

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VII

СОЕДИНЕНИЯ

1965

№ 2

УДК 678.674

ОКРАШЕННЫЕ ПОЛИАРИЛАТЫ НА ОСНОВЕ
3,3'-АЗОБЕНЗОЛДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ *

*B. B. Коршак, С. В. Виноградова,
И. П. Антонова-Антипова*

Трудности, имеющие место при окраске изделий из полиэфиров [1], вызывают определенный интерес к получению структурно окрашенных полиэфиров.

В предыдущем сообщении этой серии были описаны полиарилаты, полученные на основе 4,4'-азобензодикарбоновой кислоты, и изучена зависимость свойств синтезированных полимеров от строения исходных компонентов [2]. Все полученные полиарилаты были окрашены в красные тона вследствие наличия хромофорной группировки — N=N — в исходном хлорангидриде.

Целью данной работы являлось получение структурно окрашенных полиарилатов на основе 3,3'-азобензодикарбоновой кислоты (АБДК) и

Таблица 1

Однородные полиарилаты 3,3'-азобензодикарбоновой кислоты

Полиарилат, №	Исходный двухатомный фенол	Выход, %	$\eta_{\text{пр}}$ в трикремозоле, дл/г	T. размягч. (в капилляре), °C	Структура
1	Феполфталеин	85	0,46	320—335 **	Аморфный
2	Диан	80	0,75	350—380	
3	Диан *	70	0,88	265—300 **	
4	Гидрохинон	75	0,42 **	>400	
5	Резорцин	75	0,13 **	232—250	Кристаллический
					Аморфный

* Полиарилат получен методом межфазной поликонденсации. Остальные полиарилаты получены методом равновесной поликонденсации в растворе.

** Температура течения полиарилата 1, определенная из термомеханической кривой, равняется 220°, полиарилата 3—170°.

изучение влияния строения исходных веществ на свойства получающихся полиарилатов.

Использование хлорангидрида АБДК, окрашенного в желтый цвет, в качестве исходного кислотного агента для синтеза полиарилатов является интересным потому, что позволяет ожидать такой же окраски от получаемых полимеров. В связи с тем, что эта окраска обуславливается наличием хромофорной азогруппы в полимерной цепи, такое окрашивание должно быть прочным.

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

* 68-е сообщение из серии «О гетероцепных полиэфирах».

Таблица 2

Смешанные полиарилаты 3,3'-азобензольдикарбоновой и терефталевой (ТФ) или изофтальевой (ИФ) кислот с фенолфталеином

Молярное соотношение хлорангидридов	Выход, %	$\eta_{\text{пр}} \text{ в трикремезоле, дL/g}$	Т. размягч. (в капилляре), °C
АБДК : ТФ			
1 : 0	85	0,46	320—335
0,8 : 0,2	75	0,72	315—340
0,6 : 0,4	85	0,56	304—325
0,5 : 0,5	90	0,52	300—318
0,4 : 0,6	85	0,59	280—300
0,2 : 0,8	80	0,41	305—325
0,1 : 0,9	85	0,47	310—333
0 : 1	90	0,80	330—350
АБДК : ИФ			
0,5 : 0,5	80	0,66	226—250
0,1 : 0,9	83	0,25	236—252
0,05 : 0,95	74	0,27	245—261

Таблица 3

Смешанные полиарилаты хлорангидридов 3,3'- и 4,4'-азобензольдикарбоновых кислот, взятых в равномолярном соотношении

Двухатомный фенол	Выход, %	$\eta_{\text{пр}} \text{ в трикремезоле, дL/g}$	Т. размягч. (в капилляре), °C
Диан *	80	0,64	200—240
Фенолфталеин*	80	0,40	260—280

* Структура аморфная.

Таблица 4

Прочность на разрыв (σ) и относительное удлинение при разрыве (ϵ) неориентированных пленок полиарилатов на основе 3,3'-азобензольдикарбоновой кислоты

№ п.п.	Полиарилат (исходные вещества и их молярное соотношение)	$\eta_{\text{пр}} \text{ в трикремезоле, дL/g}$	$\sigma, \text{kG/cm}^2$	$\epsilon, \%$
1	Хлорангидрид АБДК, хлорангидрид ТФ, фенолфталеин, 0,8 : 0,2 : 1	0,72	860	8
2	То же в соотношении 0,6 : 0,4 : 1	0,56	640	9
3	» » 0,5 : 0,5 : 1	0,52	570	6
4	» » 0,4 : 0,6 : 1	0,59	600	5
5	» » 0,2 : 0,8 : 1	0,41	570	6
6	» » 0,1 : 0,9 : 1	0,47	450	6
7	Хлорангидрид АБДК, хлорангидрид ИФ, фенолфталеин, 0,5 : 0,5 : 1	0,66	530	9
8	Хлорангидрид АБДК, хлорангидрид 4,4'-азобензольдикарбоновой кислоты, фенолфталеин, 0,5 : 0,5 : 1	0,64	550	8

Обсуждение результатов

Данные, приведенные в табл. 1—4, показывают, что свойства полиарилатов на основе АБДК зависят от строения исходных компонентов.

Наиболее высокой температурой размягчения обладает полиарилат АБДК с гидрохиноном, что, по-видимому, связано с большей жесткостью и более высокой регулярностью строения его полимерной цепи. Температура размягчения значительно понижается при переходе от полиарилата гидрохинона к полиарилату резорцина. Так, если однородный полиарилат АБДК и гидрохинона имеет температуру размягчения выше 400°, то полиарилат резорцина размягчается около 230—250° (см. полимеры 1 и 5, табл. 1).

Способ получения полиарилатов также влияет на температуру их размягчения. Полиарилаты АБДК с дианом были получены как методом равновесной, так и межфазной поликонденсации. Полиарилат, полученный равновесной поликонденсацией, имеет более высокую температуру размягчения. Это может быть объяснено, по-видимому, тем, что полимеры, получающиеся при равновесной поликонденсации, имеют меньшую полидисперсность.

Температура размягчения полиарилатов снижается при использовании для их синтеза смеси хлорангидридов 3,3'- и 4,4'-азобензольдикарбоновых кислот. Так, смешанные полиарилаты 3,3'- и 4,4'-азобензольдикарбоновых кислот с дианом и фенолфталеином, полученные при молярном соотношении исходных веществ 0,5:0,5:1, имеют температуры размягчения 200—240 и 260—280° соответственно, в то время как температуры размягчения однородных полиарилатов 3,3'- и 4,4'-азобензольдикарбоновых кислот с фенолфталеином составляют 320—335° и 328—352° соответственно, а с дианом температуры размягчения лежат выше 350°.

Смешанные полиарилаты АБДК и терефталевой (соответственно изофталевой) кислот с фенолфталеином имеют достаточно высокие температуры размягчения, причем изменение этих температур в ряду смешанных полиарилатов на основе терефталевой кислоты проходит через минимум, приходящийся на смешанный полиарилат, содержащий в своем составе 40 мол. % АБДК.

На температуру размягчения полиарилатов оказывает влияние и взаимное расположение карбоксильных групп в молекуле азобензольдикарбоновой кислоты. Большинству однородных и смешанных полиарилатов 4,4'-азобензольдикарбоновой кислоты [2] свойственны более высокие температуры размягчения, чем соответствующим полиарилатам АБДК. Так, однородный полиарилат 4,4'-азобензольдикарбоновой кислоты с фенолфталеином имеет температуру размягчения 328—352°, в то время как температура размягчения полиарилата АБДК с фенолфталеином составляет 320—335°. Это, по-видимому, связано с более симметричным строением полимерных цепей полиарилатов 4,4'-азобензольдикарбоновой кислоты и вытекающей из этого более плотной их упаковкой. Гомополиарилат АБДК с гидрохиноном согласно данным рентгеноструктурного исследования кристалличен. Все остальные полиарилаты АБДК имеют аморфную структуру.

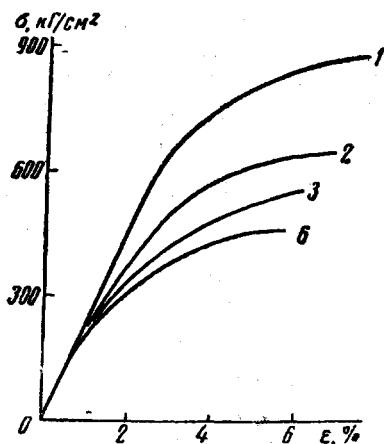


Рис. 1. Зависимость напряжения от относительного удлинения неориентированных пленок полиарилатов 3,3'-азобензольдикарбоновой кислоты. Номера кривых соответствуют номерам полиарилатов в табл. 4

лот. Так, смешанные полиарилаты АБДК и терефталевой (соответственно изофталевой) кислот с фенолфталеином, полученные при молярном соотношении исходных веществ 0,5:0,5:1, имеют температуры размягчения 200—240 и 260—280° соответственно, в то время как температуры размягчения однородных полиарилатов 3,3'- и 4,4'-азобензольдикарбоновых кислот с фенолфталеином составляют 320—335° и 328—352° соответственно, а с дианом температуры размягчения лежат выше 350°.

Смешанные полиарилаты АБДК и терефталевой (соответственно изофталевой) кислот с фенолфталеином имеют достаточно высокие температуры размягчения, причем изменение этих температур в ряду смешанных полиарилатов на основе терефталевой кислоты проходит через минимум, приходящийся на смешанный полиарилат, содержащий в своем составе 40 мол. % АБДК.

На температуру размягчения полиарилатов оказывает влияние и взаимное расположение карбоксильных групп в молекуле азобензольдикарбоновой кислоты. Большинству однородных и смешанных полиарилатов 4,4'-азобензольдикарбоновой кислоты [2] свойственны более высокие температуры размягчения, чем соответствующим полиарилатам АБДК. Так, однородный полиарилат 4,4'-азобензольдикарбоновой кислоты с фенолфталеином имеет температуру размягчения 328—352°, в то время как температура размягчения полиарилата АБДК с фенолфталеином составляет 320—335°. Это, по-видимому, связано с более симметричным строением полимерных цепей полиарилатов 4,4'-азобензольдикарбоновой кислоты и вытекающей из этого более плотной их упаковкой. Гомополиарилат АБДК с гидрохиноном согласно данным рентгеноструктурного исследования кристалличен. Все остальные полиарилаты АБДК имеют аморфную структуру.

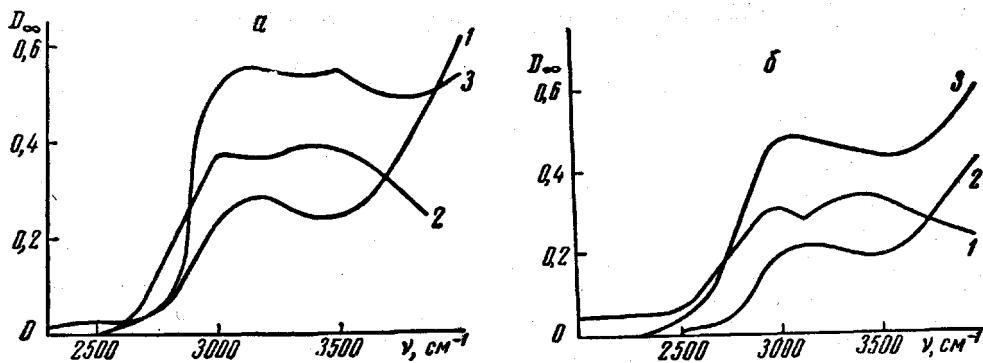


Рис. 2. УФ-спектры поглощения: а — полиарилатов фенолфталеина с: 1 — 3,3'-азобензойлдикарбоновой кислотой, 2 — 4,4'-азобензойлдикарбоновой кислотой, 3 — смесью 3,3'- и 4,4'-азобензойлдикарбоновой кислот (молярное соотношение 0,5 : 0,5); б — полиарилатов диана с: 1 — 3,3'-азобензойлдикарбоновой кислотой, 2 — 4,4'-азобензойлдикарбоновой кислотой, 3 — смесью 3,3'- и 4,4'-азобензойлдикарбоновой кислот (молярное соотношение 0,5 : 0,5).

Толщина слоя 5 мм, растворитель — хлороформ

Однородные и смешанные полиарилаты АБДК с фенолфталеином хорошо растворимы в тетрахлорэтане, хлороформе, циклогексаноне, трикрезоле. Так, для ряда этих полиарилатов растворимость в указанных выше растворителях составляет выше 500 г/л. Однородные полиарилаты АБДК с другими двухатомными фенолами лишь частично растворимы в приведенных выше растворителях. Практически нерастворимы они в бензоле и толуоле. Полиарилат АБДК и диана, полученный методом межфазной поликонденсации, обладает несколько большей растворимостью, чем аналогичный полиарилат, синтезированный равновесной поликонденсацией в растворе при повышенной температуре, что объясняется, очевидно, наличием в полимере, полученном межфазной поликонденсацией, большего содержания низкомолекулярной фракции, которая обладает лучшей растворимостью.

Улучшить растворимость полиарилатов азобензойлдикарбоновых кислот можно путем замены части хлорангидрида одной кислоты на их смесь. Так, смешанный полиарилат 3,3'- и 4,4'-азобензойлдикарбоновых кислот с дианом (молярное соотношение исходных веществ 0,5:0,5:1 соответственно) хорошо растворим в хлороформе, тетрахлорэтане, циклогексаноне, трикрезоле (>500 г/л). Однородные же полиарилаты каждой из этих кислот с дианом весьма ограниченно растворимы в этих растворителях.

Хорошая растворимость ряда полученных нами полиарилатов АБДК (в первую очередь полиарилатов на основе фенолфталеина) в некоторых растворителях облегчает их переработываемость, в частности изготовление пленок из растворов.

Как видно из данных табл. 4 и рис. 1, где в качестве примера представлена графическая зависимость прочностей пленок на разрыв от

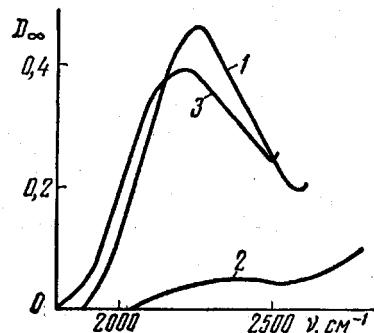


Рис. 3. Спектры поглощения в видимой области спектра полиарилатов с фенолфталеином: 1 — 3,3'-азобензойлдикарбоновой кислоты, 2 — смеси 3,3'- и 4,4'-азобензойлдикарбоновых кислот (молярное соотношение 0,5 : 0,5), 3 — 4,4'-азобензойлдикарбоновой кислоты.

Толщина слоя 5 мм, растворитель — хлороформ

относительного удлинения для неориентированных пленок смешанных полиарилатов АБДК, поливом из 5%-ных растворов этих полимеров в хлороформе могут быть получены прочные пленки. Эти пленки обладают удовлетворительной прочностью при повышенных температурах. Так, пленка, полученная из полиарилата молярного состава АБДК: терефталевая кислота: фенолфталеин 0,8:0,2:1, при 100° имеет прочность при растяжении 330 кг/см² и относительное удлинение при разрыве ~6%.

На рис. 2, а и б представлены УФ-спектры поглощения полиарилатов 3,3'- и 4,4'-азобензодикарбоновых кислот с фенолфталеином и дианом. Из них видно, что при переходе от полиарилатов АБДК к полиарилатам 4,4'-азобензодикарбоновой кислоты происходит батохромное смещение.

Полиарилаты АБДК окрашены в желтый цвет, полиарилаты 4,4'-азобензодикарбоновой кислоты — в красный цвет, смешанные полиарилаты 3,3'- и 4,4'-азобензодикарбоновых кислот имеют оранжевую окраску.

На рис. 3 представлены спектры поглощения полиарилатов 3,3'- и 4,4'-азобензодикарбоновых кислот с различными двухатомными фенолами в видимой области спектра. Видно, что максимумы полос поглощения полиарилатов расположены в интервале 4350—5000 Å. Наиболее интенсивная окраска свойственна гомополимерам. В ряду смешанных полиарилатов окраска заметно ослабевает по мере уменьшения молярной доли окрашенного хлорангидрида в смеси исходных компонентов. Однако полиарилаты получаются еще окрашенными, даже при содержании в смеси исходных компонентов хлорангидрида азобензодикарбоновой кислоты в количестве всего лишь 5 мол.%. Пленки, полученные из данных полиарилатов, имеют большую интенсивность окраски, чем порошкообразные полимеры.

Экспериментальная часть

Полиарилаты АБДК были синтезированы как методом равновесной, так и межфазной поликонденсации. Равновесная поликонденсация была осуществлена в высококипящих растворителях (соловол или дигитолилметан) при использовании в качестве исходных веществ хлорангидридов АБДК, терефталевой и изофталевой кислот, фенолфталеина диана, диаллилдиана, гидрохинона и резорцина [2].

АБДК была получена с выходом 80—90% diazotированием *m*-аминобензойной кислоты с последующим разложением diaзосоединения [4].

Хлорангидрид АБДК был синтезирован при взаимодействии в течение 4—5 час. хлористого тионила с АБДК в присутствии 1—2% пиридина в качестве катализатора. Выход хлорангидрида АБДК составляет 80—90% от теоретич.; т. пл. 83,5—84,5° (из *n*-октана).

Выводы

1. Синтезированы однородные и смешанные полиарилаты 3,3'-азобензодикарбоновой кислоты, окрашенные в желтый цвет, и исследованы их свойства.

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

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

4. Однородные и смешанные полиарилаты 3,3'-азобензодикарбоновой кислоты на основе фенолфталеина легко образуют из растворов окрашенные в желтые тона прочные, прозрачные пленки.

5. Сняты УФ-спектры поглощения синтезированных полиарилатов, показывающие батохромное смещение при переходе от полиарилатов 3,3'-азобензодикарбоновой кислоты к полиарилатам 4,4'-азобензодикарбоновой кислоты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волокна из синтетических полимеров, под ред. Хилла, Изд. ин. лит., 1957, стр. 482.
2. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, И. П. Антонова-Антипова, Высокомолек. соед., 6, 2474, 1964.
3. А. Гилем, Е. Штерн, Электронные спектры поглощения органических соединений, Изд. ин. лит., 1957.
4. E. R. Atkinson, H. I. Lawer, Синтез органических препаратов, Сб. 1, Изд. ин. лит., 1949, стр. 209.

COLORED POLYARYLATES FROM 3,3'-AZOBENZENEDICARBOXYLIC ACID

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

Summary

Yellow homogeneous and mixed polyarylates have been synthesized from 3,3'-azobenzeneddicarboxylic acid and their properties have been investigated. The effect of the initial substance structure on the physicochemical properties of the polyarylates has been elucidated. Homogeneous and mixed polyarylates of 3,3'-azobenzeneddicarboxylic acid with phenolphthalein have been found to possess good solubility in organic solvents and high softening points. They easily form strong, transparent, yellow films from their solutions.
