

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре, Курс химической кинетики, изд-во «Высшая школа», 1962, стр. 308.
 2. C. D. Coopk, D. A. Kuhn, R. Fianu, J. Amer. Chem. Soc., 78, 2002, 1956.
 3. В. С. Пудов, Л. А. Татаренко, Высокомолек. соед., A11, 2773, 1969.
 4. C. D. Coopk, N. J. Nash, H. R. Flanagan, J. Amer. Chem. Soc., 77, 1783, 1955.
 5. А. И. Бродский, В. Д. Походенко, В. А. Хижный, Н. Н. Калибабчук, Докл. АН СССР, 169, 339, 1966.
 6. C. E. Boozeg, G. S. Hammond, C. E. Hamilton, J. N. Sen, J. Amer. Chem. Soc., 77, 3233, 1955.
-

УДК 541.64:678.67

ПОЛИОКСИБЕНЗОЙНЫЕ КИСЛОТЫ

Я. М. Паушкин, С. В. Логашин

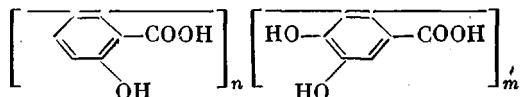
Отличительной особенностью полиоксифениленов — полимеров с ароматическими ядрами в цепи сопряжения — является их высокая термическая устойчивость. Одним из методов получения подобных полимеров является полидегидратация фенолов в расплаве под действием кислых катализаторов [1, 2]. В случае двухатомных фенолов реакция приводит к образованию полиоксифениленов, в которых гидроксильная группа связана с ароматическим ядром.

Возможность применения этого синтеза для оксибензойных кислот исключена, так как большинство их декарбоксилируется при температурах, близких или немного превышающих температуру плавления.

Нами рассмотрена поликонденсация данных кислот в инертных средах (например цетане), в токе азота при температурах, не превышающих температуры плавления исходных мономеров. Катализатором служила серная кислота (5—25 % от веса мономера), добавляемая к реакционной массе при достижении необходимой температуры синтеза.

Предварительные опыты с двухатомными фенолами показали возможность получения олигомерных полиоксифениленов в аналогичных условиях при низких температурах.

В данной работе исследована поликонденсация 2,4-диоксибензойной (т. пл. 213°) и галловой (т. пл. 240°) кислот, приводящая к образованию полимеров вероятного строения



Реакцию вели в интервале температур от 180° до температуры плавления. По окончании синтеза реакционную смесь охлаждали, продукты реакции отмывали петролейным эфиром от цетана и освобождали от исходных веществ экстракцией водой (в случае галловой кислоты) или эфиром (2,4-диоксибензойная кислота).

Исследования показали, что на процесс поликонденсации влияние оказывают температура и продолжительность реакции, а также количество катализатора. Повышение температуры, увеличение продолжительности реакции и количества катализатора приводят к увеличению молекулярного веса полимеров, определенному дистилляционным методом [3].

Полученные вещества представляют собой неплавкие порошки от красного до темно-вишневого цвета, растворимые в ацетоне, диметилформамиде, в растворах щелочей и частично в растворе соды.

**Характеристика продуктов превращения оксибензойных кислот
в присутствии H_2SO_4**

Опыт, №	Исходная кислота	Условия реакции		Количество H_2SO_4 от веса мономеров, %	Выход полимера, %	Молекулярный вес
		T, °C	время, часы			
1	Галловая	180	0,5	25	77	305
2	»	200	0,5	25	65	320
3	»	230	0,5	25	84	890
4*	»	230	1	25	83	1040
5	»	230	0,5	5	22	580
6	2,4-Диоксибензойная	160	0,5	10	56	700
7	»	180	0,5	10	88	780
8**	»	220	0,5	10	55	1560
9	»	180	1	10	50	710
10	»	180	0,5	25	61	920

* Найдено, %: C 57,54; H 2,92; O 39,5. $C_7H_4O_3$. Вычислено, %: C 55,30; H 2,65; O 42,05.

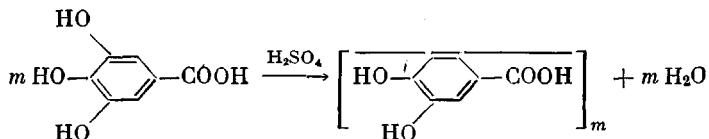
** Найдено, %: C 62,40; H 4,09; O 33,51. $C_7H_4O_3$. Вычислено, %: C 61,80; H 2,95; O 35,25.

Как видно из приведенных в таблице результатов, синтезированные продукты являются олигомерами с числом звеньев не более 10.

Данные термогравиметрических измерений показали, что при 200° потеря в весе составляет 4% для полимера на основе галловой кислоты и 6% для продукта на основе 2,4-диоксибензойной кислоты. Деструкция полимеров наступает при температурах выше 300°.

Инфракрасные спектры полимеров содержат интенсивные полосы поглощения в областях 1300, 1510, 1600, 1670 и 3200—3400 cm^{-1} .

На основании ИК-спектров, элементарного анализа и потенциометрического титрования можно предположить, что строение полученных продуктов соответствует приведенным выше структурам, и реакция (на примере галловой кислоты) протекает следующим образом:



Наличие ионогенных групп в полимерах придает им свойства слабо-кислотных ионитов. Статическая обменная емкость образцов, предварительно спитых формальдегидом, достигает (по 0,1 н. NaOH) 5 мг-экв/г для продуктов поликонденсации 2,4-диоксибензойной кислоты и 12 мг-экв/г для полимеров на основе галловой кислоты.

Выводы

1. Исследована поликонденсация оксибензойных кислот в среде инертных углеводородов под действием серной кислоты.
2. Изучены физико-химические свойства синтезированных олигомерных продуктов.

Московский институт нефтехимической
и газовой промышленности
им. И. М. Губкина /

Поступила в редакцию
20 I 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. М. Паушкин, О. Ю. Омаров. Высокомолек. соед., A9, 1293, 1967.
2. Я. М. Паушкин, С. А. Низова, В. М. Трюпина. Пласт. массы, 1968, № 7, 29.
3. Л. М. Шутер, Б. Ю. Гординский. Ж. аналит. химии, 13, 150, 1958.