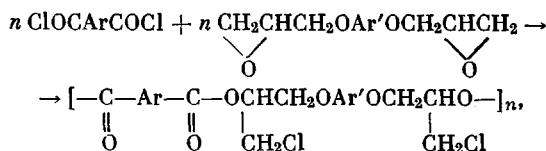


**ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ ДИХЛОРАНГИДРИДОВ
ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ С ДИГЛИЦИДНЫМИ ЭФИРАМИ
БИСФЕНОЛОВ**

B. Я. Ващук, Н. К. Мощинская

Хорошо известны реакции эпоксидных соединений с кислотами и их ангидридами, которые применяют для отверждения эпоксидных смол. Нас заинтересовала возможность синтеза линейных полизифиров взаимодействием дихлорангидридов кислот с диглицидными эфирами бисфенолов по схеме



где Ar — остаток алифатической или ароматической дикарбоновой кислоты; Ar' — остаток бисфенола.

В литературе подобные превращения освещены лишь на примерах реакций хлорангидридов кислот с окисями олефинов [1, 2] и диглицидными эфирами диолов [3]. В указанных работах конденсацию проводили в присутствии каталитических количеств серной кислоты или пиридина.

В настоящей работе представлены исследования реакций дихлорангидрида терефталевой кислоты (ХАТК) с диглицидными эфирами дефинилопропана (ДЭДП), гидрохинона (ДЭГ) и эпоксидной смолой ЭД-5.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. ХАТК получали реакцией кислоты с хлористым тионилом, очищали вакуумной перегонкой; т. пл. 83° (из гексана). ДЭДП получали реакцией бисфенола с 10-кратным избытком эпихлоргидрина при 80—90° в атмосфере азота. NaOH в виде сухого порошка вводили порциями в течение 16 час. Полученную смолу подвергали глубоковакуумной разгонке (230° / 0,07 мм) и трижды кристаллизовали из эталона. Кристаллический ДЭДП содержал 24,8% эпоксигрупп и имел т. пл. 41—43° (лит. данные т. пл. 42—43° [4]). ДЭГ получали по методу [5]; т. пл. 118—119° (из бензола).

Пиридин очищали фракционированием, сушили гидридом кальция с последующей перегонкой, отбирая фракцию с т. кип. 115—115,5°. Растворители очищали фракционированием. Ароматические углеводороды сушили натрием, хлорбензол — сульфатом натрия. Содержание воды не превышало 0,05% (по Фишеру).

Синтез полизифиров в расплаве. В пробирке с мешалкой в атмосфере азота плавили 6,8 г (0,02 моля) ДЭДП и 4,06 г (0,02 моля) ХАТК. К размешиваемому расплаву (80—85°) прибавляли 2—3 капли пиридина. Вязкость смеси быстро нарастала, и через 15—20 мин. перемешивание становилось невозможным. Температуру бани поднимали до 120° и реакционную массу выдерживали при этой температуре еще 30—40 мин. В горячем виде бесцветный стеклообразный полимер выгружали. Приведенная вязкость 0,5%-ного раствора в циклогексаноне при 25° 0,334 дL/g.

В растворе. Начало опыта проводили аналогично описанному выше. Когда вязкость расплава сильно повышалась, вносили 0,5 мл *n*-ксилола (или хлорбензола), и температуру поднимали до 115—120°. Далее растворитель вносили периодически малыми порциями (всего 8—9 мл). Через 6—7 час. перемешивания при указанной температуре реакцию заканчивали, раствор полимера выгружали, и растворитель упаривали в вакууме. Характеристическая вязкость полимера в циклогексаноне при 25° 0,58 дL/g.

Аналогично был получен полизифир на основе ДЭГ и ХАТК. Приведенная вязкость 0,5%-ного раствора полимера в циклогексаноне при 25° 0,4 дL/g. Температура размягчения первого полизифира 98°, второго — 101° (определенена как точка пересечения касательных к ветвям термомеханической кривой).

В опытах с применением вместо ДЭДП и ДЭГ смолы ЭД-5 получали неплавкие и нерастворимые полимеры.

ИК-спектры полизифиров показали отсутствие полосы при 915 cm^{-1} , характерной для эпоксидного цикла, и наличие поглощения при 1740 cm^{-1} , которое характерно для карбонильной группы в сложном эфире.

Обсуждение результатов

Испытание ряда катализаторов показало, что кислые катализаторы (кислоты Льюиса, H_2SO_4) способствуют образованию трехмерного полимера, а основные (третичные амины) — линейного. С пиридином получены более высокомолекулярные продукты, поэтому все представленные здесь опыты проведены в его присутствии.

Согласно литературным данным [6], можно было ожидать гомополимеризацию диглицид-



Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости полиэфира на основе ДЭДП от избытка исходных реагентов (а) и от температуры реакции (б):

а — концентрация конденсируемых соединений в *n*-кинололе 1,25 моль/л (при эквимольном соотношении), температура реакции 80, 100 и 120° (по 2 часа); б — концентрация исходных реагентов в *n*-кинололе 1,7 моль/л, продолжительность — 4,5 час.

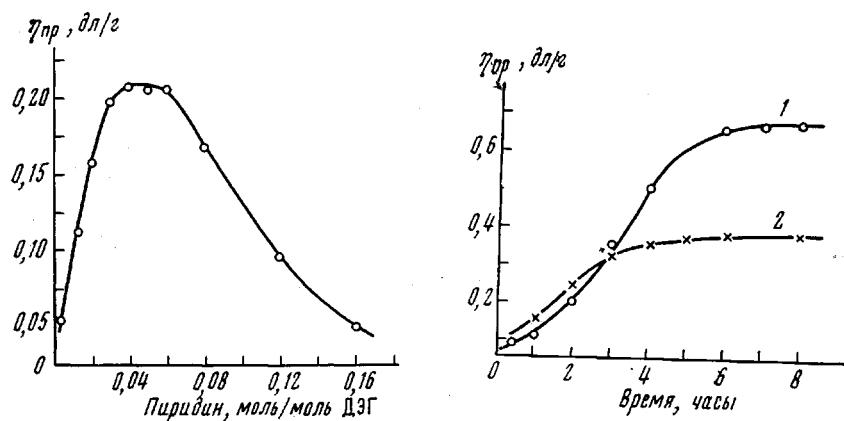


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости полиэфира на основе ДЭГ от количества катализатора (пиридин). Концентрация исходных веществ 2,5 моль/л, температура реакции 110°, продолжительность 6 час.

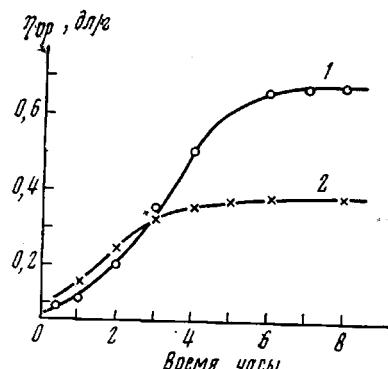


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость приведенной вязкости полиэфиров на основе ДЭДП (1) и ДЭГ (2) от продолжительности реакции. Конечная концентрация полимера в хлорбензоле (вводили периодически малыми порциями) 2 моль/л, температура реакции 115°

ных эфиров в присутствии третичных аминов. В этом случае изменялось бы стехиометрическое соотношение между функциональными группами, что привело бы к сдвигу максимума на кривой соотношения исходных реагентов в сторону избытка эфира. Как видно из рис. 1, а, фактически такого сдвига нет. Возможно, указанная полимеризация все же частично протекает при использовании больших количеств катализатора (рис. 2).

Образование трехмерного полимера в опытах с применением смолы ЭД-5 можно объяснить совместным протеканием процессов гомо- и гетерополимеризации. Первый из них катализируется третичным амином и группами OH, присутствующими в смоле [7].

Применение растворителя значительно понижает скорость реакции (рис. 3), но создает благоприятные условия для перемешивания, что приводит к более глубокому протеканию процесса. Подходящими растворителями оказались ароматические и хлорированные углеводороды.

Понижение значений приведенной вязкости полимера при проведении реакции при температурах выше 120°, по-видимому, можно объяснить испарением катализатора (пиридина) (рис. 1, б).

Синтезированные полиэфиры хорошо растворимы в ароматических и хлорированных углеводородах, кетонах и амидных растворителях, не растворимы в воде, спиртах и простых эфирах.

Отличительная черта полиэфиров — хорошая адгезия их к стеклу, металам, фарфору и другим материалам. Они образуют бесцветные и эластичные покрытия и относятся к классу самозатухающих материалов.

Выводы

Синтезированы новые полиэфиры из диглицидных эфиров бисфенолов и дихлорангидрида терефталевой кислоты. Изучены условия их синтеза и некоторые свойства.

Днепропетровский химико-технологический
институт им. Ф. Э. Дзержинского

Поступила в редакцию
19 VII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. М. С. Малиновский, Окиси олефинов и их производные, Госхимиздат, 1961, стр. 229.
2. J. I. Jones, J. Chem. Soc., 1957, 2735.
3. Пат. США 3129202, 1964; РЖХИМ, 1965, 18C192П.
4. Пат. США 3095429, 1963; РЖХИМ, 1965, 9Н98П.
5. Герм. пат. 67117, 1939; Chem. Zbl., 1, 807, 1940.
6. М. Ф. Сорокин, Л. Г. Шодэ, А. Б. Штейнпресс, Высокомолек. соед., А13, 747, 1971.
7. М. Ф. Сорокин, Л. Г. Шодэ, А. Б. Штейнпресс, Высокомолек. соед., Б11, 172, 1969.

УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ РЕАКЦИИ ПОЛИДИМИЛКСИЛИЛЕНФОРМАЛЕЙ

*Н. К. Мощинская, Н. И. Парнюк, Е. Г. Балан,
Н. П. Дрягилева, Н. В. Мороз*

В связи с изучением реакций ароматических углеводородов с формальдегидом [1] в работе [2] был получен легко кристаллизующийся полидиметилксилиленформаль — первый представитель полимеров поли-бис-метиленариленформалей. Полимер с молекулярным весом ~2000 легко образуется при взаимодействии *n*-ксилиленгликоля с формальдегидом в присутствии разбавленной серной кислоты. Оптимальная концентрация последней составляет 30%.

В настоящей работе аналогично синтезированы два других представителя этого ряда полидиметилксилиленформалей, исходя из диметил-*m*- и *n*-ксилиленгликолов.