

УДК 678.01:54+678.674

**СТРУКТУРИРОВАНИЕ ПОЛИАРИЛАТОВ, СОДЕРЖАЩИХ В ЦЕПИ
СВОБОДНЫЕ ГИДРОКСИЛЬНЫЕ ГРУППЫ***

B. V. Коршак, C. V. Виноградова, C. A. Силинг

Несомненный интерес для производства пленок и волокон представляют термореактивные полиарилаты, т. е. полиарилаты, содержащие в полимерной цепи реакционноспособные группы, открывающие возможность химической модификации полимеров непосредственно в изделиях. Одним из способов модификации полимеров является структурирование, приводящее часто к повышению теплостойкости изделий, уменьшению растворимости в органических растворителях, улучшению физико-механических показателей и т. д. Однако для получения качественных структурированных пленок и волокон частота спшивки полимерных цепей должна быть достаточно редкой, так как в противном случае частая спшивка жестких полимерных цепей приведет к заметному увеличению хрупкости изделий, к резкому ухудшению их механических свойств. Необходимая частота спшивки может быть наиболее надежно достигнута введением в полимерную цепь определенного небольшого количества реакционноспособных групп.

В предыдущей работе [1] нами была показана возможность повышения теплостойкости пленок на основе термореактивных полиарилатов, содержащих в макромолекуле двойные связи, за счет их структурирования.

Широкую возможность модификации свойств полиарилатов открывает также наличие в полимерной цепи свободных гидроксильных групп. Данная работа ставила своей задачей введение в цепь ранее исследованных термопластичных полиарилатов на основе фенолфталеина небольшого количества остатков соединений, содержащих свободные гидроксильные группы, исследование свойств полученных полиарилатов и изучение возможности химической модификации пленок этих полимеров. В частности, нам представлялось интересным осуществить химическую модификацию как за счет обычного структурирования полиарилата соответствующей термообработкой и взаимодействием с спивающими агентами, могущими реагировать со свободными гидроксильными группами, так и структурированием за счет обработки полимерного лиганда, полученного на основе гидроксилсодержащего полиарилата, различными металлическими производными, что приводит к образованию между полимерными цепями хелатных циклов.

В качестве исходных соединений для синтеза полиарилатов нами были использованы фенолфталеин, хлорангидрид изофталевой кислоты и 2-метил-2-метилолпропандиол-1,3 (1,1,1-триметилолэтан) (ТМЭ). Полиарилаты были получены методом поликонденсации в высококипящем растворителе [1].

* 70-е сообщение из серии «О гетероцепных полизифирах».

Полученные результаты и их обсуждение

В табл. 1 приведены данные о синтезированных гидроксилсодержащих полиарилатах. Из табл. 1 видно, что на основе данных полиарилатов, содержащих в своем составе небольшие количества ТМЭ, могут быть получены хорошие пленки, обладающие несколько большей прочностью, чем гомополиарилат Ф-1.

Таблица 1

Свойства однородных и смешанных полиарилатов на основе хлорангидрида изофталевой кислоты, фенолфталеина и trimетилолэтана *

№ п/п	Молярное соотношение исходных веществ, взятых для получения полиарилата И : Ф : ТМЭ	$\sigma, \text{кН}/\text{см}^2$					$\varepsilon, \%$					$\eta_{\text{пр}} \text{ в три-крезоле}, \text{дл}/\text{г}$	Т. размягч. из термо-механической кри-вой, °C
		20°	100°	150°	200°	250°	20°	100°	150°	200°	250°		
1	1 : 1 : 0	670	320	—	—	70	15	45	—	—	—	0,44	265
2	1 : 0,95 : 0,05	950	700	450	300	150	10	15	15	20	10	0,40	280
3	1 : 0,9 : 0,1	800	500	240	200	100	10	20	30	25	25	0,54	280

* В этой и последующих таблицах: И — хлорангидрид изофталевой кислоты; Ф — фенолфталеин, ТМЭ — trimетилолэтан; σ — прочность неориентированной пленки на разрыв; ε — относительное удлинение неориентированной пленки при разрыве.

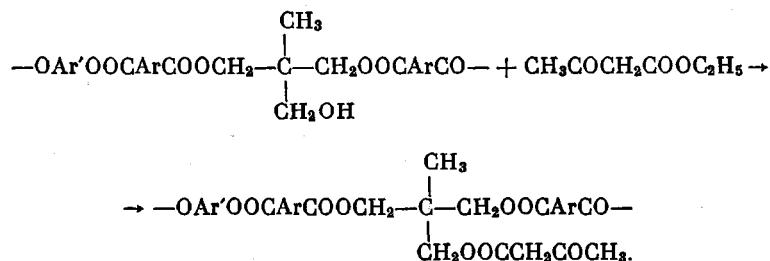
Таблица 2

Зависимость механических свойств пленок полимерного лиганда на основе полиарилата состава И : Ф : ТМЭ = 1 : 0,9 : 0,1, от температуры и количества спивающего агента

Температура, °C	Молярное соотношение ацетил-акетонат Zn : л*						Молярное соотношение ацетил-акетонат Cu : л*						Молярное соотношение ацетилацето-нат Zn : л**	
	1 : 4		2 : 1		4 : 1		1 : 4		1 : 2		2 : 1		2 : 1	
	$\sigma, \text{кН}/\text{см}^2$	%	$\sigma, \text{кН}/\text{см}^2$	%	$\sigma, \text{кН}/\text{см}^2$	%	$\sigma, \text{кН}/\text{см}^2$	%	$\sigma, \text{кН}/\text{см}^2$	%	$\sigma, \text{кН}/\text{см}^2$	%	$\sigma, \text{кН}/\text{см}^2$	%
20	1100	12	1000	8	1000	12	1100	15	1000	10	1400	12	900	10
100	700	5	700	8	750	6	650	5	750	7	700	8	500	25
150	450	5	—	—	—	—	400	5	—	—	450	5	450	40
200	350	5	—	—	—	—	400	5	—	—	350	5	450	20

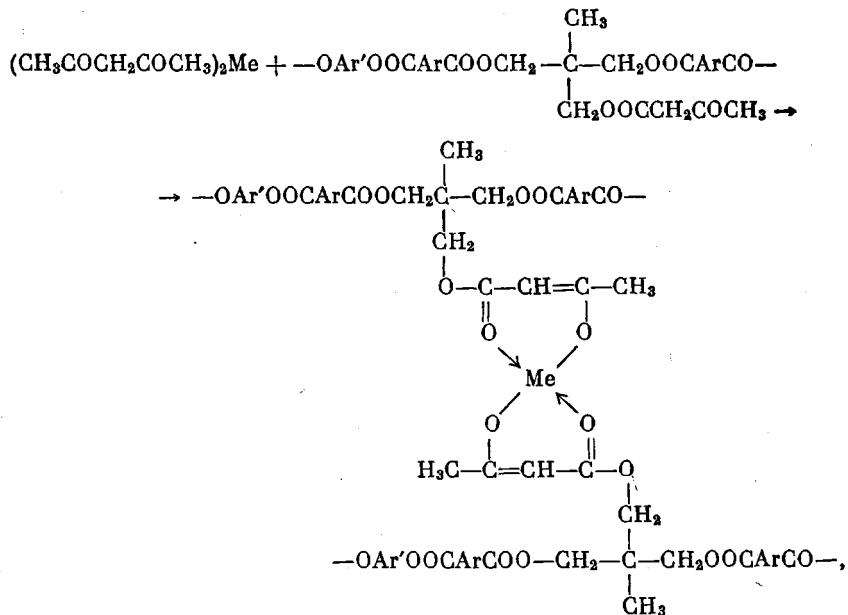
* В этой и следующих таблицах: л — лигандная группа полимера; с одной звездочкой — пленки, отверженные при повышенной температуре; с двумя звездочками — пленки, отверженные при комнатной температуре.

Для исследования структурирования гидроксилсодержащих полиарилатов металлическими производными полимеры 2 и 3 (табл. 1) предварительно взаимодействием с ацетоуксусным эфиrom были превращены в соответствующие полимерные лиганды:



В качестве металлических производных были использованы ацетил-ацетонаты Zn, Cu, Ni, Be и ацетат Cd, которые вводились в 5%-ный раствор полилигандера в хлороформе перед получением пленки.

В процессе образования пленки и ее последующего прогрева между металлическим производным и лигандом происходит реакция:



вызывающая структурирование полилиганды. Было замечено, что структурирование полиарилата ацетилацетонатами Zn и Ni протекает даже при комнатной температуре.

Пленки полиарилатов, структурированные металлическими производными, в противоположность хорошо растворимым пленкам исходного полиарилата, плохо растворимы в органических растворителях и не плавятся. В табл. 2 представлены данные о прочности на разрыв и об относительном удлинении при разрыве пленок полимерного лиганда на основе полиарилата 3 (табл. 1), структурированных ацетилацетонатами Zn и Cu.

Из сопоставления данных табл. 1 и 2 можно заключить, что полиарилатные пленки, структурированные ацетилацетонатами металлов, обладают более высокими прочностными показателями как при комнатной, так и при повышенных температурах*. При 20° прочность пленок структурированных полиарилатов примерно на 20% выше прочности пленок исходного полимера. Пленки, структурированные ацетилацетонатом Zn , при молярном соотношении ацетилацетонат Zn : лиганд, равном 1:1, при 200° сохраняют $\sim 50\%$ первоначальной прочности. В среднем же прочность структурированных пленок при 200° в 1,5—2 раза выше прочности исходных пленок.

Пленки, структурированные ацетилацетонатом Zn при комнатной температуре обладают повышенной деформируемостью. Так, относительное удлинение при разрыве этих пленок составляет при повышенных температурах 20—40%.

Из табл. 2 видно, что механические свойства пленок, спищих ацетил-ацетонатами металлов, не зависят от выбранного нами количества спишающего агента. При молярном соотношении ацетилацетонат металла: лиганд, равном 1 : 4, экстракт отверженной пленки практически не содержит

* Пленки полиарилатного лиганда имеют те же механические показатели, что и пленки исходного полиарилата.

Таблица 3

Зависимость механических свойств структурированных пленок полимерного лиганда на основе полиарилата состава И:Ф:ТМЭ = 1:0,95:0,05, от температуры природы металла и режима отверждения

Температура °С	Молярное соотношение ацетилацетонат металла: лигандная группа полимера (1)															
	Cu:Л = 1:2 *		Cu:Л = 3:2 *		Zn:Л = 3:1 **		Zn:Л = 3:1 *		Ni:Л = 3:2 **		Ni:Л = 3:2 *		Be:Л = 3:2		Cd:Л = 3:2	
	$\sigma, \text{кГ/см}^2$	$\epsilon, \%$	$\sigma, \text{кГ/см}^2$	$\epsilon, \%$	$\sigma, \text{кГ/см}^2$	$\epsilon, \%$	$\sigma, \text{кГ/см}^2$	$\epsilon, \%$	$\sigma, \text{кГ/см}^2$	$\epsilon, \%$	$\sigma, \text{кГ/см}^2$	$\epsilon, \%$	$\sigma, \text{кГ/см}^2$	$\epsilon, \%$	$\sigma, \text{кГ/см}^2$	$\epsilon, \%$
20	1000	10	1000	10	1000	20	1000	7	800	50	900	25	1250	15	1050	15
100	850	10	700	5	800	20	800	7	700	55	650	60	800	10	900	20
150	400	5	360	5	700	20	650	7	650	70	450	20	700	15	—	—
200	—	—	300	5	600	25	600	7	400	30	350	60	600	10	500	10
250	—	—	300	5	300	8	—	—	250	10	200	10	—	—	250	5

жит металла (определение качественное), так как весь ацетилацетонат вступает в реакцию обмена.

В табл. 3 приведены данные о прочности на разрыв и относительном удлинении при разрыве пленок полимерного лиганда на основе полиарилата 2 (табл. 1), структурированных ацетилацетонатами Zn, Be, Cu, Ni и ацетатом Cd. Полимеры, содержащие Zn и Ni структурированы как при комнатной температуре, так и при нагревании; полимеры, содержащие Cd, Be и Cu — только при нагревании.

Как видно из табл. 1 и 3, прочность пленок структурированных координационных полиарилатов выше прочности пленок исходных полимеров. Так, пленки полиарилатов, структурированных ацетилацетонатами Zn и Be, сохраняют при 200° более 50% первоначальной прочности, в то время как пленки исходных полиарилатов сохраняют при этой температуре лишь 30% первоначальной прочности. При 250° прочность пленок, структурированных ацетилацетонатами металлов, в 2 раза выше прочности исходных пленок.

Из данных табл. 3 следует, что пленки, содержащие никель, отличаются большим относительным удлинением при разрыве, т. е. большой деформируемостью. Это же свойственно и отверженным при комнатной температуре пленкам, содержащим Zn. Сравнительно высокая деформируемость данных пленок в сочетании с неплавкостью и плохой растворимостью в органических растворителях выгодно отличает их от пленок полиарилатов, структурированных другими спивающими агентами и имеющими относительное удлинение при разрыве обычно не выше 5—8% [1]. Пленки координационно-структурных полиарилатов достаточно термостойки. Так, после 10-часового прогрева в вакууме (1—2 мм) при 250° они сохраняют первоначальную прочность при 20° и несколько увеличивают прочность при разрыве при 250°.

На рисунке представлена зависимость потери в весе полиарилатных пленок «сшитых» ацетилацетонатами металлов, при 250° от времени прогрева и природы металла. Как видно из рисунка, потеря веса пленок не превышает 6%, и после 4—6-часовой выдержки при 250° практически не изменяется. Термостойкость пленок полиарилатов, структурированных ацетилацетонатами металлов, в зависимости от природы металла увеличивается в следующем ряду: Cd > Cu > Be > Ni > Zn.

Кроме ацетилацетонатов металлов, в качестве спивающих агентов нами были использованы ангидриды фталевой, малеиновой и пиromелитовой кислот, а также проведено структурирование пленок гидроксилодержащих полиарилатов в отсутствие спивающего агента. Спивающие агенты вводились в пленку в процессе ее получения.

В табл. 4 представлены данные о механических свойствах пленок по-

Таблица 4

Зависимость прочности на разрыв и относительного удлинения при разрыве структурированных полиарилатных пленок от природы спивающего агента и температуры *

Temperatura, °C	Полиарилат состава И : Ф : ТМЭ = 1 : 0,9 : 0,1 (моли)						Полиарилат состава И : Ф : ТМЭ = 1 : 0,95 : 0,05 (моли)									
	Спивающий агент и соотношение СА : ТМЭ (моли)						Спивающий агент и соотношение СА : ТМЭ (моли)									
	Пленка, отверждённая термически		ПА: ТМЭ = 1 : 8		МА: ТМЭ = 1 : 4		ФА: ТМЭ = 1 : 4		Пленка, отверждённая термически		ПА: ТМЭ = 1 : 4		МА: ТМЭ = 1 : 4		ФА: ТМЭ = 1 : 4	
	$\sigma, \text{kg/cm}^2$	$\varepsilon, \%$	$\sigma, \text{kg/cm}^2$	$\varepsilon, \%$	$\sigma, \text{kg/cm}^2$	$\varepsilon, \%$	$\sigma, \text{kg/cm}^2$	$\varepsilon, \%$	$\sigma, \text{kg/cm}^2$	$\varepsilon, \%$	$\sigma, \text{kg/cm}^2$	$\varepsilon, \%$	$\sigma, \text{kg/cm}^2$	$\varepsilon, \%$	$\sigma, \text{kg/cm}^2$	$\varepsilon, \%$
20	1000	10	800	8	1000	7	1000	10	1200	15	950	7	1150	10	1000	8
100	500	7	500	5	500	5	600	6	950	10	870	10	900	12	560	5
250	300	3	150	3	200	3	250	3	400	7	250	15	350	7	260	3
300	100	3	—	—	—	—	—	—	250	3	—	—	—	—	—	—

* ПА — пирамелитовый ангидрид, МА — малеиновый ангидрид, ФА — фталевый ангидрид, СА — спивающий агент.

лиарилатов состава И : Ф : ТМЭ = 1 : 0,9 : 0,1 и И : Ф : ТМЭ = 1 : 0,95 : 0,05, отверженных малеиновым, фталевым и пиromелитовым ангидридами, и без спивающего агента.

Как видно из табл. 4, механические свойства структурированных пленок зависят от состава исходного полиарилата. Прочность структурированных пленок полиарилата состава И : Ф : ТМЭ = 1 : 0,95 : 0,05, выше, чем прочность структурированных в аналогичных условиях пленок полиарилата состава И : Ф : ТМЭ = 1 : 0,9 : 0,1, т. е. увеличение в полиарилате количества свободных активных алифатических гидроксильных групп приводит к ухудшению свойств, что может быть объяснено большей частотой спивки.

Лучшими прочностными показателями обладают пленки, структурированные без спивающего агента. Так, если исходные пленки полиарилата состава И : Ф : ТМЭ = 1 : 0,95 : 0,05 сохраняют при 250° лишь 15% первоначальной прочности, а при 300° вообще текут, то пленки полиарилата того же состава, отверженные термически, сохраняют при 250° 30%, а при 300° 20% первоначальной прочности.

Природа спивающего агента не оказывает большого влияния на механические свойства пленок. Увеличение количества спивающего агента, по сравнению с указанными в табл. 3 и 4, приводит к увеличению степени структурирования и резкому ухудшению механических свойств пленок.

Экспериментальная часть

Полилиганд на основе полиарилата, содержащего свободные гидроксильные группы. 5 г полимера, 12 г ацетоуксусного эфира и 30 мл толуола кипятят с обратным холодильником в течение 4 час. Рыхлый комок полимера пересаживают из хлороформа в метанол, промывают серным эфирем и сушат при 60–80° в течение 6 час. Титрованием энольных гидроксилов метилатом натрия показало, что этерификация проходит на 30% для полиарилата состава

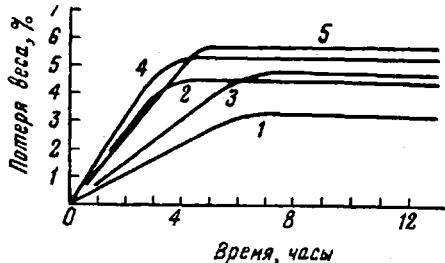


Рис. 1. Изменение потери в весе полиарилатов, структурированных производными металлов Cd (1), Cu (2), Be (3), Ni (4) и Zn (5) от продолжительности прогрева в вакууме (1–2 мм) при 250°

$I : F : TM\bar{E} = 1 : 0.95 : 0.05$ (моли) и на 50% для полиарилита состава $I : F : TM\bar{E} = 1 : 0.9 : 0.1$ (моли).

Ацетилацетонаты металлов получены по описанной методике [2].

Отверждение пленок ацетилацетонатами Cu и Cd проводили в течение 15–30 мин. при 170°, ацетилацетонатом Zn при комнатной температуре и в течение 30 мин. при 150°, ацетилацетонатом Ni и ацетатом Cd — 30 мин. при 130°. Отверженные пленки экстрагировали метанолом для удаления непрореагировавшего ацетилацетоната металла и высушивали.

Отверждение пленок малеиновым и фталевым ангидридами проводили при нагревании в течение 1 часа при 120° и 1 час при 150°, пирамелитовым ангидридом — в течение 40 мин. при 130°. Избыток малеинового и фталевого ангидрида удаляли экстракцией кипящей водой и метанолом, после чего пленки высушивали.

Термическое отверждение пленок осуществляли нагреванием в течение 1,5 часа при 210°.

Выводы

1. Осуществлен синтез и исследование свойств полиарилатов на основе изофталевой кислоты и фенолфталеина, содержащих в своем составе небольшие количества trimetilolэтана.

2. Найдено, что пленки гидроксилсодержащих полиарилатов могут быть отверждены как термически, так и взаимодействием с различными сшивирующими агентами.

3. Обработкой гидроксилсодержащих полиарилатов ацетоуксусным эфиром получены соответствующие полимерные лиганды. Показана возможность получения на основе этих полимеров пленок координационно-структурных полиарилатов.

4. Установлено, что структурирование полиарилатных пленок улучшает их механические свойства.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
27 VI 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, П. М. Валецкий, Высокомолек. соед., 4, 987, 1962.
2. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Сладков, В. Е. Шеина, Л. К. Лунева, Высокомолек. соед., 1, 1770, 1959.

STRUCTURATION OF POLYARYLATES CONTAINING FREE HYDROXYLS IN THEIR CHAIN

V. V. Korshak, S. V. Vinogradova, S. A. Stiling

Summary

The synthesis of polyarylates from isophthalic acid and phenolphthalein containing small amounts (0.05–0.1 mol.) of 2-methyl-2-methylolepropan-1,3-diol (trimethylolethane) has been carried out and the properties of the resultant polyarylates have been investigated. The possibility of hardening of films of these polymers at elevated temperatures as well as by reaction of the free hydroxyls of the polyarylates with different cross-linking agents (anhydrides of pyramellitic acid, malic acid and phthalic acid) has been established. Structuration may be attained also by treating with various metal derivatives the polymer ligand produced from the oxygen-containing polyarylate, leading to the formation of chelate rings between the polymer chains. It has been shown that structuration of polyarylate films improves their mechanical properties.