

УДК 541.64+678.674

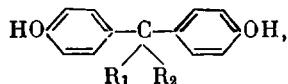
**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИАРИЛАТОВ
С КАРБОКСИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ**

*М. Н. Богданов, С. Н. Харьков, И. А. Спирин,
А. У. Лещинер, Л. А. Пляшкевич*

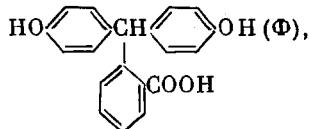
В последнее время, в связи с выявлением ряда ценных свойств [1], практическое значение полиарилатов увеличивается и круг работ в области их синтеза расширяется. Расширение ассортимента полиарилатов может иметь место не только за счет применения новых мономеров. Поликонденсация на границе раздела фаз, при помощи которой проводится синтез этих полимеров, дает возможность получать полиарилаты с реакционными группами, позволяющими осуществлять модификации свойств в результате химических превращений.

В данной работе были получены полиарилаты с карбоксильными группами и изучены некоторые их свойства. Введение карбоксильных групп представлялось интересным в связи с приданием полиарилатам растворимости в растворах оснований, повышением теплостойкости за счет образования солеобразных спивков и применением в качестве ионообменников.

Синтез полимеров основан на межфазной поликонденсации дигалоидангидридов дикарбоновых кислот и дифенолов, содержащих карбоксильные группы, так как эти группы не участвуют в данной реакции полимеробразования и переходят в полимер. Дифенолами, пригодными для введения реакционной группы, являются соединения типа



в которых один или оба радикала содержат карбоксили * . В качестве такого соединения был применен 4,4'-диокси-2''-карбокситрифенилметан



получающийся при восстановлении фенолфталеина [2].

Другие соединения этого же типа могут быть синтезированы конденсацией фенола с альдегидо- и кетокарбоновыми кислотами (см., например, [3]). Соединения, содержащие окси- и карбоксильные группы в одном ядре, могут быть неактивными в том случае, если эти группы находятся

* К моменту завершения работы в литературе появились некоторые сведения о таких полимерах [5].

в орто-положении (например, 4,4'-диокси-3,3'-дикарбоксидифенилметан и 2,5-диокситерефталевая кислота), по-видимому, вследствие дезактивации OH-групп в результате образования водородной связи между протоном гидроксила и кислородом карбоксильной группы [4]. Дихлорангидридом ароматической дикарбоновой кислоты, вводящим карбоксильную группу в состав полимеров, являлся дихлорангидрид тримезиновой кислоты (X_1), синтезированный частичным гидролизом трихлорангидрида. В качестве других мономеров применяли терефталоилхлорид (X_2) и 2,2-ди-(4-окси-фенил)-пропан (D).

Условия получения полиарилатов с карбоксильными группами и некоторые их свойства

Опыт, №	Молярное соотношение $X_1 : X_2 : D : \Phi : \text{Щ}$	Весовое соотношение растворителя : вещество		Выход полимера, %	Свойства полимеров			Т. пл. (с разложением), °C	Вязкость**			
					растворимость							
		вода : щелочь	углеводород * : хлорангидрид		1%-ный NaOH	крезол	тетрахлорэтан					
1	0 : 1,0 : 0 : 1,0 : 3,3	77	50	50	+	+	—	>280	0,25			
2	0 : 5,0 : 4,0 : 1,0 : 12,6	100	49	92	+	+	—	>>300	0,30			
3	1,0 : 0 : 1,0 : 0 : 3,2	190	100	60	—	—	—	240—260				
4	1,0 : 1,0 : 2,0 : 0 : 4,4	230	90	33	—	+	—	250—260	0,14			
5	1,0 : 2,4 : 3,4 : 0 : 7,5	230	96	31	—	—	+	250—260	0,19			
6	1,0 : 21,0 : 22,0 : 0 : 49,0	230	96	73	—	—	+	310—320	0,47			

* Растворитель в опытах 1 и 2 — *n*-ксилол, в опытах 3—6 — бензол.

** Удельную вязкость полимеров определяли для раствора 0,5 г полимера в 100 мл растворителя (в опытах 1—4 в трикрезоле, в опытах 5 и 6 — в тетрахлорэтане).

Свойства полученных полиарилатов в значительной степени зависят от строения примененных исходных мономеров. Все полиарилаты, полученные с участием X_1 , плохо растворимы в разбавленных щелочах; при длительном воздействии более крепких растворов (например 10%-ного едкого кали) растворение имеет место, однако, со значительным гидролитическим расщеплением. Полимеры X_1D также плохо растворимы в крезоле и тетрахлорэтане; при введении полиэтилентерефталатных звеньев в результате сополиконденсации появляется растворимость в ароматических спиртах. В отличие от X_1D , полиакрилаты $X_2\Phi$ на холода легко растворяются в разбавленных щелочах (например в 1%-ном едком натре) и в ароматических спиртах, по-видимому, вследствие рыхлости упаковки макромолекул и ослабления межмолекулярных связей в результате наличия громоздких боковых ответвлений.

Вязкости сополиарилатов по мере возрастания содержания остатков X_1 уменьшаются, что может быть связано с легкой гидролизуемостью X_1 , быстро переходящего в щелочной раствор в виде соли. В сополиконденсации активность X_2 выше активности X_1 ; например, при исходных молярных соотношениях $X_2 : X_1 = 2 : 1$ молярное соотношение остатков этих мономеров в сополиарилате, судя по содержанию металла в полимерной соли, составляет 8 : 1. При нагревании синтезированные полиарилаты плавятся с разложением при температурах выше 240°.

Экспериментальная часть

Дихлорангидрид тримезиновой кислоты, 10,60 вес. ч. трихлорангидрида тримезиновой кислоты растворили в 8 вес. ч. ацетона, обезвоженного поташом и затем терефталоилхлоридом и добавили 0,72 вес. ч. воды. Раствор хранили при комнатной температуре 18 час.; ацетон отогнали без нагревания и остаток высушивали над фосфорным ангидридом. Вещество экстрагировали сначала 50 вес. ч. петролейного эфира (т. кип. 80—90°) и затем 25 вес. ч. кипящего бензола. Вещество, полученное при охлаждении бензольной вытяжки, перекристаллизовали из 10 вес. ч.

бензола. Получили 4,16 вес. ч. (50%) дихлорангидрида тримезиновой кислоты с т. пл. 120,0—121,0°.

Найдено, %: Н 1,87; 1,93; С 43,84; 43,49; Cl 28,53; 28,28.
 $C_9H_4O_4Cl_2$. Вычислено, %: Н 1,62; С 43,32; Cl 28,74.

Нейтрализационный эквивалент продуктов гидролиза: вычисленный — 49,4, найденный — 49,0; 49,5.

Углеводородные отработанные растворы были упарены и остаток обработан горячей водой. Получили обратно 2,70 вес. ч. тримезиновой кислоты; найденный нейтрализационный эквивалент — 69,2; 69,5; вычисленный — 70,0.

Синтез полиарилатов осуществляли при интенсивном перемешивании пропеллерной мешалкой (3000 об./мин) смеси растворов дихлорангидрида в углеводороде и ароматического гликоля в растворе натриевой щелочи (Щ) при комнатной температуре в течение 30—40 мин. Вещество, отфильтрованное после подкисления, промывали водой, ацетоном, метанолом и высушивали. Условия некоторых опытов поликонденсации и свойства полимеров сведены в таблицу.

Выводы

Синтезированы новые полиарилаты, содержащие свободные карбоксильные группы, и изучены некоторые свойства этих полимеров.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
2 VII 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, М. С. Акутина, С. В. Виноградова, Пласт. массы, 1962, № 2, 8.
2. O. E. Schultz, L. Gellar, Arch. Pharmazie, 288, 234, 1955; Chem. Abstrs., 50, 4143, 1956.
3. Англ. пат. 790373; Chem. Abstrs., 52, 15587, 1958.
4. А. А. Спрысков, А. А. Голубкин, Ж. общ. химии, 31, 902, 1961.
5. P. W. Morgan, J. Polymer Sci., A2, 457, 1964.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF CARBOXYL-CONTAINING POLYARYLATES

*M. N. Bogdanov, S. N. Kharkov, I. A. Spirina,
A. U. Leshchiner, L. A. Plyashkevich*

Summary

New polyarylates with carboxyl-containing side chains have been prepared by interfacial polycondensation of the dihalides of dicarboxylic acids with diphenols. Some properties of these polymers in relation to their structure have been investigated.