

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1966

Том VII

№ 3

УДК 678.674

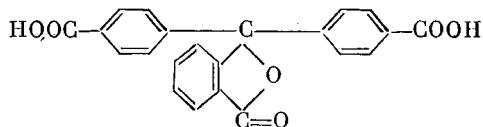
ПОЛИАРИЛАТЫ С БОКОВОЙ ФТАЛИДНОЙ ГРУППИРОВКОЙ
В ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ НА ОСНОВЕ
ДИФЕНИЛФТАЛИДДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ*

*B. B. Коршак, С. В. Виноградова, Г. Л. Слонимский,
С. Н. Салазкин, А. А. Аскадский*

В литературе описан синтез и свойства полиарилатов с боковой фталидной группировкой, полученных на основе фенолфталеина [1—5]. Эти полимеры обладают рядом ценных свойств: хорошей растворимостью во многих органических растворителях, что позволяет получать пленки из их растворов; высокими температурами размягчения; они сохраняют хорошие диэлектрические показатели при высоких температурах [6] и т. д.

Поскольку введение в полимерную цепь полиарилата фталидной группировки, находящейся в остатке бисфенола, резко повышает растворимость полиарилатов, сохраняя при этом их высокую температуру размягчения, можно было предположить, что аналогичное явление будет иметь место и при введении в полимерную цепь фталидной группировки, находящейся в остатках дикарбоновой кислоты, т. е. что это даст возможность получить на основе даже таких бисфенолов, как резорцин, гидрохинон, 4,4'-диоксидифенил растворимые полиарилаты с высокой температурой размягчения.

Полиарилаты 3,3-бис-(4-карбоксифенил)фталида (или 4,4'-дифенилфталиддикарбоновой кислоты) (ДФФДК):



были синтезированы поликонденсацией хлорангидрида ДФФДК с бисфенолами при высокой температуре в среде α-хлорнафталина.

Свойства синтезированных полиарилатов приведены в табл. 1, в которой для сравнения содержатся данные и о полизэфире ДФФДК с этиленгликolem, а также о соответствующих полиарилатах терефталевой и изофталевой кислот. Все полиарилаты ДФФДК, приведенные в табл. 1, весьма хорошо растворимы в метиленхлориде, хлороформе, дихлорэтане, тетрахлорэтане, диметилформамиде, циклогексаноне и других органических растворителях.

Таким образом, полиарилаты ДФФДК даже с такими бисфенолами, как 4,4'-диоксидифенил, гидрохинон и резорцин, благодаря наличию в по-

* 83-е сообщение из серии «О гетероцепных полизэфирах».

Таблица 1

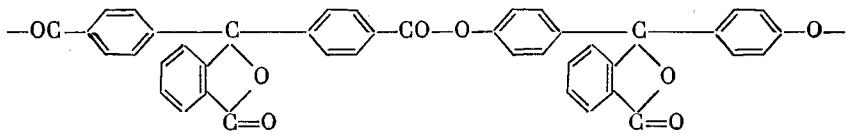
Полиарилаты на основе ДФФДК, изофталаевой и терефталевой кислот

Исходный двухатомный фенол	Полиарилаты ДФФДК			т. размягч., °С (определенна из термомеханической кривой) для полиарилатов	
	η_{sp} в трикрезоле (0,5 г/100 мл)	т. размягч., °С, определена из термомеханической кривой **	пленки *		
			σ , кГ/см ²	ε , %	
4,4'-Диоксидифенил	1,26	345	1430	45	—
Гидрохинон	1,03	340	1300	59	500
Резорцин	0,67	270	980	34	270
Фенолфталеин	0,57	340	950	8	320
Диан	0,38	270	—	—	320
Этиленгликоль	0,29	145	—	—	275
				260	100

* σ — прочность пленки на разрыв; ε — относительное удлинение при разрыве. ** За температуру размягчения полиарилата принята температура, соответствующая точке пересечения касательных к наклонам термомеханической кривой в области начала течения.

лимерной цепи боковой фталидной группировки, обладают хорошей растворимостью во многих органических растворителях в противоположность полиарилатам этих бисфенолов и таких дикарбоновых кислот, как изофталаевая, терефталевая и даже угольная, которые практически не растворимы. Полиарилаты ДФФДК, обладая хорошей растворимостью, образуют из растворов прочные, прозрачные пленки, механические свойства которых приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, на температуру размягчения полиарилатов ДФФДК заметное влияние оказывает строение исходных компонентов, которое может проявляться как в изменении плотности упаковки полимерных цепей, так и в их жесткости. Так, например, в случае полиарилатов гидрохинона замена терефталевой кислоты ДФФДК приводит к сильному понижению температуры размягчения полимера, по-видимому, за счет изменения типа и размера боковых групп в макромолекуле и вытекающего отсюда изменения плотности упаковки полимерных цепей. С другой стороны, в случае полиарилатов фенолфталеина замена изофталаевой кислоты на ДФФДК приводит к некоторому повышению температуры размягчения полимера, по-видимому, в связи с увеличением жесткости цепи. Этот полимер со следующей структурой повторяющегося звена:



имеет приблизительно ту же температуру размягчения, что и полиарилат фенолфталеина с 4,4'-дифенилдикарбоновой кислотой, а также полиарилат 4,4'-диоксидифенила, гидрохинона с ДФФДК.

Приведенное выше сравнение температур размягчения различных полиарилатов, однако, не может быть полным, так как эти температуры характеризуют поведение полимера в определенном режиме воздействия, который в нашем случае (т. е. при определении термомеханической кривой) состоял в длительном воздействии одноосного сжимающего напряжения величиной в 0,8 кГ/см² при возрастании температуры со скоростью 80 град/час.

Для того чтобы провести более полное сравнение механических свойств вновь синтезированных полимеров с полимерами, описанными ранее,

представлялось интересным определить области механической работоспособности (по твердости) этих полимеров по новой методике, разработанной двумя из авторов [7]. Сущность такого определения заключается в том, что образец твердого полимера испытывается на релаксацию сжимающих напряжений при переменной температуре, которая линейно-возрастает на протяжении опыта, причем задаются разные значения начальной деформации (а следовательно, и начального напряжения). В результате измерений получается семейство кривых (напряжение — темпе-

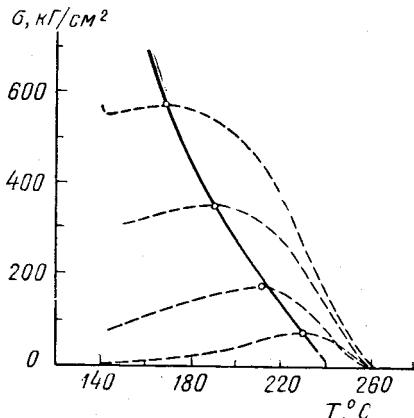


Рис. 1

Рис. 1. Область работоспособности полиарилата Ф-1

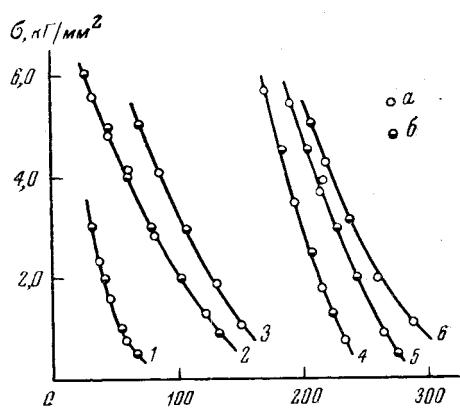


Рис. 2

Рис. 2. Кривые, ограничивающие область работоспособности различных полимеров:
1 — ПММА, 2 — поликарбонат диана, 3 — полиарилат Д-1, 4 — полиарилат Ф-1, 5 — полиарилат Ф-2, 6 — полиарилат Ф-16; *a* — экспериментальные точки, *b* — теоретические точки

ратура), каждая из которых имеет один максимум; эти максимумы лежат на кривой, ограничивающей совместно с осями координат область напряжений и температур, в которой полимер сохраняет твердость и может использоваться как твердый конструкционный материал.

На рис. 1 приведена область работоспособности полиарилата изофталевой кислоты и фенолфталеина (полиарилат Ф-1), синтезированного в α -хлорнафталине [8]. Подобные исследования были проведены для полиметилметакрилата (ПММА), поликарбоната диана, полиарилата изофталевой кислоты и диана (полиарилат Д-1), полиарилата Ф-1, полиарилата терефталевой кислоты и фенолфталеина (полиарилат Ф-2) и описанного выше полиарилата фенолфталеина и ДФФДК (полиарилат Ф-16). Из рис. 2, на котором представлены кривые, ограничивающие области работоспособности этих полимеров, видно, что наименьшей областью работоспособности из всех исследованных нами полимеров обладает ПММА, а наибольшей — полиарилат Ф-16, причем последний при сравнительно небольших нагрузках остается твердым вплоть до 300°. При этом нужно отметить, что полиарилаты, содержащие в полимерной цепи боковую фталидную группировку, имеют области работоспособности (по твердости), превосходящие остальные полимеры не только по температуре, но и по величине допустимых напряжений.

Ранее было показано [7], что по экспериментальной кривой, ограничивающей область работоспособности полимерного материала, можно рассчитать параметры U_0 (молярная энергия активации) и γ (молярная структурная постоянная, имеющая размерность объема) в уравнении температурной зависимости времени релаксации τ [9]:

$$\tau = \tau_0 e^{(U_0 - \gamma\sigma)/RT}, \quad (1)$$

где σ — напряжение, T — абсолютная температура, R — универсальная газовая постоянная, τ_0 — предэкспоненциальный множитель.

Нами был произведен расчет параметров U_0 и γ для всех перечисленных выше полимеров, результаты которого представлены в табл. 2. Для контроля правильности вычислений были найдены теоретические точки, согласно [7], которые довольно точно легли на экспериментальные кривые (рис. 2).

Таблица 2

Значения параметров U_0 и γ для различных полимеров

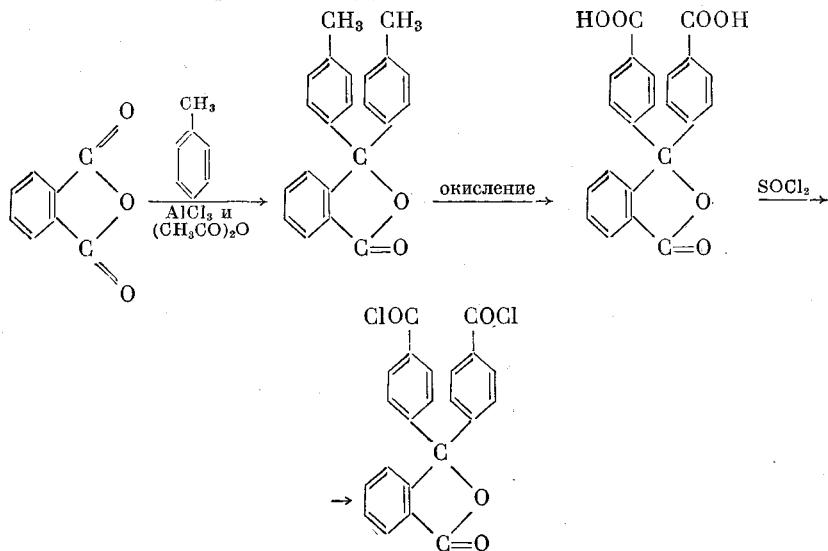
Параметры	ПММА	Поликарбонат диана	Полиарилаты			
			Д-1	Ф-1	Ф-2	Ф-16
U_0 , ккал/моль	12,9	13,4	33,2	62,7	73,0	82,0
γ , ккал/моль · м m^2 /кг	0,084	0,44	1,25	1,13	1,74	2,65

Из табл. 2 видно, что наибольшей энергией активации U_0 , характеризующей способность к перегруппировкам полимерных цепей или элементов структуры [9], обладает полиарилат Ф-16, а наименьшей — ПММА. Эти данные указывают на меньшую подвижность структурных элементов полиарилатов, содержащих в цепи боковые фталидные группировки, по сравнению с другими рассмотренными нами полимерами.

Экспериментальная часть

Полиарилаты ДФФДК были синтезированы поликонденсацией в токе аргона в растворе в α -хлорнафталине (концентрация реагирующих веществ 0,6 моль/л) при следующем температурном режиме: от 100 до 160° — 0,5 часа, от 160 до 180° — 0,5 часа, при 180° — 1 час, при 200° — 0,5 часа, при 220° — 12 час. По окончании реакции реакционную массу растворяли в хлороформе, осаждали полимер в метанол, отфильтровывали, промывали метанолом, ацетоном и сушили при 120°.

Синтез хлорангидрида ДФФДК был осуществлен по схеме:



Дитолилифталид может быть синтезирован из хлорангидрида фталевой кислоты и толуола при использовании в качестве катализатора AlCl_3 [10] или TiCl_4 [11], или взаимодействием фталевого ангидрида с толуолом в присутствии AlCl_3 и уксусного ангидрида [12]. Нами дитолилифталид был синтезирован последним способом. Полученный продукт после перекристаллизации из абсолютного этанола имел т. пл. 118—118,5° (по литерату-

турным данным т. пл. 117° [11]), температура кипения не перекристаллизованного продукта 222° / 1,5 мм или 290° / 3—4 мм.

ДФФДК была синтезирована нами окислением дитолилфталида хромовым ангидридом в растворе в ледяной уксусной кислоте [13]; после перекристаллизации из метанола она имела т. пл. 312° (по литературным данным т. пл. 304° [10, 13]).

Хлорангидрид ДФФДК был получен взаимодействием кислоты с хлористым тионилом при его кипении; хлорангидрид был очищен перегонкой при т. кип. 250—280°/0,01—0,02 мм и имел т. размягч. 55—60°.

Выводы

1. Впервые для синтеза полиарилатов использована 4,4'-дифенилфталиддикарбоновая кислота, что позволило получить новые образцы теплостойких, хорошо растворимых полиарилатов гидроquinона, 4'-диоксидифенила, резорцина, диана и фенолфталеина, образующих из раствора прочные пленки.

2. Исследованы области работоспособности (по твердости) новых полиарилатов и ранее синтезированных полимеров и показано, что наибольшей областью работоспособности обладает полиарилат 4,4'-дифенилфталиддикарбоновой кислоты и фенолфталеина, который может быть использован как твердый конструкционный материал при температуре до 300°.

3. Рассчитаны энергии активации, характеризующие температурные зависимости времен релаксации напряжений в исследованных полимерах, и показано, что наибольшей энергией активации обладает полиарилат 4,4'-дифенилфталиддикарбоновой кислоты и фенолфталеина, а наименьшей — полиметилметакрилат.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
21 IV 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Авт. свид. СССР № 140990, 1961.
2. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Высокомолек. соед., 4, 339, 1962.
3. P. W. Morgan, J. Polymer Sci., A2, 437, 1964.
4. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Авт. свид. СССР № 161916, 1962.
5. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Изв. АН СССР. Сер. хим., 308, 1966.
6. Г. С. Князева, В. В. Коршак, М. С. Акутина, М. М. Кулева, С. В. Виноградова, Л. А. Родивилова, Т. П. Недопекина, П. М. Валецкий, С. А. Морозова, С. Н. Салазкин, Пласт. массы, 1965, № 12, 37.
7. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, Механика полимеров, 1, 36, 1965.
8. Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. И. Китайгородский, А. А. Аскадский, С. Н. Салазкин, Е. М. Белавцева, Докл. АН СССР, 156, 924, 1964.
9. А. П. Александров, Тр. I и II конф. по высокомолекулярным соединениям, Изд. АН СССР, 1945, стр. 49; Г. И. Гуревич, Ж. техн. физ., 17, 1491, 1947.
10. H. Limprecht, Liebigs Ann. Chem., 299, 286, 1898.
11. N. M. Cullinane, S. J. Chard, D. M. Leyshon, J. Chem. Soc., 1952, 376.
12. McMullen, J. Amer. Chem. Soc., 43, 1965, 1921.
13. M. Brandenberger, G. Schwarzenbach, Helv. Chim. Acta, 20, 1253, 1937.

POLYARYLATES WITH SIDE PHTALIDE GROUP IN POLYMER CHAIN BASED ON DIPHENYLPHthalidedicarboxylic ACID

V. V. Korshak, S. V. Vinogradova, G. L. Slonimskii, S. N. Salazkin,
A. A. Askadskii

Summary

4,4'-diphenylphthalidedicarboxylic acid was used for synthesis of new heat resistant well soluble polyarylates of hydroquinone, 4,4'-dioxydiphenyl, resorcinol, diane and phenolphthalein which form strong films from the solution. It were studied the working intervals (on hardness) of the new and of the prepared earlier polyarylates.