

УДК 541.64+678.674

СИНТЕЗ ПОЛИАРИЛАТОВ НА ОСНОВЕ
2,2-ДИ-(4-ОКСИ-3-МЕТИЛФЕНИЛ)ПРОПАНА *

*B. V. Коршак, С. В. Виноградова, А. Н. Баскаков,
П. М. Валецкий*

Ранее нами было изучено влияние строения исходных двухатомных фенолов на свойства полиарилатов, причем основное внимание было обращено на выяснение влияния природы заместителей у центрального углеродного атома двухядерных двухатомных фенолов [1, 2]. Значительно меньшее внимание до настоящего времени было обращено на выяснение влияния заместителей в ароматическом ядре двухатомного фенола [3]. Синтез полиарилатов этого типа представляет определенный интерес, так как можно предполагать, что введение в ядро двухатомного фенола алкильных заместителей позволит за счет внутренней пластификации повысить механические свойства полиарилатов.

Настоящая работа является продолжением исследования полиарилатов на основе замещенных в ядре двухатомных фенолов [3] и посвящена синтезу и изучению свойств полиарилатов 2,2-ди-(4-окси-3-метилфенил)пропана (диметилдиана).

Синтез полиарилатов на основе диметилдиана был осуществлен нами как методами межфазной и низкотемпературной поликонденсации, так и при нагревании в среде высококипящего растворителя.

Полученные результаты и их обсуждение

Основное внимание было уделено синтезу полиарилатов при нагревании в среде высококипящего растворителя (см. табл. 1). Поликонденсация в среде высококипящего растворителя позволяет получать однородные и смешанные полиарилаты диметилдиана с высоким молекулярным весом. Приведенная вязкость полимеров в трикрезоле в ряде случаев (полиарилат терефталевой кислоты и диметилдиана, некоторые смешанные полиарилаты терефталевой кислоты и диметилдиана) составляла $\sim 1,0$. В большинстве случаев выход полиарилатов при поликонденсации в среде высококипящего растворителя был $\sim 90\%$ и выше.

Методом межфазной поликонденсации обычно удается получать полиарилаты диана [4] с достаточно высоким молекулярным весом. Однако в случае диметилдиана, как видно из данных, приведенных в табл. 2, нам удалось получить полиарилат, приведенная вязкость раствора которого в трикрезоле составляет в лучшем варианте всего лишь 0,44. Выход полиарилатов диметилдиана при межфазной поликонденсации составляет в среднем 70%.

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

Таблица 1
Однородные и смешанные полиарилаты на основе диметилдиана, полученные методом поликонденсации в среде высококипящего растворителя

Исходные вещества и их молярные * соотношения	Выход, % от теоретич.	$\eta_{\text{пр}}^{\text{0,5%}}$ раствора полимера в трикрезоле, дЛ/г	$T_g, ^\circ\text{C}$		Растворимость *** в	
			в капилляре	из термомеханических криевых	хлороформе	тетрагидрофуране
Диметилдиан : ХИК 1,0 : 1,0	87	0,66	180—210	~160	P	P
Диметилдиан : ХТК 1,0 : 1,0	97	1,0**	270—290	~180	P	P
Диметилдиан : диан : ХИК 0,5 : 0,5 : 1,0	91	0,37	190—205	~160	P	P
Диметилдиан : диан : ХТК 0,5 : 0,5 : 1,0	94	0,47	270—285	~180	P	P
Диметилдиан : диан : ХИК 0,2 : 0,8 : 1,0	94	0,32	220—240	~150	P	H
Диметилдиан : диан : ХТК 0,2 : 0,8 : 1,0	80	0,28	265—280	~175	H	H
Диметилдиан : ХИК : ХТК 1,0 : 0,5 : 0,5	65	0,46	200—220	—	P	P
Диметилдиан : ХИК : ХТК 1,0 : 0,15 : 0,85	60	0,64	215—235	—	P	P
Диметилдиан : гидрохинон : ХТК 0,5 : 0,5 : 1,0	92	H	~ 370	—	H	H
Диметилдиан : резорцин : ХТК 0,5 : 0,5 : 1,0	62	0,70	220—240	—	P	P
Диметилдиан : фенолфталеин : ХИК 0,5 : 1,0 ***	96	0,37	190—210	—	P	P
Диметилдиан : фенолфталеин : ХИК 0,8 : 0,2 : 1,0	98	0,31	160—170	—	P	P
Диметилдиан : фенолфталеин : ХИК 0,2 : 0,8 : 1,0	96	0,56	270—290	—	P	P
Диметилдиан : фенолфталеин : ХТК 0,5 : 0,5 : 1,0	98	0,92	290—305	~260	P	P
Диметилдиан : фенолфталеин : ХТК 0,8 : 0,2 : 1,0	98	0,68	290—305	—	P	P
Диметилдиан : фенолфталеин : ХТК 0,2 : 0,8 : 1,0	98	0,98	310—325	~300	P	P

* ХИК — хлорангидрид изофталевой кислоты, ХТК — хлорангидрид терефталевой кислоты. ** $\eta_{\text{пр}}^{\text{0,5%}}$ в трикрезоле этого полиарилата, синтезированного в соволе, равна 0,54. *** Смешанные полиарилаты на основе диметилдиана и фенолфталеина были синтезированы в соволе. Все остальные смешанные и однородные полимеры получены в дитолилметане. **** Р — растворяется; Н — не растворяется.

Таблица 2

Полиарилаты на основе диметилдиана и хлорангидридов изофталевой и терефталевой кислот, полученные методом межфазной поликонденсации

Растворитель	Хлорангидрид изофталевой кислоты		Хлорангидрид терефталевой кислоты	
	выход, % от теорет.	$\eta_{\text{пр}}^{\text{раствора полимера в трикрезоле, дЛ/г}}$	выход, % от теоретич.	$\eta_{\text{пр}}^{\text{раствора полимера в трикрезоле, дЛ/г}}$
n-Ксиол	71	0,29	68	0,32
n-Гептан	—	0,13	—	0,13
Метиленхлорид	73	0,26	73	0,37
n-Ксиол *	71	0,32	—	—
Бензол **	70	0,44	—	—

* С использованием эмульгатора (1%-ный раствор мерзолята вводится в водную фазу). ** С использованием эмульгатора (1%-ный раствор мерзолята вводится в водную фазу) и катализатора (триэтилбензиламмонийхлорид, 1 % от веса хлорангидрида вводится в водную фазу).

Ранее нами было отмечено [3], что повышенная растворимость полиарилатов диаллилдиана приводит, очевидно, к преждевременному уносу возникающих на первом этапе реакции олигомерных соединений с границы

раздела фаз в глубь органической фазы, тем самым способствуя обрыву растущей полимерной цепи. Можно предположить, что это явление имеет место и в случае межфазной поликонденсации диметилдиана с хлорангидридами дикарбоновых кислот, что и приводит к образованию полиарилатов с невысоким молекулярным весом. С другой стороны, следует также отметить, что водный щелочная раствор диметилдиана быстро меняет свою окраску от бесцветной до светло-коричневой уже в ходе растворения диметилдиана в водной щелочи, что свидетельствует о легкой окисляемости диметилдиана кислородом воздуха. Это также может вызвать уменьшение молекулярного веса, получаемого межфазной поликонденсацией полиарилата.

При попытке получить полиарилат терефталевой кислоты и диметилдиана методом низкотемпературной поликонденсации в дихлорэтане нами был получен полимер с приведенной вязкостью в трикрезоле 0,35.

При рассмотрении физических свойств полученных однородных и смешанных полиарилатов на основе диметилдиана в первую очередь следует отметить понижение температур размягчения полиарилатов диметилдиана по сравнению с полиарилатами незамещенных в ядре двухатомных фенолов. Так, если температуры размягчения полиарилатов терефталевой или изофталевой кислот и диана составляют соответственно ~ 350 и $\sim 280^\circ$, то температура размягчения соответствующих полиарилатов диметилдиана составляет ~ 290 и $\sim 210^\circ$.

Наличие боковых заместителей в диметилдиане приводит не только к понижению температуры размягчения полиарилатов, по сравнению с полиарилатами диана, но и сказывается на структуре полимеров. Так, однородные полиарилаты терефталевой или изофталевой кислот и диметилдиана, по данным рентгеноструктурного анализа, представляют собой полностью аморфные полимеры, в то время как соответствующие полиарилаты диана обладают определенной степенью кристалличности.

При сравнении с аналогичными полиарилатами диана [5] можно отметить, что полиарилаты на основе диметилдиана обладают значительно лучшей растворимостью в органических растворителях, например в хлороформе, не отличаясь в этом от полиарилатов фенолфталеина [1]. Так, растворимость полиарилата терефталевой кислоты и диметилдиана в хлороформе составляет $> 200 \text{ г/л}$. Поливом из раствора из этого полиарилата были получены прозрачные эластичные пленки с разрывной прочностью при $20^\circ \sim 600 \text{ кГ/см}^2$ и относительным удлинением при разрыве $\sim 50\%$.

Как видно из данных, приведенных ниже, полиарилаты на основе диметилдиана обладают более высокой ударной вязкостью по сравнению с другими полиарилатами. (Испытания проводили на отпрессованных брусках размером $15 \times 10 \times 4 \text{ мм}$). Как мы и предполагали, наличие боковых метильных групп обусловливает внутреннюю пластификацию полиарилатов. Полиарилаты на основе диметилдиана хорошо прессуются в прозрачные монолитные изделия светло-коричневой окраски, обладающие, как указывалось выше, хорошей механической прочностью.

Удельная ударная вязкость полиарилатов ($\text{кГсм}/\text{см}^2$) такова:

Полиарилат диметилдиана и терефталевой кислоты	55
Полиарилат изофталевой кислоты и фенолфталеина	20
Полиарилат диметилдиана, фенолфталеина и терефталевой кислоты 0,5 : 0,5 : 1,0	30

Экспериментальная часть

Диметилдиан был синтезирован нами по описанной методике [6] и имел т. пл. (после двукратной перекристаллизации из *n*-ксилола) $137-138^\circ$ (по литературным данным [7], т. пл. 136°).

Синтез полиарилатов межфазной поликонденсацией. К $0,1 \text{ M}$ водному щелочному раствору диметилдиана при интенсивном перемешивании приливали $0,1 \text{ M}$ раствор хлорангидрида терефталевой или изофталевой кислоты

в органическом растворителе. Реакцию продолжали в течение 30 мин., полученный полимер отфильтровывали, промывали последовательно метанолом, горячей водой, метанолом, серным эфиром и сушили при 60°.

Синтез полиарилатов в среде высококипящего растворителя. Поликонденсацию проводили в среде дитолилметана или солова при эквимолярном соотношении исходных веществ и концентрации 0,6 моль/л в токе азота при следующем температурном режиме: повышение температуры от 100 до 220° — 3 часа, нагревание при 220° — 10—20 час. Если синтез вели в среде дитолилметана, то по окончании реакции полимер осаждали петролейным эфиром и промывали последовательно метанолом, горячей водой, метанолом, серным эфиром и сушили при 60°. При осуществлении синтеза в солове по окончании реакции реакционную массу растворяли в хлороформе и осаждали полимер метанолом, после чего отфильтровывали и промывали полимер так же, как и в первом случае.

Синтез полиарилатов поликонденсацией в растворе. К 0,2 М раствору диметилдиона в дихлорэтане добавляли рассчитанное количество триэтиламина, необходимое для связывания выделяющегося по реакции HCl, смесь охлаждали до 10° и при перемешивании вводили эквимолярное количество хлорангидрида изофталевой или терефталевой кислоты. Перемешивание продолжали в течение 90 мин., после чего реакционную массу выливали в ацетон. Полимер промывали последовательно ацетоном, водой, ацетоном, серным эфиром и сушили при 60—70°; выход — 81% от теоретич.

Выводы

1. Синтезированы однородные и смешанные полиарилаты на основе 2,2-ди-(4-окси-3-метилфенил)пропана (диметилдиона).

2. Показано, что полиарилаты на основе диметилдиона обладают повышенной механической прочностью.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
28 X 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Высокомолек. соед., 4, 339, 1962.
2. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, Докл. АН СССР, 156, 880, 1964.
3. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, П. М. Валецкий, М. Г. Деборин, Лакокрасочные материалы и их применение, 1963, № 1, 3.
4. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. С. Лебедева, Высокомолек. соед., 2, 1162, 1960.
5. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, П. М. Валецкий, С. Н. Салазкин, Высокомолек. соед., 3, 72, 1961.
6. Пат. ГДР 14472, 1958; Chem. Abstrs., 53, 14063, 1959.
7. T. Zinske, Liebig's Ann., 400, 33, 1913.

SYNTHESIS OF POLYARYLATES FROM 2,2-bis-(4-HYDROXY-3-METHYLPHENYL)PROPANE

V. V. Korshak, S. V. Vinogradova, A. N. Baskakov, P. M. Valetskii

Summary

Polyarylates from 2,2-bis-(4-hydroxy-3-methylphenyl)propane (dimethyldiane) have been synthesized and investigated. The methyl radicals in the bisphenol rings have been shown to be responsible for the internal plasticization of the polymer. Articles from polyarylates based on dimethyldiane possess high mechanical strength.