



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 876663

(61) Дополнительное к авт. свид-ву -

(22) Заявлено 11.11.79 (21) 2854671/23-05

(51) М. Кл.³

с присоединением заявки № -

С 08 G 63/16

(23) Приоритет -

Опубликовано 30.10.81. Бюллетень № 40

(53) УДК 678.674
(088.8)

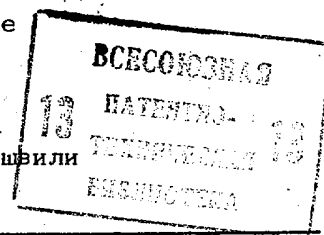
Дата опубликования описания 30.10.81

(72) Авторы
изобретения

М.М. Заалишвили, Р.Д. Кацарава, Д.П. Харадзе
и Л.М. Авалишвили

(71) Заявитель

Институт физиологии им. акад. И.С. Бериташвили
АН Грузинской ССР



(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИАРИЛАТОВ

Изобретение относится к синтезу высокомолекулярных полиарилатов на основе алифатических дикарбоновых кислот и бис-фенолов, которые могут найти применение в различных областях народного хозяйства, как пленко- и волокнообразующие полимеры.

Известен способ получения полиарилатов на основе бис-фенолов и дихлорангидридов алифатических дикарбоновых кислот в условиях межфазной поликонденсации [1].

Полиарилаты, полученные этим способом, имеют низкие вязкостные характеристики из-за высокой скорости гидролиза хлорангидридных групп алифатических дикарбоновых кислот водно-щелочным раствором, что приводит к остановке роста цепи макромолекул.

Наиболее близким к предлагаемому по технической сущности и достигаемому эффекту является способ получения полиарилатов путем взаимодействия производных дикарбоновых кислот в среде органического растворителя в присутствии третичного амина [2].

Этим способом (метод растворной поликонденсации) полиарилаты на основе дихлорангидридов ароматической кислоты и бис-фенола имеют высокие вяз-

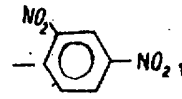
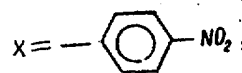
костные характеристики и обладают хорошими пленко- и волокнообразующими свойствами.

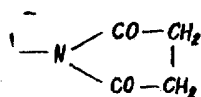
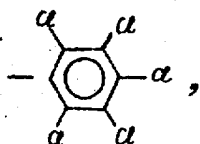
На основе дихлорангидридов алифатических кислот методом растворной поликонденсации получают полиарилаты с низкими вязкостными характеристиками, что обусловлено протеканием побочных процессов образования кетена при взаимодействии кислот с третичными аминами, и имеющие неоднородное, разноразветвленное строение полимерных цепей.

Цель изобретения - упрощение технологии процесса.

Поставленная цель достигается тем, что в способе получения полиарилатов путем взаимодействия производных дикарбоновых кислот в среде органического растворителя в присутствии третичного амина, в качестве производных дикарбоновых кислот используют диэфиры алифатических дикарбоновых кислот общей формулы:

$X - OCO - R - OCO - X$,
где $R = -(CH_2)_n$ ($n=1-8$),





и процесс проводят при 25–65°C.

Вязкостные характеристики полученных полиэфиров составляют 0,22 – 0,94 дл/г в зависимости от природы активирющей группы и условий синтеза полиэфира.

Полученные полиэфиры растворимы в 1,2-дихлорэтано, NN-диметилацетамиде, гексаметилфосфорамиде, N-метил-2-пирролидоне, диметилсульфоксиде, образуя высококонцентрированные растворы.

Их 10%-ных растворов полиэфиров в 1,2-дихлорэтано методом полива на стеклянные подложки получают пленки, имеющие прочность на разрыв 800–1200 кг/см² и удлинение 5–10%.

Пример 1. К 2,39 г (0,005 моль) бис-2,4-динитрофениладипината добавляют 1,59 г (0,005 моль) фенолфталеина, 5,5 мл 1,2-дихлорэтана и 2,8 мл триэтиламина (концентрация 0,6 моль/л). Реакционную смесь перемешивают при 25°C в течение 3 ч. Вязкий реакционный раствор выливают в спирт, выпавший полимер отфильтровывают и экстрагируют этилацетатом в аппарате Экслетта, затем сушат. Выход 97%, $\eta_{пр} = 0,94$ дл/г в 1,2-дихлорэтано при 25°C, $C = 0,5$ г/дл.

Пример 2. Синтез полимера осуществляют в соответствии с методикой, приведенной в примере 1, но в качестве диэфира используют бис-2,4-динитрофениловый эфир янтарной кислоты. Реакционную смесь перемешивают при 60°C в течение 1 ч, а затем при 25°C в течение 2 ч. Выход полимера 97%, $\eta_{пр} = 0,46$ дл/г в 1,2-дихлорэтано при 25°C $C = 0,5$ г/дл.

Пример 3. Синтез полимера проводят в соответствии с методикой, приведенной в примере 1, но в качестве растворителя используют метилэтилкетон. Реакционную смесь перемешивают при 50°C в течение 0,5 ч, а затем при 25°C в течение 2,5 ч. Выход полимера 98%, $\eta_{пр} = 0,82$ дл/г в 1,2-дихлорэтано при 25°C, $C = 0,5$ г/дл.

Пример 4. Синтез полимера осуществляют в соответствии с методикой, приведенной в примере 1, но в качестве растворителя используют бензол. Реакционную смесь перемешивают при 60°C в течение 1 ч, а затем при 25°C в течение 2 ч. Выход полимера 97%; $\eta_{пр} = 0,58$ дл/г в 1,2-дихлорэтано при 25°C, $C = 0,5$ г/дл.

Пример 5. Синтез полимера осуществляют в соответствии с методикой, приведенной в примере 1, но в качестве диэфира используют бис-п-нитрофениладипинат. Реакционную смесь

перемешивают при 65°C в течение 1 ч, а затем при 25°C в течение 2 ч. Выход полимера 92%, $\eta_{пр} = 0,38$ дл/г в 1,2-дихлорэтано при 25°C, $C = 0,5$ г/дл.

Пример 6. Синтез полимера осуществляют в соответствии с методикой, приведенной в примере 1, но в качестве диэфира используют бис-пентахлорфениладипинат. Реакционную смесь перемешивают при 65°C в течение 2 ч, а затем при 25°C в течение 1 ч. Выход полимера 93%, $\eta_{пр} = 0,29$ дл/г в 1,2-дихлорэтано при 25°C, $C = 0,5$ г/дл.

Пример 7. Синтез полимера осуществляют аналогично методике, приведенной в примере 1, но в качестве диэфира используют бис-N-оксисукцинимидадипинат. Выход полимера 94%, $\eta_{пр} = 0,28$ дл/г в 1,2-дихлорэтано при 25°C, $C = 0,5$ г/дл.

Пример 8. Синтез полимера осуществляют аналогично методике, приведенной в примере 1, но в качестве растворителя используют диметилсульфоксид. Выход полимера 93%, $\eta_{пр} = 0,26$ дл/г в 1,2-дихлорэтано при 25°C, $C = 0,5$ г/дл.

Пример 9. Синтез полимера осуществляют в соответствии с методикой, приведенной в примере 1, но в качестве растворителя используют N,N-диметилацетамид. Выход полимера 91%, $\eta_{пр} = 0,22$ дл/г в 1,2-дихлорэтано при 25°C, $C = 0,5$ г/дл.

Пример 10. Синтез полимера осуществляют в соответствии с методикой, приведенной в примере 1, но в качестве бис-фенола используют диан. Выход полимера 96%, $\eta_{пр} = 0,82$ дл/г в 1,2-дихлорэтано при 25°C, $C = 0,5$ г/дл.

Примеры 11–16. Синтез полиэфиров осуществляют в соответствии с примером 1, но в качестве диэфира используют бис-2,4-динитрофениловые эфиры малоновой, глутаровой, пимелиновой, пробоквой, азелаиновой, себаценовой кислот.

Пример 17. Синтез полиэфира осуществляют в присутствии алифатического 1,3-пропандиола. К смеси 2,39 г (0,005 моль) бис-2,4-динитрофениладипината, 1,59 г (0,005 моль) фенолфталеина 2,8 мл триэтиламина в 5,5 мл 1,2-дихлорэтана добавляют 0,76 г (0,01 моль) 1,3-пропандиола и реакционную смесь перемешивают при 25°C в течение 3 ч. Получают полимер с выходом 96%, $\eta_{пр} = 0,88$ дл/г в 1,2-дихлорэтано при 25°C, $C = 0,5$ г/дл.




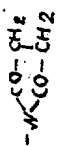

Образование высокомолекулярного полиэфира при соотношении диол: активированный эфир = 3:1 свидетельствует об отсутствии взаимодействия между активированным диэфиром и алифатическими гидроксильными группами. В противном случае в результате нарушения эквивалентности должны были бы

образоваться лишь низкомолекулярные продукты.


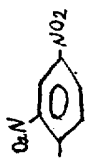
Данный пример свидетельствует о высокой селективной ацилирующей спо-

собности активированных диэфиров по сравнению с дихлорангидридами.

Условия синтеза и характеристики полиарилатов, полученных по примерам 1-17, приведены в таблице.

Пример	Диэфир-общей формулы I, где		Бис-фенол	Реакционная смесь	Темпе- рату- ра ре- ак- ций, °С, (Вре- мя ре- акции, ч)	Вы- ход, %	η_{sp} дл/г в 1,2-дихлор- этане, $t = 25^\circ\text{C}$, $C = 0,5$	Свойства пленок	
	R =	X =						σ , кг/см ²	ϵ , %
1	$-(\text{C}_6\text{H}_4)_4-$		Фенолфтале- ин	1,2-дихлор- этан	25(3)	97	0,94	1200	10
2	$-(\text{C}_6\text{H}_4)_2-$	- "	Фенолфтале- ин	1,2-дихлор- этан	60(1) 25(2)	97	0,46	800	5
3	$-(\text{C}_6\text{H}_4)_4-$	- "	Фенолфтале- ин	Метилкетон	50(0,5) 25(2,5)	98	0,82	1100	8
4	$-(\text{C}_6\text{H}_4)_4-$	- "	Фенолфтале- ин	Бензол	60(1) 25(2)	97	0,58	880	5
5	$-(\text{C}_6\text{H}_4)_4-$		Фенолфтале- ин	1,2-дихлор- этан	65(1) 25(2)	92	0,38	-	-
6	$-(\text{C}_6\text{H}_4)_4-$		Фенолфтале- ин	1,2-дихлор- этан	65(2) 25(1)	93	0,29	-	-
7	$-(\text{C}_6\text{H}_4)_4-$		Фенолфтале- ин	1,2-дихлор- этан	25(3)	94	0,28	-	-
8	$-(\text{C}_6\text{H}_4)_4-$		Фенолфтале- ин	Диметилсульф- оксид	25(3)	93	0,26	-	-
9	$-(\text{C}_6\text{H}_4)_4-$	- "	Фенолфтале- ин	N,N-диметил- ацетамид	25(3)	91	0,22	-	-
10	$-(\text{C}_6\text{H}_4)_4-$	- "	Диан	1,2-дихлор- этан	25(3)	96	0,82	1050	10
11	$-(\text{C}_6\text{H}_4)_2-$	- "	Фенол- фталеин	1,2-дихлор- этан	60(1) 25(2)	91	0,18	-	-

Продолжение таблицы

Пример	Диэфир-общей формулы 1, где		Бифенол	Реакционная смесь	Темпе- ратура реакции, °C, (Время реакции, ч)	Вы- ход, %	Упр, дл./г в 1,2-дихлор- этане, t= 25°C, C=0,5	Свойства пленок	
	R =	X =						σ , кг/см ²	ϵ , %
12	$-(CH_2)_3-$	" - "	" - "	" - "	60(1) 25(2)	94	0,44	-	-
13	$-(CH_2)_5-$	" - "	Диан	" - "	60(1) 25(2)	95	0,65	-	-
14	$-(CH_2)_6-$	" - "	" - "	" - "	60(1) 25(2)	97	— 0,62	-	-
15	$-(CH_2)_7-$	" - "	Фенолфта- леин	" - "	60(1) 25(2)	95	0,72	-	-
16	$-(CH_2)_9-$		" - "	" - "	60(1) 25(2)	96	0,58	-	-
17	$-(CH_2)_4-$		Фенолфта- леин +HO(CH ₂) ₃ -OH (1 : 2)	" - "	25(3)	96	0,88	-	-

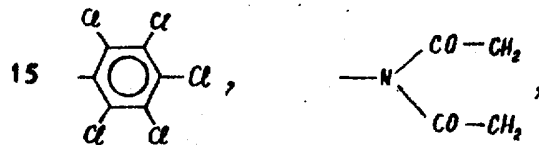
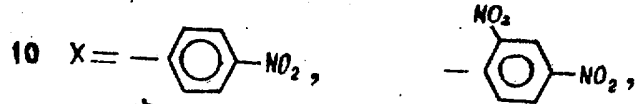
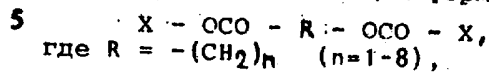
Предлагаемый способ позволяет синтезировать высокомолекулярные полиэфиры на основе алифатических дикарбоновых кислот, высокая селективность способа (ацилируются ароматические гидроксильные группы и не затрагиваются алифатические) дает возможность синтезировать регулярные полиэфиры, обладающие пленко- и волокнообразующими свойствами (из-за отсутствия протекания побочных процессов взаимодействия диэфиров с третичными аминами и реакций гидролиза функциональных групп).

Таким образом, использование в качестве производных дикарбоновых кислот диэфиров алифатических дикарбоновых кислот общей формулы I в способе получения полиарилатов позволяет упростить технологию процесса.

Формула изобретения

Способ получения полиарилатов путем взаимодействия производных дикарбоновых кислот в среде органического растворителя в присутствии третичного амина, отличаю-

щийся тем, что, с целью упрощения технологии процесса, в качестве производных дикарбоновых кислот используются диэфиры алифатических дикарбоновых кислот общей формулы



и процесс проводят при 25-65°C.

20 Источники информации, принятые во внимание при экспертизе

1. Морган П.У. Поликонденсационные процессы синтеза полимеров. М., "Химия", 1970, с. 312.
- 25 2. Коршак В.В. и др. Неравновесная поликонденсация. М., "Наука", 1972 с. 164 (прототип).

Составитель И.Чернова

Редактор Н.Безродная Техред С.Мигунова Корректор Н.Швядкая

Заказ 9498/30

Тираж 533

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д.4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4