

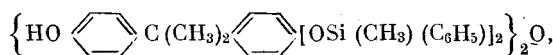
УДК 541.64+678.674+678.84

**О СМЕШАННЫХ БЛОК-ПОЛИАРИЛАТАХ НА ОСНОВЕ  
ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВОГО ОЛИГОМЕРА,  
ДВУХАТОМНЫХ ФЕНОЛОВ И ХЛОРАНГИДРИДОВ  
АРОМАТИЧЕСКИХ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ \***

**C. В. Виноградова, В. В. Коршак, Г. Ш. Папава,  
П. Д. Чискаришивили**

В предыдущих работах нами были приведены данные о свойствах смешанных блок-полиарилатов, содержащих в качестве блочного компонента полиэтиленгликоль и полипропиленгликоль [1—3]. Было показано, что указанные блочные компоненты вызывают модификацию свойств полиарилатов. Представляло интерес осуществить синтез смешанных блок-полиарилатов, используя в качестве блочного компонента полиорганосилоксаниновый олигомер, поскольку хорошо известно, что кремнийорганическим полимерам этого типа свойственна высокая термостойкость, значительно превосходящая термостойкость полиэтилен- и полипропиленгликолов.

В качестве полиорганосилоксанового олигомера нами было выбрано соединение строения:



имеющее на концах молекулы в качестве функциональных групп фенильные гидроксины, а в цепи — четыре атома кремния [4]. Данный олигомер представляет собой воскообразное, светло-желтое, просвечивающее вещество с мол. весом 980, хорошо растворимое в ацетоне, толуоле и других растворителях, с  $\eta_{\text{пр}}$  в тетрахлорэтане 0,03 дл/г. В качестве кислотных агентов для синтеза смешанных блок-полиарилатов были использованы хлорангидриды терефталевой (ХТК) и изофталевой кислот (ХИК), а в качестве двухатомных фенолов — диан и фенолфталеин (ФФ).

Поскольку синтез полиарилатов проводят в сравнительно жестких температурных условиях, до осуществления синтеза смешанных блок-полиарилатов на основе полиорганосилоксанового олигомера необходимо было убедиться, что данный блочный компонент не вступает в процессе синтеза в побочную реакцию с хлористым водородом, приводящую к выделению бензола и к замене фенильных радикалов у атома кремния на хлор, способных далее взаимодействовать с гидроксильными группами исходного олигомера и диола, приводя к образованию спиртого полимера. Проведение контрольного опыта (в расплав полиорганосилоксанового олигомера в условиях реакции синтеза полиарилатов пропускали хлористый водород) показало, что полиорганосилоксановый олигомер в результате такой обработки остается неизменным, т. е. рассмотренная выше побочная реакция в процессе поликонденсации не имеет места.

\* 82-е сообщение из серии «О гетероцепных полиэфирах».

Исследование взаимодействия (рис. 1) ХТК с дианом и кремнийорганическим олигомером показало, что диан реагирует с хлорангидридом с большей скоростью, чем кремнийсодержащий олигомер. Поэтому можно полагать, что в первый период поликонденсации, когда в реакционную среду вносятся все компоненты одновременно, будут образовываться полимерные цепи, обогащенные молекулами диана. По мере углубления процесса, в реакцию будет вовлекаться и менее реакционноспособный компонент — кремнийсодержащий олигомер. Конечно, одновременно с этим будет иметь место взаимодействие полимерных молекул как за счет концевых групп, так и за счет обмена по промежуточным сложноэфирным звеньям, приводящее к усреднению состава смешанного блок-полимера по цепи. Полученные данные позволяют также считать, что используемый нами кремнийсодержащий блочный компонент обладает достаточной реакционной способностью и может быть с успехом использован в качестве гидроксилсодержащего мономера для синтеза других полимеров.

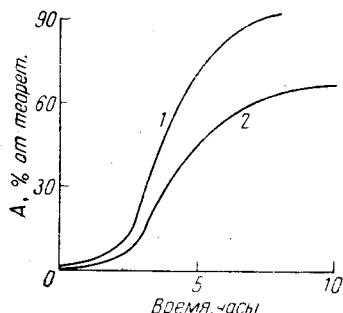


Рис. 1. Измерение количества хлористого водорода ( $A$ ), выделяющегося в процессе реакции хлорангидрида терефталевой кислоты с: 1 — дианом; 2 — полиорганосилоксановым олигомером в растворе в дитолилметане (концентрация 0,05 моль/л)

да дикарбоновой кислоты образуется смешанный блок-полимер, а не механическая смесь гомополимеров, для образца 4 (табл. 1), помимо изучения ряда других показателей, был снят ИК-спектр поглощения (предварительно полимер был подвергнут тщательной обработке тетрахлорэтаном для удаления возможных примесей гомополиарилата Д-2 (полиарилат терефталевой кислоты и диана) или исходных компонентов и высущен до постоянного веса). Наличие в ИК-спектре поглощения полос ( $1070 \text{ см}^{-1}$ ), характерных для кремнийсодержащего олигомера ( $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ -связь), подтверждает, что в процессе совместной поликонденсации блочный компонент включается в состав полиарилата.

Из данных табл. 1 видно, что введение блочного участка в полиарилатную цепь вызывает модификацию свойств полиарилатов. Так, температуры размягчения полученных полимеров изменяются с изменением содержания в реакционной смеси количества блочного компонента. Чем больше содержание в смешанном блок-полиарилате блочного компонента, тем ниже его температура размягчения. Во многих случаях смешанные блок-полиарилаты обладают достаточно хорошей растворимостью. Проанализировав полученные данные, можно заключить, что при синтезе смешанных блок-полиарилатов на основе диана в полимерную цепь можно вводить до 40 вес. % блока (см. полимеры 1, 2, 7—10 в табл. 1), сохраняя при этом еще довольно высокую температуру размягчения полимера. Дальнейшее увеличение содержания в цепи кремнийсодержащего олигомера вызывает уже заметное понижение температуры размягчения блок-сополимера.

Для некоторых образцов (полимеры 8—10) были сняты термомеханические кривые, которые показали, что полимеры, содержащие от 22 до 38 вес. % блочного компонента, сохраняют довольно широкий температурный интервал высокоэластического состояния по сравнению с соответствующим гомополимером.

Из данных табл. 1 также видно, что на свойства смешанного блок-полиарилата оказывает влияние строение исходного двухатомного фенола и хлорангидрида дикарбоновой кислоты. Во всех случаях замена ХТК на

Таблица 1

Смешанные блок-полиарилаты на основе диана (Д), фенолфталеина (ФФ), хлорангидридов терефталевой (ХТК) и изофталевой (ХИК) кислот и кремний-содержащего олигомера (Si)

Полимер №	Исходные вещества и их соотношение моли	Содержание блок-компоненты, вес. %	Выход, %	η <sub>пр</sub> полимера в трикрезоле *, дин/с	T. размнж. в кипил-ляре **, °C	Растворимость ***	Элементарный состав, %					
							вычислено			найдено		
							C	H	Si	C	H	Si
1	Si : Д : ХТК 0,1 : 0,9 : 1	22,6	87	0,49	348	0	75,58	6,13	2,59	75,20	5,44	1,89
2	0,2 : 0,8 : 1	38,6	85	0,38	342	0	74,52	5,07	4,41	74,99	5,54	3,45
3	0,3 : 0,7 : 1	50,4	78	пр	240	0	—	—	—	—	—	—
4	0,4 : 0,6 : 1	59,5	92	пр	188	0	—	—	—	—	—	—
5	0,5 : 0,5 : 1	66,8	81	пр	65	0	—	—	—	—	—	—
6	1 : 0 : 1	—	—	пр	87	0	—	—	—	—	—	—
7	Si : Д : ХИК 0,05 : 0,95 : 1	12,4	90	0,35*	282	1	76,26	6,14	1,41	75,86	5,38	1,61
8	0,1 : 0,9 : 1	22,6	95	0,40*	283	1	75,58	6,13	2,59	75,38	5,64	2,19
9	0,15 : 0,85 : 1	31,2	87	0,35*	281	1	75,01	6,13	3,57	74,62	5,86	2,87
10	0,2 : 0,8 : 1	38,6	89	0,26*	283	1	74,52	5,07	4,41	75,05	5,45	3,97
11	0,3 : 0,7 : 1	50,4	92	0,24*	237	1	—	—	—	—	—	—
12	0,5 : 0,5 : 1	66,8	95	пр	134	0	—	—	—	—	—	—
13	Si : ФФ : ХИК 0,05 : 0,95 : 1	10,2	87	0,30*	273	2	—	—	—	—	—	—
14	0,1 : 0,9 : 1	19,0	90	0,24*	198	2	—	—	—	—	—	—
15	0,15 : 0,85 : 1	26,9	85	0,22*	187	2	—	—	—	—	—	—
16	1 : 0 : 1	—	—	0,30	45	2	—	—	—	—	—	—

\* Вязкость определена в тетрахлорэтане; пр — практически не растворим. \*\* За температуру размягчения принятая температура, при которой полимер в капилляре полностью переходит в расплав. У полимеров № 5 и 16 температура размягчения определена из термомеханических кривых и соответствует точке пересечения касательных к наклонам термомеханической кривой в области, где полимер выходит на течение. \*\*\* 0 — полимер в данном растворителе практически не растворим; 1 — полимер растворим частично, 2 — полимер растворим полностью.

ХИК вызывает понижение температуры размягчения сополимера, а смешанные блок-полиарилаты ФФ плавятся ниже соответствующих сополимеров на основе диана.

Рентгеноструктурный анализ ряда синтезированных смешанных блок-полиарилатов показал, что они имеют кристаллическую структуру высокой степени упорядоченности кристаллических областей, тогда как полиграносилоксановому олигомеру свойственна аморфная структура, а гомополиарилату диана и изофталевой кислоты — кристаллическая структура с невысокой степенью упорядоченности кристаллических областей.

Поскольку полиарилатные цепи довольно жестки, включение в их состав более эластичных блочных участков полиграносилоксанового олигомера, очевидно, повышает подвижность полиарилатных молекул и дает им возможность лучше упаковываться в пачки, что и проявляется в увеличении кристалличности полученных смешанных блок-сополимеров. На рис. 2 (см. вклейку к стр. 104) приведены рентгенограммы кремнийсодержащего олигомера и полимеров 7—10 табл. 1.

Для некоторых образцов была исследована термическая стабильность по потере в весе при нагревании их на воздухе в течение 1 часа при различных температурах. Результаты приведены в табл. 2.

Из данных табл. 2 видно, что при 250—350° потеря в весе данных полимеров незначительна. Кремнийсодержащие смешанные блок-полиарилаты, по сравнению со смешанными блокполиарилатами, содержащими другие блочные компоненты (полиэтиленгликоль или полипропиленгликоль),

*К статье С. В. Виноградовой и др., к стр. 133.*

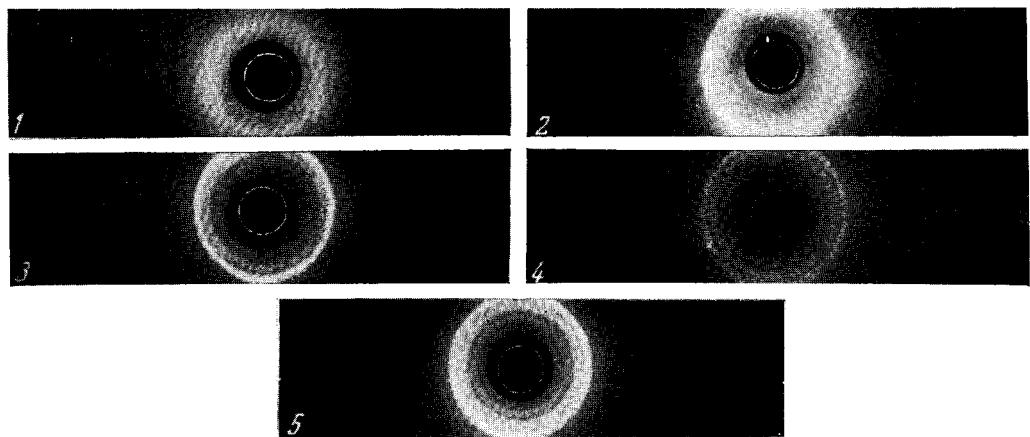


Рис. 2. Рентгенограммы: 1 — полиоргансилоксанового олигомера; 2—5 — полимеров 7—10 (табл. 1) соответственно

Таблица 5

Потеря в весе при нагревании на воздухе в течение 1 часа смешанных блок-полиарилатов на основе фенолфталеина, полиорганосилоксанового олигомера и хлорангидрида терефталевой кислоты

Содержание блок-компонента в полимере, вес. %	Потеря в весе (%) при					
	100°	150°	200°	250°	300°	350°
22,6	0	0	0,5	0,7	4,0	12,2
10,0	0	0	0	0	1,0	4,7
5,0	0	0	0	0	1,0	4,0

обладают более высокой термической стабильностью. Из ряда смешанных блок-полиарилатов на основе кремнийсодержащего олигомера поливом из раствора в хлороформе были получены прочные, прозрачные пленки. Так, например, пленка смешанного блок-полиарилата ХТК и ФФ, содержащего ~11 вес. % полиорганосилоксанового олигомера, имела прочность на разрыв 900 кГ/см<sup>2</sup>.

### Экспериментальная часть

Смешанные блок-полиарилаты были получены равновесной поликонденсацией при одновременном введении в реакцию исходных компонентов. Поликонденсацию осуществляли в токе сухого очищенного от кислорода азота в высококипящем растворителе — дитолилиметане — при концентрации (из расчета для одного из компонентов) 0,8 моль/л. Температурный режим поликонденсации был следующий: нагревание реакционной смеси от 100 до 180° продолжалось 2 часа, при 180° — 3 часа, при 200° — 3 часа, при 220° — 8 час.

По окончании реакции реакционную смесь охлаждали в токе азота, осаждали полимер серным эфиром, многократно промывали его последовательно: метанолом, водой, метанолом, серным эфиром и сушили при 80—100° до постоянного веса.

### Выводы

- Осуществлен синтез и исследованы свойства смешанных блок-полиарилатов на основе полиорганосилоксанового олигомера, диана, фенолфталеина и хлорангидридов терефталевой и изофталевой кислот.
- Показано, что диан в отношении хлорангидрида терефталевой кислоты более реакционноспособен, чем полиорганосилоксановый олигомер.
- Обсужден вопрос о влиянии строения и соотношения исходных веществ на физические свойства полученных полимеров.
- Установлено, что в полиарилаты диана с терефталевой и изофталевой кислотами можно вводить до 40 вес. % кремнийорганического блок-компонента, сохраняя при этом довольно высокую температуру размягчения полимера.
- Показано, что кремнийсодержащие смешанные блок-полиарилаты обладают достаточной термической стабильностью при высоких температурах и превосходят соответствующие полиэтилен- и полипропиленоксидсодержащие блок-сополимеры.
- Из смешанных блок-полиарилатов на основе кремнийсодержащего блок-компонента поливом из раствора могут быть получены прозрачные, прочные, теплостойкие пленки.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
1 III 1965

Институт химии им. Меликишвили  
АН ГрузССР

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Г. Ш. Папава, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1964, 132.
2. Г. Ш. Папава, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, П. Д. Цискаришвили, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1964, 149.
3. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Г. Ш. Папава, Изв. АН СССР, сер. химич., 1964, 1296.
4. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Т. С. Бакшеева, Пласт. массы, 1960, № 5, 18.

## ABOUT MIXED BLOCK-POLYARYLATES BASED ON THE POLYORGANOSILOXANE OLIGOMER, DIATOMIC PHENOLS AND CHLORIDES OF AROMATIC DICARBOXYLIC ACIDS

*S. V. Vinogradova, V. V. Korshak, G. Sh. Papava,  
P. D. Tsiskarishvili*

### Summary

The synthesis of mixed block-polyarylates based on polyorganosiloxane oligomer, dian, phenolphthalein and chlorides of terephthalic and isophthalic acids was fulfilled and the properties of the products were studied. In dian polyarylates one can introduce up to 40% of siliconorganic block-component keeping the high softening temperature. The prepared mixed block-polyarylates posses good thermal properties and form strong transparent films from solution.