры ЭПР этих полиэфиров характеризуются наличием широкой полосы, характерной для ионной (комплексно-связанной) меди. Данные ИК-спектров показали наличие аналогичных полос поглощения у полиэфиров обоих типов. Спектральное исследование комплексных группировок с медью является предметом одной из следующих публикаций. Следует отметить, что при обработке полигексадинитерфталата или изофтальата раствором медно-пиридинового комплекса в пиридине выпадает осадок полимера, содержащий медь.

Растворимость полиэфиров, полученных поликонденсацией бутиндиона и ГДД с хлорангидридами, позволила определить их молекулярный вес. Наибольший молекулярный вес был найден у полигексадинитерфталата (39 700), самый низкий — у полибутилмалеината (747). В табл. 2 приведены свойства полученных полиэфиров, в табл. 3 — их спектральные характеристики.

Таблица 2

Свойства полизифиров с непредельными группировками в цепи

Исходные продукты *	Т. пл., °C	Выход, %	Мол. вес	Элементарное звено	Анализ				Растворимость	
					вычислено, %		найдено, %			
					C	H	C	H		
ИФХ + БД	123	89,0	20 830	C ₂₄ H ₁₈ O ₉	64,00	4,00	63,84 63,60	4,15 3,87	При нагревании в диоксане, диметилформамиде, тетрахлорэтане, крезоле	
ИФХ + ГДД	110—112	91,5	20 200	C ₂₈ H ₁₈ O ₉	67,47	3,61	67,43 67,40	3,56 3,60	То же	
ТФХ + ГДД	135—137	94,0	39 730	C ₂₂ H ₁₈ O ₉	67,47	3,61	67,89 67,50	3,70 3,55	То же	
ФА + БД	130—132	60,0	910	C ₁₂ H ₁₀ O ₅	61,48	4,27	61,38 61,47	4,17 4,12	В ацетоне, тетрагидрофуране, спирте, диоксане	
ФА + бутендиол-1,4	—	74,3	780	C ₂₀ H ₁₆ O ₈	62,52	4,16	63,35 63,49	4,03 4,10	В ацетоне, тетрагидрофуране, диоксане	
МА + БД	60—62	70,5	747	C ₈ H ₈ O ₅	52,17	4,35	53,47 53,56	4,73 4,74	В ацетоне, бензоле, диоксане, тетрагидрофуране, спирте	
МА + БД	Желтый 70—72°; Черный 92—98°	80,0	1 800 (черный)	C ₁₂ H ₁₄ O ₆	56,68	5,50	56,18 56,29	5,20 5,06	В ацетоне, тетрагидрофуране, диоксане растворима желтая часть продукта. Продукт черного цвета растворим в диметилформамиде, тетрахлорэтане	
МА + бутендиол-1,4	—	68,8	860	C ₁₂ H ₁₈ O ₆	55,81	6,97	56,45	6,24	В ацетоне, диоксане, тетрагидрофуране	
ФК + бутендиол-1,4	—	79,0	—	C ₈ H ₁₀ O ₅	51,61	5,37	51,91 52,11	4,91 4,85	Набухает в ацетоне, диметилформамиде; каучукоподобный продукт	

* ИФХ — хлорангидрид изофталевой кислоты, БД — бутендиол, ТФХ — хлорангидрид терефталевой кислоты, ФА — фталевый ангидрид, МА — малеиновый ангидрид, ФК — фумаровая кислота, ГДД — гексадиенидиол.

Таблица 3

ИК-спектры полизифиров (см^{-1})

Полимер	Тип связей						
	$\text{C}\equiv\text{C}_\text{—H}$	$—\text{C}\equiv\text{C—C}\equiv\text{C—}$	C—O—	C=O	$—\text{OH}$	$—\text{C—O—C—}$	$—\text{C=C—}$
Полибутилизофталат	2260 2350	—	1120	1735 1080	1260 1090	—	—
Полигексадиинтерефталат	3270	2160 2255	1120	1735 1280	1100 1110	—	—
Полигексадиизофталат	3270	2160 2255	1120	1735	1100 1090	—	—
Полибутинфталат	2345 3290	—	1120	1735 1280	1050 1090	—	—
Полибутиленфталат	—	—	1130	1730 1717	1050 1280	1090	965
Полибутинималеинат	2300 3300	—	1180	1750 1260	1350 1160	—	970
Полибутиенмалеинат	—	—	1130	1725 1090	1090 1090	—	985 1640
Полибутинсукицинат	2320 2340	—	1170	1740 1080	1030 1030	—	—
Полибутиенсукицинат	—	—	1180	1740 1080	1030 1030	—	990
Полибутиенфумарат	—	—	1170	1735 1100	1095 1095	—	990 1640

Экспериментальная часть

Поликонденсация бутилдиола с янтарным ангидридом. Смесь 5 г янтарного ангидрида, 4,3 г бутилдиола и 0,01 г *n*-толуолсульфонислоты нагревали при перемешивании при 115—120° в течение 10 мин. Гомогенный расплав выдерживали 45 мин. при 75—85°. После охлаждения смесь затвердевает. Продукты реакции растворяли в ацетоне и осаждали петролейным эфиром. Вначале выпадает полизифир черного цвета, т. пл. 93—95°. Основная часть полизифира имеет т. пл. 70—71°. Свойства полибутинсукицината представлены в табл. 2.

Аналогично была проведена поликонденсация бутилдиола с фталевым и малеиновым ангидридом. Свойства полизифиров см. в табл. 2. Этим же способом были получены полизифиры из бутендиола-1,4 с малеиновым ангидридом, янтарным ангидридом и фталевым ангидридом. Свойства см. в табл. 2.

Поликонденсация бутилдиола с изофталилхлоридом. К раствору 20,7 г изофталилхлорида в 250 мл сухого диоксана прибавили 8,7 г бутилдиола при перемешивании. После этого к смеси по каплям в течение 30 мин. прибавляли 25 мл триэтиламина при перемешивании. Реакционная смесь сильно разогревается. После охлаждения смесь нагревали при перемешивании в течение 17 час. при 100—120°. После охлаждения отфильтровали гидрохлорид триэтиламина и раствор вылили в водный раствор поташа. Выделившийся полизифир растворили в диоксане и переосадили гептапном. Свойства см. в табл. 2.

Синтез 2,4-гексадииндиола-1,6 (ГДД). В смесь 56 г пропаргилового спирта, 25 г пиридина, 80 мл метанола и 3,16 г полухлористой меди при перемешивании пропускали воздух в течение 3 час. Продукты реакции вылили в 420 мл насыщенного водного раствора хлористого аммония, затем экстрагировали эфиром. Эфирный раствор промыли водным раствором соды и высушали сульфатом натрия. После отгонки эфира остаток был перекристаллизован из бензола. Выход гексадииндиола 35—40% от теоретич. Продукт имеет т. пл. 112°; по литературным данным [2], т. пл. 113°.

Поликонденсация изофталилхлорида с ГДД. К 20,3 г изофталилхлорида в 250 мл сухого диоксана при перемешивании по каплям прибавляли 11,0 г ГДД в 25 мл триэтиламина в течение 40 мин. Затем реакционную смесь нагревали при 100—120° в течение 15 час. при перемешивании. После охлаждения отфильтровали осадок и к фильтрату прибавили водный раствор поташа. Выделившийся полизифир очищали переосаждением гептапном из диоксанового раствора. Свойства полигексадиизофталата см. в табл. 2.

Аналогично была проведена поликонденсация ГДД с терефталилхлоридом.

Поликонденсация бутендиола-1,4 с фумаровой кислотой. Смесь 11,6 г фумаровой кислоты, 8,5 мл бутендиола и 0,8 г *n*-толуолсульфокислоты в 75 мл диоксана нагревали с обратным холодильником в течение 13 час. Затем растворитель был отогнан в вакууме. Полиэфир из бутендиола и фумаровой кислоты представляет собою каучукоподобный продукт, не растворимый в органических растворителях, набухающий в диметилформамиде и ацетоне. Свойства полиэфира см. в табл. 2.

Выводы

1. Поликонденсацией ацетиленовых гликолей и дикарбоновых кислот получены полиефиры, содержащие тройные связи в цепи: полибутинаизофталат, полибутинфталат, полибутинсукцинат, полибутинималеинат, полигексадиенизофталат, полигексадиинтерефталат.

2. Свойства полученных полиефиров сравниваются со свойствами аналогичных полимеров, полученных ранее окислительной полидегидроконденсацией. Дано объяснение различию в свойствах полиефиров.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
8 VIII 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, А. М. Сладков, А. Г. Махсумов, Узбекский хим. журнал, 1963, № 12, 643.
2. Пат. ФРГ 871004, 1953; Chem. Absts., 50, 8712, 1956; РЖХим, 1957, № 22, 288.

SYNTHESIS AND STUDY OF TRIPLE-BOND POLYESTERS.
POLYCONDENSATION OF ACETYLENIC GLYCOLS WITH
DICARBOXYLIC ACIDS

A. M. Sladkov, V. V. Korshak, A. G. Makhsumov

Summary

The following polyesters have been obtained by polycondensation of the chlorides of dicarboxylic acids with acetylene glycols: polyhexadiynisophthalate, polyhexadiyneterephthalate, polybutynemaleate, polybutynesuccinate, polybutynephthalate, polybutenesuccinate and polybutenefumarate. Analytical and IR data and the thermomechanical curves of the products have been presented.