

УДК 678.674

ОКРАШЕННЫЕ ПОЛИАРИЛАТЫ НА ОСНОВЕ НЕКОТОРЫХ  
ДИОКСИАНТРАХИНОНОВ \*

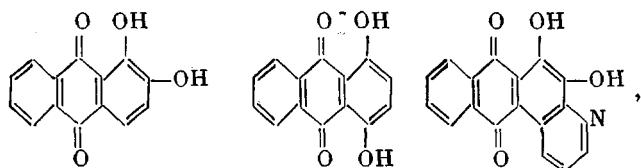
*B. B. Коршак, С. В. Виноградова,  
И. П. Антонова-Антипова*

Широкий интерес, пробудившийся в последние годы к изделиям из полиэфиров, связан с наличием у этого класса полимеров ряда ценных свойств. Изделия из полиэфиров находят все более разнообразное применение в различных отраслях техники и все чаще возникает необходимость их окрашивания [1—4].

Для упрощения процесса получения окрашенных полимеров за счет устраниния сложной стадии крашения, а также для получения прочных окрасок нами был осуществлен синтез полиарилатов (полиэфиров двухатомных фенолов и дикарбоновых ароматических кислот) на основе окрашенных исходных соединений.

В предыдущих сообщениях этой серии были описаны полиарилаты 3,3'- и 4,4'-азобензодикарбоновых кислот и изучена зависимость свойств полученных полимеров от их строения [5, 6].

Целью данной работы является синтез новых окрашенных полиарилатов на основе следующих диоксантрахинонов:



а также изучение влияния строения звена полученных полимеров на их свойства. Кроме того, синтез полиарилатов на основе диоксантрахинонов представлял интерес еще и потому, что, исходя из способности диоксантрахинонов давать окрашенные хелатные соединения с рядом металлов [7], можно было предполагать, что полиарилаты этого типа можно модифицировать за счет обработки металлами.

Данные о синтезированных нами полиарилатах приведены в табл. 1 и 2 и на рис. 1—3.

## Обсуждение результатов

Как видно из табл. 1, свойства полиарилатов на основе диоксантрахинонов зависят от строения исходных компонентов.

Наибольшей температурой размягчения (475—500°) обладает гомополиарилат хинизарина с терефталевой кислотой (ТК). Это можно объяснить большой жесткостью полимерной цепи этого полимера, вызванной

\* 71-е сообщение из серии «О гетероцепных полиэфирах».

Таблица 1

**Однородные полиарилаты ализарина, хинизарина и ализаринового синего  
с терефталевой и изофталевой кислотами**

Полимер, №	Исходные компоненты		Выход полимера, %	$\eta_{sp}$ в трикрезоле, дL/g	Т. размягч., °C	Структура	Цвет
	хлорангидрид	двуихатомный фенол					
1	TK	Ализарин	70	0,14	157—170	Аморфная	Желто-зеленый
2	IK	То же	36	0,10	150—162	То же	
3	TK	Хинизарин	68	0,30**	475—500*** с разлож.	Кристаллическая	То же
4	IK	То же	78	0,40**	450—480*** с разлож.	То же	» »
5	TK	Ализариново- й синий	72	0,10	350—375	» »	Темно-лиловый
6	IK	То же	76	0,10	158—174	Аморфная	Темно-коричневый

\* Температуру размягчения определяли в капилляре. \*\* Вязкость растворимой части полимера определена в смеси тетрахлорэтана с фенолом (3 : 1). \*\*\* Температура течения полимера 3, определенная из термомеханической кривой, составляет  $\sim 410^\circ$ , полимера 4 —  $\sim 300^\circ$ .

наличием в ней большого числа ароматических ядер, а также высокой степенью ее регулярности, проистекающей из-за расположения у исходных компонентов функциональных групп в *пара*-положении. Некоторое нарушение регулярности построения цепи за счет использования при синтезе вместо TK изофталевой кислоты (IK) приводит к снижению температуры размягчения до 450—480° (см. полимеры 1 и 2 табл. 1). Гомополиарилаты ализарина обладают низкой температурой размягчения (150—170°), что связано со значительным нарушением регулярности строения цепи из-за наличия в исходном двухатомном феноле функциональных групп в *ортого*-положении. Усложнение же молекулы ализарина за счет включения в нее дополнительного азотсодержащего цикла приводит к тому, что полиарилату ализаринового синего с TK свойственна высокая температура размягчения (350—378°). Однако полиарилат этого же двухатомного фенола с IK по температуре размягчения близок к полиарилатам ализарина.

В ряду смешанных полиарилатов хинизарина и фенолфталеина с IK и TK, а также ализаринового синего и фенолфталеина с TK по мере уменьшения молярной доли диоксантрахинона в смеси исходных компонентов температуры размягчения полиарилатов проходят через минимум, приходящийся на полиарилат молярного состава: диоксантрахинон : фенолфталеин : хлорангидрид, равного 0,5 : 0,5 : 1. В серии же смешанных полиарилатов ализарина с IK и TK, а также ализаринового синего и фенолфталеина с IK происходит повышение температуры размягчения полиарилата по мере возрастания молярной доли фенолфталеина в смеси исходных компонентов (рис. 1).

Результаты рентгеноструктурного исследования данных полиарилатов показали, что гомополиарилаты ализарина с IK и TK, а также полиарилат ализаринового синего с IK являются аморфными веществами. Однородные полиарилаты хинизарина с IK и TK и гомополиарилат ализаринового синего с TK в основном кристалличны. По мере уменьшения содержания в смешанных полиарилатах хинизарина степень кристалличности полимеров уменьшается. Полиарилаты, содержащие 0,05 моля хинизарина, имеют аморфную структуру.

Растворимость гомополиарилатов хинизарина в ряде органических растворителей (трикрезол, хлороформ, тетрахлорэтан, циклогексанон) незначительна. По мере уменьшения молярной доли хинизарина в составе сме-

шанного полиарилата до 0,5—0,4 моля и ниже растворимость смешанных полиарилатов с фенолфталеином и ИК и ТК повышается до 500 г/л. Гомополиарилаты ализарина и ализаринового синего растворяются в перечисленных выше растворителях в количествах 50—100 г/л. У смешанных полиарилатов ализарина и ализаринового синего, содержащих менее 0,6 моля исходного диоксиантрахинона, растворимость в перечисленных выше растворителях увеличивается до 500 г/л.

Хорошая растворимость ряда полученных полиарилатов облегчает изготовление пленок из растворов. В табл. 2 в качестве примера приведены данные о прочности на разрыв и относительном удлинении при разрыве неориентированных пленок некоторых смешанных полиарилатов, полученных поливом из 5%-ных растворов этих полимеров в хлорформе. Из них видно, что пленки на основе хинизарина и ализаринового синего, обладая хорошей прочностью при комнатной температуре, сохраняют ее и при повышенных температурах. Хорошую прочность на разрыв, в ряде случаев даже несколько увеличивая ее, сохраняют пленки и после предварительного прогрева при 250° как в вакууме, так и на воздухе.

Обработка раствора полимера на основе ализаринового синего металлическим производным, сопровождающаяся обарованием в полимерной цепи небольшого количества клещневидных структур за счет взаимодействия с металлом концевых групп диоксиантрахинона, приводит к увеличению вязкости раствора полимера и некоторому возрастанию прочности пленки при комнатной температуре (см. полимеры 3 и 4 в табл. 2). Модуль эластичности пленок различных полиарилатов изменяется незначительно. Для полимеров табл. 2 при комнатной температуре он колеблется в интервале 20 000—28 000  $\kappa\text{Г}/\text{см}^2$ .

Таблица 2  
Прочность на разрыв ( $\sigma$ ,  $\kappa\text{Г}/\text{см}^2$ ) и относительное удлинение при разрыве ( $\varepsilon$ , %) неориентированных пленок, полученных из полиарилатов некоторых диоксиантрахинонов

Поли- мер, №	Исходные компоненты и их соотношение	$\eta_{\text{пр}} \text{ в три-}глицероле},\eta_{d/2}$	Непротретные пленки, испытанные при разных температурах						Пленки, пропретые при 250° разное время, испытаны при комнатной температуре							
			прогреты в вакууме			на воздухе			прогреты 2 часа			на воздухе				
			20°	100°	150°	200°	5 час.	10 час.	2 час.	5 час.	σ	ε	σ	ε	σ	ε
1	Хинизарин : фенолфталеин : ТК 0,05 : 0,05 : 1	0,44	700	10	500	3	300	50	200	10	—	—	1000	20	800	8
2	Хинизарин : фенолфталеин : ИК 0,05 : 0,05 : 1	0,40	800	7	—	—	—	—	—	—	—	—	1000	18	—	—
3	Ализариновый синий : фенолфталеин : ТК 0,05 : 0,95 : 1	0,40	1000	7	500	30	300	50	300	150	1200	10	1100	10	1000	10
4	Ализариновый синий : фенолфталеин : ТК 0,05 : 0,95 : 1	0,62	800	50	600	20	500	50	400	40	1200	15	1000	20	900	20
5	Ализариновый синий : фенолфталеин : ТК 0,01 : 0,99 : 1; То же со Sn	0,86	1200	20	600	40	400	50	300	40	—	—	—	—	—	—

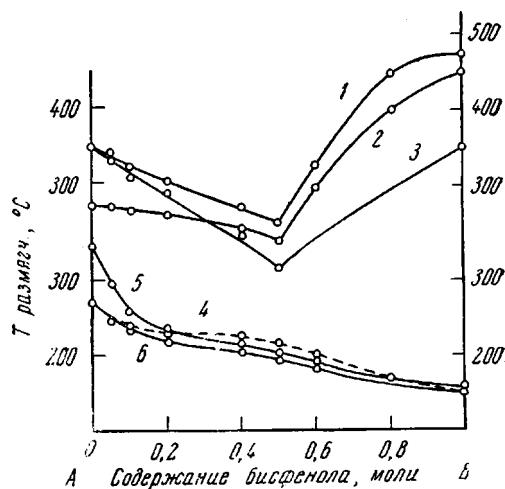


Рис. 1. Зависимость изменения температур размягчения от состава смешанных полиарилатов фенолфталеина: 1 — хинизарина и терефталевой кислоты; 2 — хинизарина и изофталевой кислоты; 3 — ализарина синего и терефталевой кислоты; 4 — ализарина синего и изофталевой кислоты; 5 — ализарина и терефталевой кислоты; 6 — ализарина и изофталевой кислоты.

*A* — фенолфталеин, *B* — диоксиантрахинон

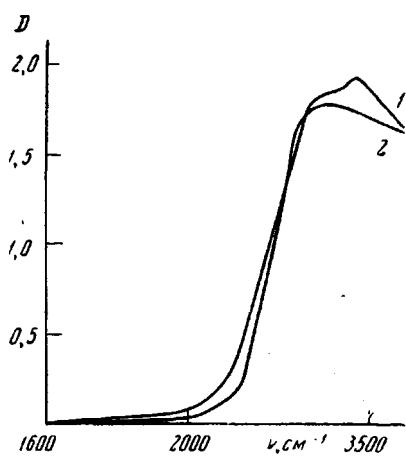


Рис. 2

Рис. 2. Спектры поглощения в видимой области полиарилатов ализарина: 1 — с терефталевой кислотой; 2 — с изофталевой кислотой.

Растворитель — хлороформ (8 мл), навеска 0,0341 г

Рис. 3. Спектры поглощения в видимой и ультрафиолетовой областях полиарилатов изофталевой кислоты: 1 — с хинизарином; 2 — с ализарином; 3 — с ализариновым синим.

Растворитель — хлороформ, толщина слоя 0,50 см

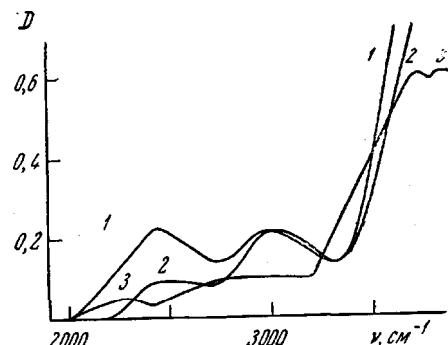


Рис. 3

В соответствии со строением исходных двухатомных фенолов все синтезированные нами полиарилаты были окрашены. Цвет однородных порошкообразных полиарилатов приведен в табл. 1. Все смешанные полиарилаты ализарина и хинизарина с фенолфталеином претерпевают изменения в окраске в зависимости от изменения содержания антрахинона. Так, гомополиарилаты этих антрахинонов окрашены в желто-зеленый цвет, а смешанные полиарилаты, содержащие в 0,05 мол. % ализарина или хинизарина, — в желтый цвет. Смешанные полиарилаты ализаринового синего с терефталевой кислотой в порошкообразном виде окрашены в синий цвет, переходящий в голубой для полиарилатов, содержащих ализариновый синий в количестве, меньшем 0,5 моля.

Растворы в хлороформе всех полиарилатов ализаринового синего с терефталевой кислотой — фиолетового цвета. После введения в раствор соли цинка цвет раствора меняется до синего. Введение соли олова изменяет цвет раствора до вишневого. После введения соли алюминия раствор приобретает темно-коричневый, соли железа — светло-коричневый, соли магния — коричневый цвет. Все растворы полиарилатов ализарина и хинизарина — желтого цвета, который приобретает красный оттенок после введения ацетилацетоната цинка.

На рис. 2 приведены спектры поглощения смешанных полиарилатов ализарина и фенолфталеина с ИК и ТК, снятые в видимой области (молярное соотношение исходных веществ в полиарилате соответственно 0,05 : 0,95 : 1). Из них видно, что изменение положения функциональных групп в бензольном ядре кислоты от *мета*- к *пара*-положению приводит к типсохромному смещению. Так, максимум полосы поглощения полиарилата ализарина с ИК приходится на область 420 мк, в то время как полоса поглощения полиарилата ализарина с ТК находится в области 400 мк.

На рис. 3 приведены спектры поглощения гомополиарилатов ализарина, хинизарина и ализаринового синего с ИК, снятые с видимой и УФ-областях. В УФ-области спектра полимеры имеют полосы поглощения в области 333 мк, что можно объяснить наличием С—О-групп кислоты [8].

### Экспериментальная часть

Полиарилаты диоксиантрахинонов были синтезированы методом поликонденсации в высококипящем растворителе (соловоле) при использовании в качестве исходных веществ ализарина, хинизарина, ализаринового синего, фенолфталеина, хлорангидридов терефталевой и изофталевой кислот по методике, описанной ранее [6, 7].

Все исходные вещества были очищены перекристаллизацией и имели константы, хорошо согласующиеся с литературными данными.

В заключение авторы выражают признательность сотрудникам оптической лаборатории ИНЭОС АН СССР Л. П. Лариной и Т. В. Медведевой за проведение спектрального исследования полимеров.

### Выводы

1. Синтезированы однородные и смешанные полиарилаты ализарина, хинизарина и ализаринового синего и исследованы их свойства.
2. Рассмотрено влияние строения исходных веществ на физические свойства полиарилатов.
3. Найдено, что однородные и смешанные полиарилаты хинизарина с терефталевой и изофталевой кислотами, а также ализаринового синего с терефталевой кислотой обладают высокими температурами размягчения.

4. Смешанные полиарилаты диоксиантрахинонов с фенолфталеином легко образуют из растворов окрашенные, прочные, прозрачные пленки. Цвет пленки может быть изменен введением в раствор соответствующего металла.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
13 X 1964

## ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Н. Б а р а к, Текстильная пром-сть, 1958, № 6, 61.
2. А. А. Х а р х а р о в, Г. М. Х а р х а р о в а, Изв. высших учебных заведений, Технология текстильной пром-сти, 1958, № 3, 122.
3. В. И. М а й б о р о д а, Т. Н. С т р а м н о в а, Химич. волокна, 1961, № 4, 22.
4. G. T. Douglas, N. H. Haddock, A. S. Wild, Англ. пат., 762478, 1951.
5. В. В. К о р ш а к, С. В. В и н о г р а д о в а, И. П. А н т о н о в а - А н т и п о в а, Высокомолек. соед., 6, 2174, 1964.
6. В. В. К о р ш а к, С. В. В и н о г р а д о в а, И. П. А н т о н о в а - А н т и п о в а, Высокомолек. соед., 7, 322, 1965.
7. К. В е н к а т а р а м а н, Химия синтетических красителей, Госхимиздат, 1957, стр. 938.
8. А. Г и л л е м, Е. Ш т е р н, Электронные спектры поглощения органических соединений, Изд. иностр. лит., М., 1957.

---

## COLORED POLYARYLATES FROM SOME DIHYDROXYANTHRAQUINONES

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

### S u m m a r y

Homogeneous and mixed polyarylates have been obtained on the basis of alizarin, quinizarine and olizarine blue, and phenolphthalein and iso- and terephthalic acids. The polyarylates are powders of yellow shades in the case of alizarin and quinizarine and blue in the case of alizarine blue. Strong (800—1200 kg / cm<sup>2</sup>) elastic (10—15%) colored films have been produced from solutions of the polyarylates. The color of the alizarine blue polymers may be modified by incorporating various metals (Zn, Sn, Al, Fe and Mg).

---