

УДК 678.674

ОКРАШЕННЫЕ ПОЛИАРИЛАТЫ 4,4'-ДИОКСИАЗОБЕНЗОЛА *

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

В ранних работах этой серии [1—3] были описаны смешанные полиарилаты на основе 3,3'- и 4,4'-азобензолдикарбоновых кислот, а также некоторых диоксиантрахинонов. Было изучено влияние структуры исходной кислоты на свойства получающихся полиарилатов, а также на их спектры поглощения в видимой и УФ-областях.

В данной работе для синтеза полиарилатов был использован 4,4'-диоксиазобензол (ДОАБ), что представляло интерес с нескольких точек зре-

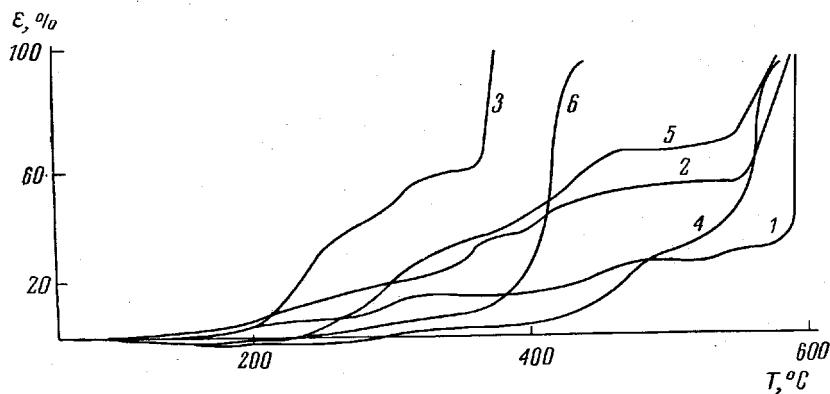


Рис. 1. Термомеханические кривые полиарилатов ДОАБ с дианом, фенолфталеином, терефталевой и изофталевой кислотами:

1 — ДОАБ : терефталевая кислота 1 : 1 (межфазная поликонденсация); 2 — ДОАБ : диан : терефталевая кислота 0,5 : 0,5 : 1 (межфазная поликонденсация); 3 — ДОАБ : диан : терефталевая кислота 0,2 : 0,8 : 1 (межфазная поликонденсация); 4 — ДОАБ : терефталевая кислота 1 : 1 (равновесная поликонденсация); 5 — ДОАБ : фенолфталеин : терефталевая кислота 0,5 : 0,5 : 1 (равновесная поликонденсация); 6 — ДОАБ : изофталевая кислота 1 : 1 (равновесная поликонденсация)

ния. Во-первых, синтез однородных и смешанных полиарилатов на основе ДОАБ интересен с точки зрения изучения влияния структуры исходного двухатомного фенола на свойства получающихся полимеров. Во-вторых, было интересно выяснить влияние на окраску полиарилатов наличия азогруппировки не в остатках дикарбоновой кислоты, а в остатках бисфенола [4—6].

Данные о полимерах, синтезированных на основе ДОАБ, приведены в табл. 1—4 и на рис. 1—3.

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

Таблица 1
Смешанные полиарилаты 4,4'-диоксиазобензола с дианом*

№ п.п.	Исходные компоненты		$\eta_{\text{пр}}$ в смеси тетрахлорэтана с фенолом (3 : 1)	Т. размягч. в капилляре, °C
	хлорангидрид кислоты	молярное соотношение ДОАБ : диан		
1	терефталевой **	1 : 0	0,97***	14
2	То же	0,5 : 0,5	1,10***	75
3	» »	0,2 : 0,8	2,20	100
4	» »	0,05 : 0,95	2,49	100
5	» »	0 : 1	1,72	100
6	изофталевой **	1 : 0	0,90***	19
7	То же	0,5 : 0,5	1,07	100
8	» »	0,2 : 0,8	1,44	100
9	» »	0,05 : 0,95	1,78	100
10	» »	0 : 1	1,20	100

* Полиарилаты табл. 1 получены методом межфазной поликонденсации.

** Полимеры 1 и 10, полученные методом равновесной поликонденсации, размягчаются выше 400° с разложением и имеют кристаллическую структуру.

*** В этой и следующих таблицах индекс *** над значением вязкости означает, что определена вязкость растворимой части полимера. Вес растворимой части приведен в соседней графе.

Таблица 2
Смешанные полиарилаты 4,4'-диоксиазобензола с другими двухатомными фенолами

хлорангидрид кислоты	молярное соотношение	$\eta_{\text{пр}}, \text{dl/g}$		Т. размягч. в капилляре, °C	Структура	Способ получения			
		в смеси тетрахлорэтана с фенолом (3 : 1)							
		$\eta_{\text{пр}}$	вес растворимой части, %						
терефталевой	0,5 : 0,5	1,70 ***	6	—	>400	Высокоупорядоченная кристаллическая			
изофталевой	0,5 : 0,5	0,71***	44	—	355—380	Равновесная поликонденсация			
терефталевой	1 : 0	0,97***	13,5	—	>400	Высокоупорядоченная кристаллическая			
то же	0,5 : 0,5	—	—	0,58	360—390	Межфазная поликонденсация			
» »	0,05 : 0,95	—	—	0,60	345—360				
» »	0 : 1	—	—	0,80	340—350				
ДОАБ : анилид фенолфталеина									

Таблица 3
Полиарилаты 4,4'-диоксиазобензола со смесью тере- и изофталевой кислот*

Молярное соотношение хлорангидридов кислот	Выход, %	$\eta_{\text{пр}}$ в смеси тетрахлорэтана (3 : 1)	
		$\eta_{\text{пр}}, \text{dl/g}$	вес растворимой части, %
терефталевой : изофталевой			
0 : 1	80	0,64***	3
0,5 : 0,5	75	0,25***	4
0 : 1	85	0,45***	7

* Все полимеры, приведенные в этой таблице, имеют кристаллическую структуру.

Из данных таблиц 1—4 и рис. 1—3 видна зависимость свойств полученных полиарилатов от состава и строения исходных соединений.

Однородные полиарилаты ДОАБ с изофталевой и терефталевой кислотами, полученные разными методами, не плавятся, разлагаясь, как правило, при температурах выше 400°. Из термомеханических кривых полиарилатов (см. рис. 1) видно, что деформируемость полиарилата ДОАБ с терефталевой кислотой, полученного методом межфазной поликонденсации (кривая 1), несколько больше, чем деформируемость такого же полиарилата, синтезированного методом равновесной поликонденсации (кривая 4), что, вероятно, можно объяснить большей полидисперсностью первого полимера. Высокие температуры плавления однородных полиарилатов, лежащие выше их температур разложения, и низкая деформируемость, несомненно, связаны с большой жесткостью и высокой регулярностью строения полимерной цепи, обусловленной наличием

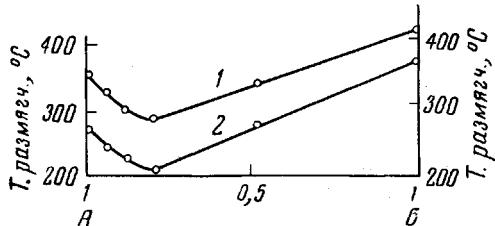


Рис. 2. Изменение температур размягчения в зависимости от состава смешанных полиарилатов ДОАБ и фенолфталеина с: 1 — терефталевой кислотой; 2 — изофталевой кислотой.
A — содержание фенолфталеина; B — содержание ДОАБ

в ней большого числа ароматических ядер, а также присутствием в цепи двойных связей азогруппы.

Введение в структуру полиарилата ДОАБ с изофталевой и терефталевой кислотами фенолфталеина нарушает регулярность построения поли-

Таблица 4

Прочность на разрыв (σ , $\kappa\Gamma/\text{см}^2$) и относительное удлинение при разрыве (ϵ , %) неориентированных пленок полиарилатов 4,4'-диоксизобензола

Полиарилат состава	$\eta_{\text{пр}} \text{ в тетрахлорэтане с фенолом, дЛ/г}$	Пленка испытана									
		при комнатной температуре		после прогрева на воздухе при 250°				после прогрева в вакууме при 250°			
				2 часа		5 час.				5 час.	
		σ	ϵ	σ	ϵ	σ	ϵ	σ	ϵ	σ	ϵ
ДОАБ, диан, изофталевая кислота 0,6 : 0,8 : 1 (межфазная поликонденсация)	1,44	800	8,0	600	8	500	6	700	8		
ДОАБ, диан, изофталевая кислота 0,05 : 0,95 : 1 (межфазная поликонденсация)	1,78	900	8	--	--	--	--	--	--	--	--
ДОАБ, диан, терефталевая кислота 0,05 : 0,95 : 1 (межфазная поликонденсация)	2,49	1000	13	600	8	500	8	400	4		
ДОАБ, фенолфталеин, изофталевая кислота 0,05 : 0,95 : 1 (равновесная поликонденсация)	0,40*	700	10	--	--	--	--	300	4		

* Вязкость определена в трикрезоле.

мерных цепей и уменьшает плотность их упаковок вследствие присутствия объемистого заместителя у центрального углеродного атома фенолфталеина. Изменение температур размягчения смешанных полиарилатов от состава в этом случае проходит через минимум, приходящийся на полиарилат состава ДОАБ : фенолфталеин : терефталевая кислота — 0,2 : 0,8 : 1 (см. рис. 2). В ряду смешанных полиарилатов ДОАБ с дианом из-

менение температур размягчения полимеров от состава проходит также через минимум, причем наименьшей температурой размягчения обладает полиарилат, содержащий 0,5 моля ДОАБ. Термомеханические кривые смешанных полиарилатов ДОАБ и диана с терефталевой кислотой приведены на рис. 1. Смешанные полиарилаты ДОАБ с анилидом фенолфталеина имеют температуры размягчения 340—360°.

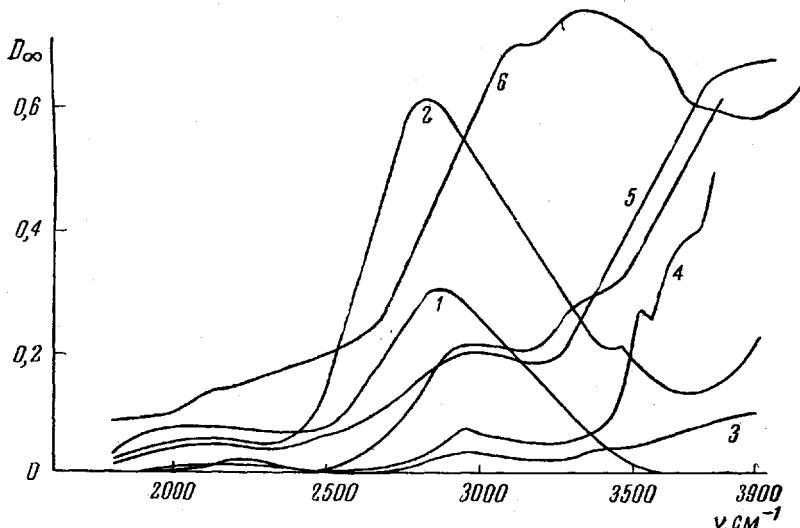


Рис. 3. Спектры поглощения ДОАБ и различных полиарилатов:

1 — ДОАБ; 2 — ДОАБ : изофталевая кислота 1 : 1; 3 — ДОАБ : терефталевая кислота 1 : 1; 4 — 4,4'-азобензодикарбоновая кислота (АБДК); 5 — АБДК с гидрохиноном; 6 — АБДК с резорцином

Согласно данным рентгеноструктурного анализа гомополиарилаты ДОАБ обладают кристаллической структурой с высокой степенью упорядоченности кристаллических областей.

Растворимость гомополиарилатов ДОАБ в органических растворителях незначительна. Однако замена части (0,5 моля и более) ДОАБ дианом, фенолфталеином или анилидом фенолфталеина улучшает растворимость смешанных полиарилатов ДОАБ в органических растворителях (трикрезол, хлороформ, тетрахлорэтан, циклогексанон). Смешанные полиарилаты с фенолфталеином, содержащие менее 0,5 моля ДОАБ, обладают хорошей растворимостью в органических растворителях (более 200 г/л).

Хорошая растворимость ряда полученных полиарилатов в органических растворителях открывает возможность получения пленок из растворов этих полимеров. Так, поливом из 5%-ных растворов ряда полимеров в хлороформе были получены прочные, прозрачные, окрашенные в желтые тона пленки. В табл. 4 в качестве примера приведены данные о прочности на разрыв и относительном удлинении при разрыве неориентированных пленок некоторых полиарилатов. Прогретые в течение нескольких часов при 250° пленки сохраняют еще до 50% первоначального запаса прочности.

Все однородные и смешанные полиарилаты ДОАБ как в порошке, так и в растворе окрашены в желтый цвет, в то время как полиарилаты 4,4'-азобензодикарбоновой кислоты в порошке — розового цвета, а в пленках и в растворе — красного цвета. На рис. 3 приведены спектры поглощения ДОАБ и его полиарилатов с изофталевой и терефталевой кислотами в видимой и УФ-областях спектра.

Видно, что на спектрах полиарилатов ДОАБ с изофталевой и терефталевой кислотами имеет место гипсохромный сдвиг всех максимумов поглощения относительно исходного ДОАБ.

Такой же сдвиг максимумов поглощения в сторону ультрафиолета наблюдался нами ранее и для полиарилатов 4,4'-азобензодикарбоновой кислоты [1].

Экспериментальная часть

Полиарилаты ДОАБ были синтезированы методом равновесной поликонденсации в высококипящем растворителе (соволе), а также методом межфазной поликонденсации при использовании в качестве исходных веществ ДОАБ, фенолфталеина, диана, хлорангидридов изофтальевой и терефталевой кислот по методикам, описанным ранее [1—3].

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

Выводы

1. Синтезированы однородные и смешанные полиарилаты диоксиазобензола и исследованы их свойства.
2. Рассмотрена зависимость физических свойств полиарилатов от структуры исходных компонентов.
3. Найдено, что однородные и ряд смешанных полиарилатов 4,4'-диоксиазобензола с фенолфталеином и дианом обладают высокими температурами размягчения.
4. Смешанные полиарилаты 4,4'-диоксиазобензола с дианом и фенолфталеином образуют из растворов прочные, прозрачные, окрашенные в желтый цвет пленки, прочность которых сохраняется после длительного прогрева при 250°.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
23 XII 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, И. П. Антонова-Антипова, Высокомолек. соед., 6, 2174, 1964.
2. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, И. П. Антонова-Антипова, Высокомолек. соед., 7, 322, 1965.
3. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, И. П. Антонова-Антипова, Высокомолек. соед., 7, 1543, 1965.
4. W. Dilthey, J. prakt. Chem., 109, 273, 1925.
5. W. Dilthey, R. Wizinger, J. prakt. Chem., 118, 321, 1928.
6. R. Wizinger, J. prakt. Chem., 157, 129, 1941.

COLOURED POLYARYLATES OF 4,4'-DIOXYAZOBENZENE

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

Summary

The synthesis and property studying of polyarylates based on 4,4'-dioxyazobenzene and phenolphthalein, diañ, isophthalic acid and terephthalic acid were performed. It was studied the influence of the composition on the softening temperature and solubility of the mixed polyarylates. All polyarylates studied are yellow powders. Strong, transparent, yellow films with the tensile strength of 800—1000 kG/cm² at 20° were prepared from the chloroform solutions.