

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том VI

1964

№ 9

УДК 678.674

О ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИЭФИРАХ

XLI. СИНТЕЗ ПОЛИАРИЛАТОВ АНИЛИДА ФЕНОЛФТАЛЕИНА
МЕТОДОМ МЕЖФАЗНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

*С. В. Виноградова, В. В. Коршак, С. Н. Салазкин,
С. В. Береза*

В предыдущем сообщении [1] нами было отмечено, что недостатком фенолфталеина как исходного двухатомного фенола для синтеза полиарилатов является его склонность к химическим пересгруппировкам в щелочной среде, что не позволяет получать на его основе методом межфазной поликонденсации полимеры большого молекулярного веса [2]. Получение же полиарилатов высокого молекулярного веса имеет большое значение, поскольку способствует улучшению их физико-механических свойств, особенно при длительной работе в области высоких температур [3].

Этот недостаток фенолфталеина может быть устранен применением для синтеза полиарилатов его производного, а именно 2-фенил-3,3-бис-(4-окси-фенил)фталимида. Введение в лактонный цикл фенолфталеина азота, вместо кислорода, делает данный двухатомный фенол устойчивым к действию щелочи, т. е. 2-фенил-3,3-бис-(4-оксифенил)фталимидин (анилид фенолфталеина) в щелочной среде не претерпевает изменений, связанных с образованием хиноидной структуры, что открывает возможность получения на основе такого двухатомного фенола полиарилатов высокого молекулярного веса методом межфазной поликонденсации.

Вместе с тем полиарилаты анилида фенолфталеина сохраняют весь комплекс ценных свойств полиарилатов фенолфталеина. Они обладают хорошей растворимостью в доступных органических растворителях, высокими температурами размягчения, сохраняют хорошие физико-механические показатели при высоких температурах [1].

Целью данной работы являлось выяснение возможности синтеза методом межфазной поликонденсации полиарилатов анилида фенолфталеина высокого молекулярного веса на примере получения этим методом полиарилата Ф-7 (полиарилат анилида фенолфталеина и терефталевой кислоты).

Из литературных данных известно, что на молекулярный вес и выход полиарилатов, получаемых межфазной поликонденсацией, оказывает влияние ряд факторов: скорость перемешивания реакционной смеси, концентрация растворов исходных веществ, природа органического растворителя, количество добавляемой щелочи и др. [4—9].

Основываясь на том, что полиарилаты максимального молекулярного веса на основе диана при синтезе методом межфазной поликонденсации были получены при работе с растворами исходных веществ концентрации 0,1 моль/л и при использовании в качестве органического растворителя *n*-ксилола [4], было решено применить этот оптимальный режим для

синтеза полиарилата Ф-7 с целью выяснения влияния на молекулярный вес полиарилата и его выход количества добавляемой щелочи (табл. 1). Как видно из табл. 1, полиарилат Ф-7 наибольшего молекулярного веса получается тогда, когда в реакцию едкий патр берется в количестве, несколько большем, чем требуется для образования дифенолята.

Таблица 1

Зависимость выхода и $\eta_{\text{пр}}$ раствора полиарилата Ф-7 в трикрезоле от количества едкого патра

Количество NaOH, моли	$\eta_{\text{пр}}$ в трикрезоле (0,5 г/100 мл)	Выход, %
2,0	0,34	81,0
2,1	0,38	87,7
2,2	0,38	83,0
2,4	0,24	78,0

Таблица 2

Зависимость выхода и $\eta_{\text{пр}}$ раствора полиарилата Ф-7 в трикрезоле от природы органического растворителя

Растворитель	$\eta_{\text{пр}}$ в трикрезоле (0,5 г/100 мл)	Выход, %
<i>n</i> -Ксиол	0,38	83,0
<i>n</i> -Гептан	0,12	63,0
Хлороформ	0,44	88,5
Бензол	0,66	83,9
Метиленхлорид	0,61	94,6
Тетрахлорэтан	0,11	24,0

Приложение: Концентрация растворов исходных веществ 0,1 моль/л; количество NaOH 2,2 моля.

Затем нами было изучено влияние природы органических растворителей (при концентрации реагирующих веществ 0,1 моль/л) на выход и молекулярный вес полиарилата Ф-7 (табл. 2). Как видно из табл. 2, наилучшие результаты были получены при применении в качестве органической фазы бензола, метиленхлорида и хлороформа. Минимальный молекулярный вес и выход полимера были получены при использовании в качестве органической фазы тетрахлорэтана и *n*-гептана.

Таблица 3

Зависимость выхода и $\eta_{\text{пр}}$ раствора полиарилата Ф-7 в трикрезоле от количества добавленного эмульгатора (некаля)

Концентрация эмульгатора в водной фазе, %	$\eta_{\text{пр}}$	Выход, %
0,20	0,60	74,5
0,36	0,82	76,5
0,51	0,75	53,5
0,74	0,37	56,0
0,90	1,00	79,0
1,10	0,44	63,5
1,30	0,65	66,5
1,67	0,79	74,5

Приложение: Количество добавленной щелочи (NaOH) — 2,2 моля; концентрация хлорангидрида терефталевой кислоты в органической фазе (бензол) — 0,1 моль/л; к раствору анилида фенол-фталеина концентрации 0,1 моль/л добавляли необходимое количество 10%-ного раствора некаля.

Таблица 4

Влияние на выход и $\eta_{\text{пр}}$ раствора полиарилата Ф-7 в трикрезоле добавки триэтилбензиламмонийхлорида

Поликонденсация проводится	$\eta_{\text{пр}}$	Выход, %
без добавки	0,44	83,9
с триэтилбензиламмонийхлоридом	0,74	97,0
с эмульгатором	1,00	73,2
с триэтилбензиламмонийхлоридом и эмульгатором	1,08	84,5

Приложение: Органическая фаза — бензол; количество щелочи (NaOH) — 2,2 моля; концентрация исходных веществ — 0,1 моль/л; эмульгатор — некаля, 0,9% от веса водной фазы; количество триэтилбензиламмонийхлорида — 1% от веса хлорангидрида терефталевой кислоты.

Зависимость молекулярного веса и выхода полиарилата Ф-7 от изменения концентрации растворов исходных веществ была изучена нами при применении в качестве органической фазы метиленхлорида, *n*-ксилола, хлороформа и бензола (рис. 1). Из рис. 1 видно, что полиарилаты максимального молекулярного веса были получены при работе со сравнительно (в отношении полиарилатов диана) высокими концентрациями: 0,20 моль/л в хлороформе и 0,15 моль/л в *n*-ксилоле.

Из литературных данных известно, что применение эмульгатора оказывает существенное влияние на величину молекулярного веса полимера, синтезируемого межфазной поликонденсацией [6]. Нами были проведены опыты в ряде органических растворителей с использованием некаля при различных его концентрациях. Наилучшие результаты были получены при использовании бензола в качестве органического растворителя.

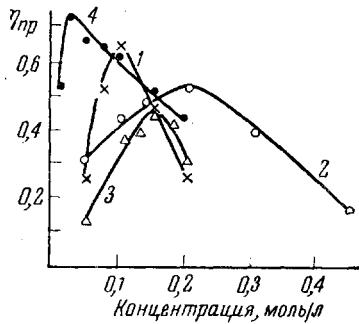


Рис. 1

Рис. 1. Влияние концентрации растворов исходных веществ на $\eta_{пр}$ раствора полиарилата Ф-7 в трикрезоле при использовании в качестве органического растворителя:

1 — метиленхлорида; 2 — хлороформа; 3 — n-ксилола; 4 — бензола

Рис. 2. Зависимость $\eta_{пр}$ раствора полиарилата Ф-7 в трикрезоле от концентрации анилида фенолфталеина в водной фазе (A_1) при постоянной концентрации хлорангидрида терефталевой кислоты (0,1 моль/л) в органической фазе (бензоле).

NaOH — 2,2 моля, эмульгатор — некаль, 0,9% от веса воды

В табл. 3 показано влияние на молекулярный вес полиарилата Ф-7 количества добавляемого эмульгатора при поликонденсации с применением бензола в качестве органического растворителя. Как видно из табл. 3, наилучший результат был получен при проведении межфазной поликонденсации в присутствии 0,9% эмульгатора.

Далее нами было исследовано влияние на молекулярный вес полиарилата Ф-7 концентрации исходных веществ в водной фазе при постоянной концентрации хлорангидрида терефталевой кислоты в органической фазе (бензоле) с использованием эмульгатора.

Как видно из рис. 2, полиарилат Ф-7 наибольшего молекулярного веса получался при проведении реакции с неодинаковыми концентрациями исходных веществ в водной и органической фазах.

Из литературных данных известно, что в качестве катализаторов межфазной поликонденсации могут быть использованы четвертичные аммониевые основания и их соли [7, 8]. Нами было исследовано влияние на молекулярный вес и выход полиарилата Ф-7 триэтилбензиламмонийхлорида при проведении межфазной поликонденсации как с применением эмульгатора, так и без него. Полученные данные приведены в табл. 4.

Из табл. 4 видно, что проведение межфазной поликонденсации в присутствии триэтилбензиламмонийхлорида вызывает значительное повышение молекулярного веса полиарилата в том случае, когда реакция проводится в отсутствие эмульгатора. При проведении же реакции с эмульгатором применение триэтилбензиламмонийхлорида практически не оказывает влияния на молекулярный вес образующегося полимера; однако применение триэтилбензиламмонийхлорида в обоих случаях увеличивает выход полиарилата.

Таким образом, на основании приведенных результатов можно заключить, что из всех проведенных нами опытов оптимальным оказался следующий. 0,1 M раствор хлорангидрида терефталевой кислоты приливают в

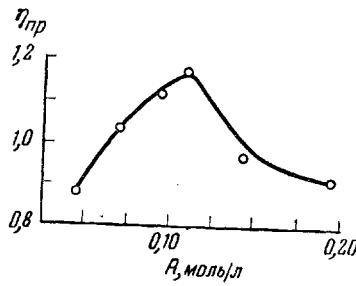


Рис. 2

течение 8—10 мин. к 0,114 M щелочному раствору анилида фенолфталеина (количество едкого натра 2,2 моля на моль анилида фенолфталеина), содержащему 0,9% некаля (от количества воды), после чего реакционную смесь перемешивают еще 20 мин.

Выводы

1. Исследованы закономерности образования методом межфазной поликонденсации полиарилата Ф-7 (полиарилат на основе хлорангидрида терефталевой кислоты и анилида фенолфталеина).

2. Установлена возможность получения межфазной поликонденсацией полиарилата Ф-7 с приведенной вязкостью раствора в трикрезоле более единицы.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
13 VIII 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, С. В. Береза, Высокомолек. соед., **6**, 1403, 1964.
2. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Т. А. Сидоров, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1962, 1416.
3. Т. С. Князева, В. В. Коршак, М. С. Акутиц, М. М. Кулева, С. В. Виноградова, Л. А. Родивилова, Г. П. Недопекина, П. М. Валецкий, С. А. Морозова, С. Н. Салазкин, Пласт. массы, 1962, № 12, 37.
4. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. С. Лебедева, Высокомолек. соед., **2**, 61, 1960.
5. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. С. Лебедева, Высокомолек. соед., **2**, 977, 1960.
6. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. С. Лебедева, Высокомолек. соед., **2**, 1162, 1960.
7. A. Conix, Industr. Chim. belges, **22**, 1457, 1957.
8. A. Conix, Industr. and Engng Chem., **51**, 147, 1959.
9. W. M. Eageckson, J. Polymer Sci., **40**, 399, 1959.

HETEROCHAIN POLYESTERS

XLI. SYNTHESIS OF POLYARYLATES OF PHENOLPHTHALEIN ANILIDE BY INTERFACIAL POLYCONDENSATION

S. V. Vinogradova, V. V. Korshak, S. N. Salazkin, S. V. Bereza

Summary

The interfacial polycondensation of phenolphthalein anilide with terephthaloyl chloride has been investigated. It has been found that by this method a polyarylate with an η_{red} value in tricresol solution above 1,0 can be obtained.