

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том IV

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 3

1962

### О ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИЭФИРАХ

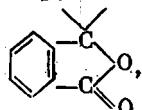
#### XXXIII. ПОЛИАРИЛАТЫ НА ОСНОВЕ ФЕНОЛФТАЛЕИНА

*B. B. Коршак, С. В. Биноградова, С. Н. Салазкин*

В последние годы был опубликован ряд работ, посвященных полиарилатам — гетероцепным сложным полиэфирам двухатомных фенолов, из которых наибольший интерес представляют полиарилаты ароматических дикарбоновых кислот [1—15]. Эти полимеры обладают такими свойствами как высокая температура размягчения, высокая термическая стойкость, хорошие диэлектрические показатели, высокая стойкость к действию химических агентов, способность образовывать прочные пленки и т. д.

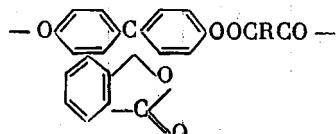
Высокие температуры размягчения (200—300° и выше) являются весьма существенным положительным свойством изделий из этих полимеров. Однако они же очень сильно затрудняют переработку полимера в изделие, поскольку зачастую такие высокие температуры размягчения полимеров лежат вблизи их температур разложения. Весьма плохая растворимость известных полиарилатов в большинстве доступных органических растворителей создает препятствия при изготовлении изделий (пленки, волокна) из растворов полиарилатов.

Данная работа ставила своей целью получение однородных и смешанных полиарилатов на основе фенолфталеина и изучение влияния строения исходных веществ на свойства полиарилатов. Применение фенолфталеина в качестве исходного двухатомного фенола для синтеза полиарилатов представляло интерес потому, что позволяло надеяться на получение полимера, обладающего повышенной растворимостью благодаря наличию у фенолфталеина больших боковых групп:



и достаточно высокой температурой размягчения (благодаря наличию в боковой группе фенолфталеина полярной группы).

Помимо этого полиарилаты на основе фенолфталеина интересны и с точки зрения возможности дальнейшей модификации свойств полиарилата за счет превращения лактонной группировки звена:



в структуру

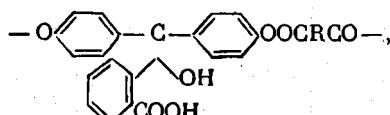


Таблица 1  
Свойства однородных и смешанных полиарилатов фенолфталеина

№ п.п.	Исходные вещества, из которых получен полиарилат	Приведенная вязкость в трик树脂е	Гемпература размягчения, °C		Прочность на разрыв, кг/см <sup>2</sup>	Относительное удлинение при разрыве, %	Растяжимость в хлорформе, г/л	Кристалличность
			в капилляре	из термомеханической приводы				
1	Фенолфталеин, хлорангидрид изофталевой кислоты	0,46	270	265	650	15	> 250	Содержание аморфной и кристаллической фазы приблизительно одинаково
2	Фенолфталеин, хлорангидрид терефталевой кислоты	0,8	350	320	850	35	60	Кристаллическая раза преобладает над аморфной
3	Фенолфталеин, хлорангидрид себациновой кислоты	0,36 0,65	100 —	100 —	510	— 40	> 300	Аморфный
4	Фенолфталеин, хлорангидрид адипиновой кислоты	0,16	115	120	—	—	> 300	—
5	Фенолфталеин, диан, хлорангидрид изофталевой кислоты	0,48	270—280	255	660	14,5	~ 250	Структура образца промежуточная между кристаллической и аморфной
6	Фенолфталеин, диан, хлорангидрид терефталевой кислоты	0,68	350	280	720	42	~ 250	То же
7	Фенолфталеин, диан, хлорангидрид себациновой кислоты	0,36	60	45	—	—	> 250	Аморфный
8	Фенолфталеин, диан, хлорангидрид адипиновой кислоты	0,25	100	90	—	—	> 250	То же
9	Фенолфталеин, резорцин, хлорангидрид изофталевой кислоты	Не растворяется	230	205	—	—	6,5	Структура образца промежуточная между кристаллической и аморфной
10	Фенолфталеин, гидрохинон, хлорангидрид изофталевой кислоты	То же	310	260	—	—	20	В основном аморфный
11	Фенолфталеин, хлорангидрид изофталевой кислоты, хлорангидрид терефталевой кислоты	0,4	310	300	—	—	~ 250	Структура образца промежуточная между кристаллической и аморфной
12	Фенолфталеин, диан, хлорангидрид изофталевой кислоты, хлорангидрид терефталевой кислоты	0,61	300	275	600	—	~ 250	Аморфный
13	Фенолфталеин, хлорангидрид себациновой кислоты, хлорангидрид терефталевой кислоты	0,36	220	200	330	5,3	> 250	То же

## Продолжение

№ п.п.	Исходные вещества, из которых получен полиарилат	Приведенная вязкость в трикresole	Температура размягчения, °C		Прочность на разрыв, кГ/см <sup>2</sup>	Относительное удлинение при разрыве, %	Растворимость в хлороформе, г/д	Кристалличность
			в кипильнике	на термомеханической кривой				
14	Фенолфталеин, гидрохинон, хлорангидрид себациновой кислоты	0,36	85	70	—	—	✓ 250	Структура образца промежуточная между кристаллической и аморфной
15	Фенолфталеин,резорцин, хлорангидрид терефталевой кислоты	Не растворяется	340 с по темнением	325	—	—	6,5	В основном аморфный
16	Фенолфталеин, резорцин, хлорангидрид себациновой кислоты	0,30	60	50	—	—	✓ 200	Аморфный

При мечания. В случае смешанных полиарилатов: 1) из двух двухатомных фенолов и одного хлорангидрида дикарбоновой кислоты (или двух хлорангидридов дикарбоновых кислот и одного двухатомного фенола) молярное соотношение исходных веществ составляло 0,5 : 0,5 : 1; 2) из двух двухатомных фенолов и двух хлорангидридов дикарбоновых кислот молярное соотношение исходных веществ было 0,5 : 0,5 : 0,5 : 0,5.

Таблица 2  
Растворимость полиарилата фенолфталеина и изофталевой кислоты в различных органических растворителях

Растворитель	Растворимость, г/д
Хлороформ	✓ 250
Дихлорэтан	✓✓ 200
Тетрахлорэтан	✓✓ 250
Тетрагидрофуран	✓✓ 250
Циклогексанон	✓ 100
Диоксан	23
Бензол	0,1

Таблица 3  
Прочность на разрыв ( $\sigma$ ) и относительное удлинение при разрыве ( $\varepsilon$ ) пленок полиарилата ТФ и поликарбоната диана

Temperatura, °C	Полиарилат ТФ	Поликарбонат							
		неориентированный		вытяжка в 1,5 раза		вытяжка в 1,9 раза			
		$\sigma$ , кГ/см <sup>2</sup>	$\varepsilon$ , %	$\sigma$ , кГ/см <sup>2</sup>	$\varepsilon$ , %	$\sigma$ , кГ/см <sup>2</sup>	$\varepsilon$ , %	$\sigma$ , кГ/см <sup>2</sup>	$\varepsilon$ , %
20	850	35	—	—	—	—	—	—	—
30	—	—	680	96	891	9	1110	17	
100	630	56	475	133	555	22	826	44	
150	540	69	100	460	186	54	411	66	
180	440	—	—	—	—	—	—	—	

содержащую карбоксильную и гидроксильную группы, способные к дальнейшим химическим реакциям.

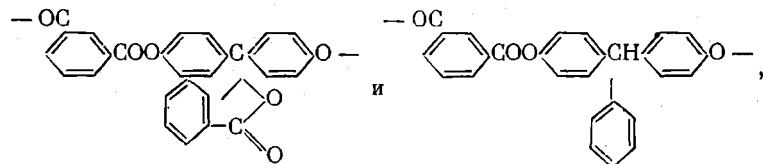
Свойства синтезированных в данной работе однородных и смешанных полиарилатов приведены в табл. 1—3.

### Обсуждение результатов

Из данных, приведенных в табл. 1, видно, что свойства полиарилатов на основе фенолфталеина зависят от строения исходных компонентов.

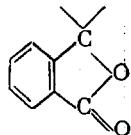
Наиболее высокими температурами размягчения обладают однородные и смешанные полиарилаты ароматических дикарбоновых кислот. Замена в полиарилате ароматической кислоты на алифатическую вызывает значительное понижение температуры размягчения полимера. Температуры размягчения однородных и смешанных полиарилатов фенолфталеина уменьшаются в ряду кислот: терефталевая > изофталевая > адипиновая > себациновая. Замена в полиарилате половины фенолфталеина на диан или резорцин в большинстве случаев вызывает некоторое уменьшение температуры размягчения полиарилата. Так, например, температура размягчения полиарилатов изофталевой кислоты: с фенолфталеином составляет  $265^\circ$ , с фенолфталеином и дианом —  $255^\circ$ , с фенолфталеином и резорцином —  $205^\circ$ , полиарилатов себациновой кислоты: с фенолфталеином —  $100^\circ$ , с фенолфталеином и дианом —  $45^\circ$ , с фенолфталеином и резорцином —  $50^\circ$ .

Сопоставление свойств полиарилатов изофталевой кислоты с фенолфталеином и 4,4'-диоксидифенилфенилметаном [12]



имеющих температуры размягчения  $270$  и  $160^\circ$  соответственно, позволяет заключить, что повышение температуры размягчения полиарилата фенолфталеина, по-видимому, связано с увеличением межцепного взаимодействия за счет наличия в повторяющемся звене полимерной цепи дополнительной полярной группировки. Аналогичная картина наблюдается и при сравнении полиарилатов терефталевой кислоты с фенолфталеином и с 4,4'-диоксидифенилфенилметаном [12], у которых температуры размягчения составляют  $320$  и  $200^\circ$  соответственно.

Температуры размягчения полиарилатов на основе фенолфталеина с терефталевой и изофталевой кислотами близки к температурам размягчения соответствующих полиарилатов на основе диана. Так, температуры размягчения полиарилатов изофталевой и терефталевой кислот с фенолфталеином составляют  $265$  и  $320^\circ$ , а с дианом —  $275$  и  $350^\circ$ . В случае же полиарилатов алифатических дикарбоновых кислот (себациновой и адипиновой) замена диана на фенолфталеин вызывает значительное повышение температуры размягчения полимера. Температуры размягчения полиарилатов себациновой и адипиновой кислот с дианом составляют  $26$  и  $63^\circ$  соответственно, а с фенолфталеином —  $100$  и  $120^\circ$  соответственно. Это повышение температур размягчения полиарилатов фенолфталеина можно объяснить увеличением межцепного взаимодействия за счет полярной группировки фенолфталеина:



Уменьшение плотности упаковки полимерных цепей в случае полиарилатов фенолфталеина существенно увеличивает их растворимость по сравнению с растворимостью полиарилатов на основе диана. Так, полиарилат фенолфталеина и изофталевой кислоты растворяется в метиленхлориде, хлороформе, дихлорэтане, тетрахлорэтане, тетрагидрофуране, цикло-

гексаноне (см. табл. 2), т. е. по своей растворимости он близок к полиарилатам на основе 4,4'-диоксидифенилметана [12].

Значительное повышение растворимости полиарилатов происходит и при частичной замене в полиарилате двухатомных фенолов на фенолфталеин. Так, например, растворимость смешанных полиарилатов из фенолфталеина, диана и изофталевой кислоты (0,5:0,5:1) и из фенолфталеина, диана и терефталевой кислоты (0,5:0,5:1) в хлороформе составляет более 250 г/л, в то время как растворимость однородных полиарилатов из диана и изофталевой и терефталевой кислот в хлороформе ничтожна [16].

Из 5%-ных хлороформенных растворов однородных и смешанных полиарилатов фенолфталеина были получены прочные, прозрачные пленки. В табл. 1 приведены данные о прочности на разрыв и относительном удлинении при разрыве неориентированных пленок полиарилатов при комнатной температуре. В табл. 3 приведена прочность неориентированной пленки из полиарилата фенолфталеина с терефталевой кислотой (полиарилат ТФ) при различных температурах. Для сравнения приведены данные о прочности пленок из поликарбоната [17].

Из табл. 3 видно, что пленки из полиарилата фенолфталеина с терефталевой кислотой сохраняют механические свойства при повышенных температурах значительно лучше, чем пленки из поликарбоната. Так, прочность пленок из поликарбоната уже при 150° незначительна и составляет всего лишь ~ 15% первоначальной прочности, в то время как пленки полиарилата при 180° сохраняют свыше 50% прочности. Рентгеноструктурное исследование полиарилатов фенолфталеина показало, что большинство из них имеет аморфную структуру.

### Экспериментальная часть

Полиарилаты на основе фенолфталеина могут быть получены как равновесной, так и межфазной поликонденсацией. Равновесная поликонденсация была осуществлена нами в расплаве или в высококипящем растворителе при применении в качестве исходных веществ фенолфталеина, дикарбоновых кислот, их диэфиров или хлорангидридов. Синтез полиарилатов фенолфталеина поликонденсацией двухатомного фенола с дикарбоновыми кислотами или с их диалкиловыми эфирами положительного результата не дал, так как при этом получались низкомолекулярные (приведенная вязкость растворов полимеров в трикрезоле составляла всего лишь 0,08—0,1) полимеры, окрашенные в темный цвет.

Наилучшие результаты были получены при применении в качестве исходных веществ фенолфталеина и хлорангидридов дикарбоновых кислот. В этом случае получали высокомолекулярные полимеры светлого цвета. Для полиарилатов фенолфталеина и ароматических дикарбоновых кислот (полиарилаты № 1—6, 9—15) поликонденсация была проведена в растворе в дитолилметане в токе азота при следующем температурном режиме: от 100 до 220° — 3 часа, при 220° — 7 час. По окончании реакции полиарилаты были осаждены петролейным эфиром и тщательно промыты (последовательно) ацетоном, метанолом, горячей водой, метанолом, серным эфиром и высушены при 70—80° (полиарилаты № 7, 8 и 16, табл. 1, были выделены из раствора в дитолилметане петролейным эфиром, отфильтрованы и высушены в вакууме 1—2 мм при 180°).

В случае однородных полиарилатов фенолфталеина с себациновой и адициновой кислотами (полиарилаты № 3 и 4, табл. 1) поликонденсация была осуществлена в расплаве при следующем температурном режиме: в токе азота 100° — 5 час., 140° — 2,5 часа, 150° — 4 часа, 170° — 2,5 часа, 190° — 3 часа; в вакууме (1—2 мм) 130—190° — 2 часа, 190° — 1 час, 200° — 1,5 часа, 220° — 1 час.

Полиарилат из фенолфталеина и хлорангидрида изофталевой кислоты был получен нами также и межфазной поликонденсацией, приливанием при быстром перемешивании к водному щелочному раствору фенолфталеина раствора хлорангидрида изофталевой кислоты в *n*-ксилоле. Полученный полимер был промыт последовательно метанолом, горячей водой, метанолом, серным эфиром и высущен при 80°. Приведенная вязкость полиарилата в трикрезоле составляла —0,18, выход — 60%.

В заключение авторы выражают благодарность сотрудникам лаборатории физики полимеров за снятие термомеханических кривых полимеров и консультацию по изготовлению пленок, а также сотрудникам лаборатории рентгеноструктурного анализа за проведение рентгеноструктурного исследования полимеров.

### Выводы

1. Синтезированы однородные и смешанные полиарилаты на основе фенолфталеина и исследованы их свойства.
2. Обсужден вопрос о влиянии строения исходных веществ на физические свойства полиарилатов.
3. Показано, что полиарилаты на основе фенолфталеина и ароматических дикарбоновых кислот отличаются хорошей растворимостью во многих доступных органических растворителях и имеют высокие температуры размягчения.
4. Однородные и смешанные полиарилаты фенолфталеина легко образуют прозрачные прочные пленки из растворов.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
24 IV 1961

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 637.
2. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Докл. АН СССР, 123, 849, 1958.
3. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Высокомолек. соед., 1, 834, 1959.
4. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Высокомолек. соед., 1, 838, 1959.
5. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Высокомолек. соед., 1, 1482, 1959.
6. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. С. Лебедева, Высокомолек. соед., 2, 61, 1960.
7. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. С. Лебедева, Высокомолек. соед., 2, 977, 1960.
8. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. С. Лебедева, Высокомолек. соед., 2, 1162, 1960.
9. Ю. В. Егорова, В. В. Коршак, Н. Н. Лебедев, Высокомолек. соед., 2, 1475, 1960.
10. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, П. М. Валецкий, Ю. В. Миронов, Высокомолек. соед., 3, 66, 1961.
11. A. Conix, Industr. Chem. belge, 22, 1457, 1957.
12. A. Conix, Industr. and Engng Chem., 51, 147, 1959.
13. Г. П. Михайлов, М. П. Эйдельмант, Высокомолек. соед., 2, 287, 1960.
14. Г. П. Михайлов, М. П. Эйдельмант, Высокомолек. соед., 2, 295, 1960.
15. W. M. Eareckson, J. Polymer Sci., 40, 399, 1959.
16. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, П. М. Валецкий, С. Н. Салазкин, Высокомолек. соед., 3, 72, 1961.
17. H. Schnell, Angew. Chem., 68, 633, 1956.

### HETEROCHAIN POLYESTERS. XXXIII. POLYARYLATES ON THE BASIS OF PHENOLPHTHALEIN

*V. V. Korshak, S. V. Vinogradova, S. N. Salazkin*

#### Summary

Homogeneous and mixed polyarylates of phenolphthalein have been synthesized and their properties investigated. The effect of the initial compound structure on the properties of the polyarylates has been discussed. It has been found that polyarylates of phenolphthalein and aromatic dicarboxylic acids, besides high softening temperatures are readily soluble in a number of organic solvents. Stable, transparent films may be prepared from the solutions of phenolphthalein polyarylates.