

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 9

1966

УДК 678.01 : 54+678.674

ПРИМЕНЕНИЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ ФРИСА
ДЛЯ СИНТЕЗА ТЕРМОРЕАКТИВНЫХ ПОЛИАРИЛАТОВ **B. B. Коршак, C. B. Виноградова, C. A. Силинг*

В предыдущей работе [1] нами была показана возможность проведения перегруппировки Фриса на соединениях, моделирующих элементарное звено полиарилата. Целью данной работы являлось осуществление перегруппировки Фриса непосредственно на полиарилатах. Это позволило бы превращать термоэластичные полиарилаты в термопротивные полимеры, способные к дальнейшим химическим превращениям за счет реакционноспособных гидроксильных групп бензольного ядра и карбонильных групп в основной полимерной цепи. Кроме того, мы полагали, что перегруппировка полиарилатов по Фрису должна привести к повышению светостойкости полиарилатов за счет наличия в полимерной цепи остатков бензофенона (известно, что подобного рода структуры являются светостабилизаторами [2]) и к увеличению их хемостойкости ввиду частичной замены сложноэфирных групп полимерной цепи карбонильными.

Для настоящего исследования в качестве исходных полиарилатов нами были взяты полиарилат изофтальевой кислоты и фенолфталеина (полиарилат Ф-1), полученный поликонденсацией в высококипящем растворителе [3], и полиарилат изофтальевой кислоты и диана (полиарилат Д-1), полученный межфазной поликонденсацией [4].

Полученные результаты и их обсуждение

Из данных, полученных в предыдущей работе [1], было видно, что перегруппировка Фриса на модельных соединениях протекает с большим выходом при проведении реакции в расплаве, а не в растворе. Однако, вви-

Таблица 1
Зависимость $\eta_{\text{пр}}$ полиарилата Ф-1, подвергнутого перегруппировке Фриса, от природы растворителя*

Молярное соотношение полиарилат : AlCl_3	Температура реакции, °C	Продолжительность, часы	$\eta_{\text{пр}}$ (в трикрезоле), д.л./г	
			растворитель	
			нитробензол	дитолиуметан
1:0,3	160	2	0,22	0,50
1:0,12	160	1	0,20	0,46
1:0,12	120	1	0,36	0,50

* $\eta_{\text{пр}}$ исходного полиарилата Ф-1 в трикрезоле составляла 0,46 д.л./г.

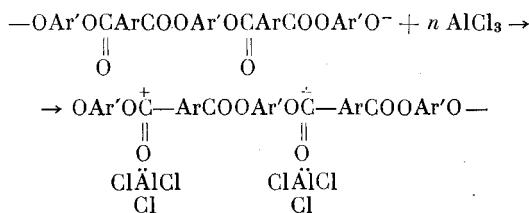
* 88-е сообщение из серии «О гетероцепочных полиэфирах».

ду высокой температуры плавления полиарилатов, мы сочли целесообразным осуществлять ее в растворителе. Из трех опробованных для этой цели растворителей: совола, нитробензола и дитолилметана наиболее подходящим оказался дитолилметан, в котором полиарилат Ф-1 набухает, а полиарилат Д-1 почти полностью растворяется.

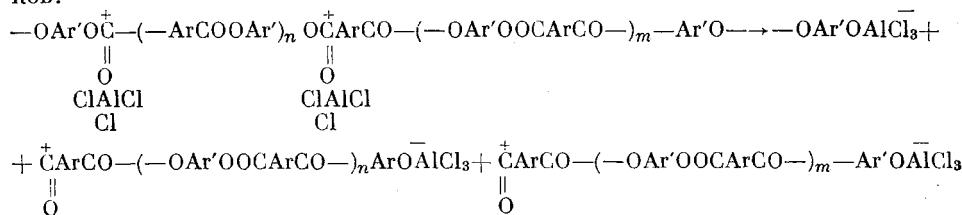
От проведения реакции в соволе пришлось отказаться из-за его высокой вязкости при температуре реакции. Проведение же перегруппировки Фриса в нитробензоле сопровождалось значительным понижением вязкости полиарилата в трикрезоле, что можно видеть из данных табл. 1.

В работах Анса и Циммера [5], Хаузера и Мана [6] достаточно обоснованно предложен механизм перегруппировки Фриса в случае фенилбензоатов. Исходя из этих работ можно полагать, что перегруппировка Фриса в случае полиарилатов протекает по следующей схеме.

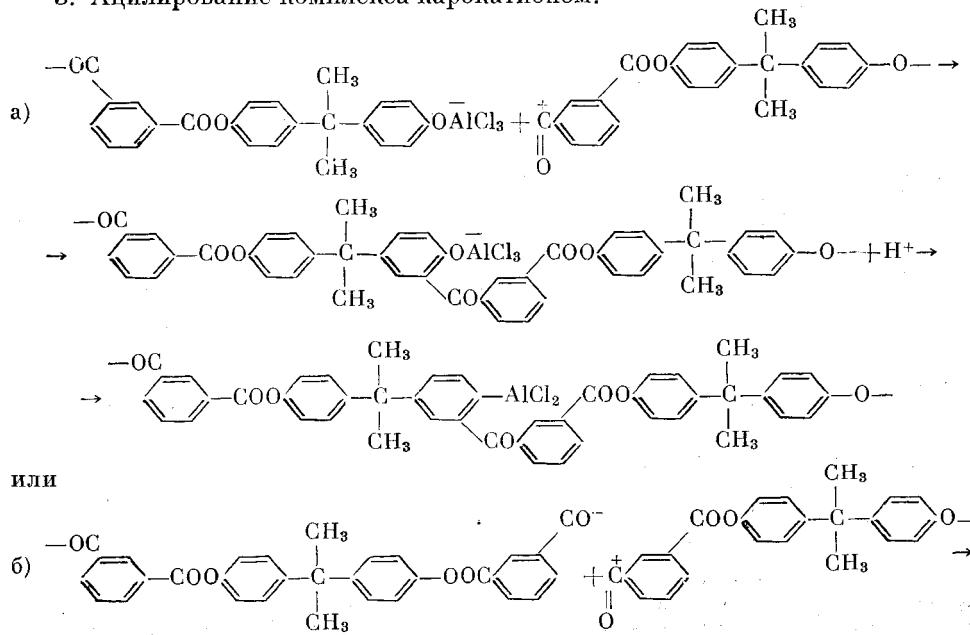
1. Образование координационных соединений карбонильных групп основной полимерной цепи с катализатором:

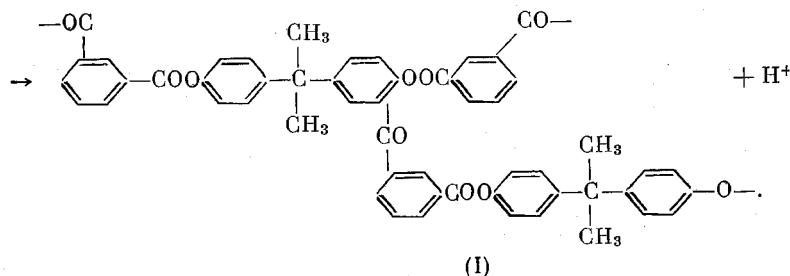


2. Деструкция основной полимерной цепи по ослабленной связи С—О с образованием карбкатионов и комплексных соединений на концах осколков:

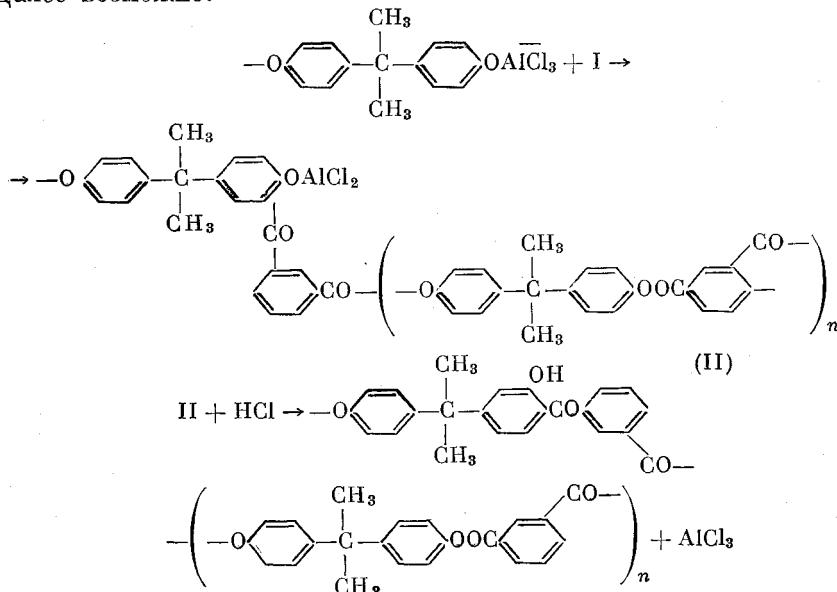


3. Ацилирование комплекса карбкатионом:





Далее возможно:



Мы сочли, что подтверждение правильности предложенного механизма можно получить, наблюдая за изменением $\eta_{\text{пр}}$ полиарилата в процессе перегруппировки, а также за влиянием на нее количества катализатора.

Таблица 2

Зависимость степени превращения полиарилата Ф-1 от количества катализатора*

Температура, °С	Продолжительность реакции, часы	Молярное соотношение полиарилат : : AlCl ₃	Степень превращения, %
160	2	1:0,12	15
160	2	1:0,3	20
120	3	1:0,12	5
120	3	1:0,3	10

* $\eta_{\text{пр}}$ исходного полиарилата 0,46 д.л./г.

Д-1 действительно проходит через минимум, соответствующий, по-видимому, максимуму гетеролитического разрыва связей С—О. В табл. 2 приведены данные о зависимости степени превращения полиарилата Ф-1*, подвергнутого перегруппировке Фриса, от количества катализатора.

* Степень превращения полиарилата рассчитывали, определяя содержание гидроксильных групп в полимере по методу Верлея [7] до и после реакции. Изменением количества концевых гидроксильных групп пренебрегали при незначительном изменении $\eta_{\text{пр}}$ полиарилата по сравнению с исходным.

Поскольку предполагаемое образование карбкатионов может происходить только при разрыве полимерной цепи, это должно проявляться в уменьшении молекулярного веса полимера и его $\eta_{\text{пр}}$ на данном этапе перегруппировки. Последующее же протекание процесса алкилирования должно вновь приводить к увеличению $\eta_{\text{пр}}$ полимера.

Как видно из рис. 1, изменение $\eta_{\text{пр}}$ полиарилатов Ф-1 и

Из табл. 2 видно, что степень превращения полиарилата возрастает с увеличением количества катализатора. Это также находится в согласии с предложенным механизмом. Увеличение количества катализатора, вводимого в реакцию, должно привести к возрастанию числа образующихся

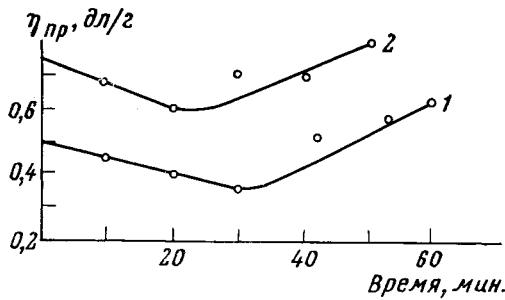


Рис. 1

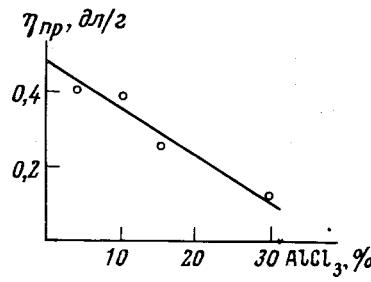


Рис. 2

Рис. 1. Изменение η_{pr} полиарилатов Ф-1 (1) и Д-1 (2) в процессе перегруппировки Фриса, проводимой при 120° в присутствии $AlCl_3$, взятого в количестве 0,12 моля на элементарное звено полиарилата

Рис. 2. Зависимость η_{pr} в трикрезоле перегруппированного полиарилата Ф-1 от количества катализатора при проведении реакции в течение 3 час. при 120°

комплексных группировок вдоль полимерной цепи и карбкатионов, а следовательно, и гидроксильных групп в конечном продукте.

Начиная с определенного количества вводимого катализатора (рис. 2), наблюдается значительное уменьшение η_{pr} получаемого полимера. Понятно, что в этих случаях ацилирование является лимитирующей стадией процесса ввиду относительно малой по-

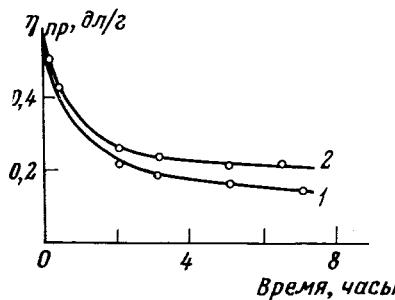


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость η_{pr} 5%-ных растворов полиарилата Ф-1 (1) и продукта его перегруппировки (2) в м-крезоле от продолжительности нагревания в токе азота при 180°

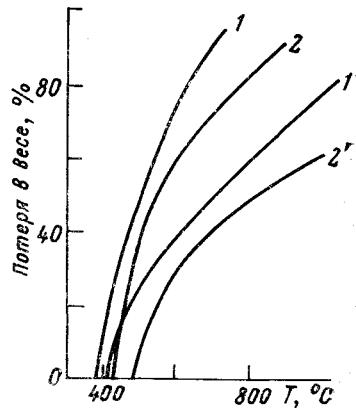


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость потери в весе от температуры полиарилата Д-1 (1), продукта его перегруппировки (1'), полиарилата Ф-1 (2) и того же полиарилата после перегруппировки (2')

движности осколков полимерных молекул и их относительно большого количества. На протекание перегруппировки Фриса в случае полиарилатов оказывает влияние и природа используемого катализатора.

Как видно из данных, приведенных ниже, наибольшей катализитической активностью, по сравнению с $SnCl_4$, обладают соли алюминия и титана, в то время как $ZnCl_2$ вообще не активен.

Катализатор	AlCl_3	TiCl_4	SnCl_4	ZnCl_2
Степень превращения, %	20	20	12	0

П р и м е ч а н и е. Реакцию проводили 2 часа при 160° и молярном соотношении полиарилат : AlCl_3 , равном 1 : 0,3.

Основываясь на рассмотренном выше механизме, можно полагать, что катализическая активность этих солей в данной реакции определяется акцепторной способностью катиона соли в отношении карбонильного кислорода. Кук [8] характеризовал акцепторные свойства катионов солей по изменениям в ИК-спектре координационных соединений металлов с ксантомом. Он получил для хлоридов металлов последовательность, совпадающую с найденным нами рядом каталитической активности, что может служить еще одним подтверждением предложенного механизма реакции.

В табл. 3 на примере полиарилата Ф-1 приведены данные о влиянии на перегруппировку Фриса температуры реакции. Из табл. 3 видно, что с повышением температуры реакции степень превращения полиарилата

Таблица 3
Зависимость $\eta_{\text{пр}}$ и степени превращения полиарилата Ф-1 от температуры реакции*

Опыт, №	Температура, $^\circ\text{C}$	$\eta_{\text{пр}}$, (в три-крезоле), дЛ/г	Степень превращения, %
1	120	0,25	10
2	140	0,25	—
3	160	0,18	20
4	180	Полимер почти полностью структурирован	

* $\eta_{\text{пр}}$ исходного полимера равна 0,56; продолжительность реакции 2 час.; молярное соотношение полифенилата : $\text{AlCl}_3 = 1 : 0,3$.

устойчивость полифенилата к фенолизу в результате перегруппировки Фриса возрастает *. Полифенилаты, подвергнутые перегруппировке Фриса, более термостойки, чем исходные. Это отчетливо видно из сопоставления кривых зависимости потери в весе этих полимеров от температуры, полученных методом термогравиметрического анализа (рис. 4). Кажущиеся энергии активации термической деструкции полимеров, рассчитанные по формуле, предложенной Райхом и Леви [9], составляют соответственно 23 и 36 ккал/моль для полифенилата Ф-1 и продукта его перегруппировки 17 и 24 ккал/моль для полифенилата Д-1 и продукта его перегруппировки.

Полифенилатам, подвергнутым перегруппировке Фриса, как мы и предполагали, свойственная повышенная, по сравнению с исходными, устойчивость к УФ-облучению.

Перегруппированные полифенилаты обладают термореактивными свойствами. Под действием различных химических агентов (ангидридов кислот, диаминов и т. п.) и просто термообработкой они могут быть структурированы. Структурированным полифенилатам свойственна повышенная теплостойкость. Так, при 250° пленки перегруппированного полифенилата Ф-1, структурированные бензидином, сохраняют $\sim 40\%$ первоначальной прочности, в то время как пленки исходного полифенилата уже текут.

Экспериментальная часть

Проведение перегруппировки Фриса. Суспензию 0,5 г полифенилата Ф-1 и 0,05 г катализатора в дитолилметане нагревали в течение 2 час. при 160° . Продукт реакции выливали в соляную кислоту со льдом (1:1) для разложения образо-

* Свойства продуктов перегруппировки изучались на полифенилатах, подвергнутых перегруппировке в условиях опыта 3 табл. 3.

вавшегося комплекса, отфильтровывали, промывали водой до нейтральной реакции, дра́жды переосаждали из хлороформа метанолом, экстрагировали метанолом в аппарате Сокслета в течение 40 час. и высушивали в вакууме при 80°. Выход модифицированного полиарилата количественный.

Перегруппировку полиарилата D-1 проводили при нагревании его с 10% AlCl_3 в течение 1 час. при 160°. Дальнейшая обработка полимера была аналогична описанной выше.

Пленки исходных полиарилатов и подвергнутых перегруппировке получали погливом из 5%-ного раствора в хлороформе. Отверждение пленок перегруппированного полиарилата F-1, модифицированного бензидином, проводили нагреванием пленки полиарилата, содержащей 5% бензидина от веса полиарилата, на воздухе при 140° в течение 1 часа. Бензидин вводили в пленку в процессе ее получения.

Выводы

1. Осуществлена перегруппировка Фриса в полиарилатах, в результате которой получены термореактивные полиарилаты, содержащие в цепи гидроксильные и карбонильные группы.

2. Показано, что модифицированные таким путем полиарилаты облашают повышенной термостойкостью, хемостойкостью и устойчивостью к УФ-облучению.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
22 VII 1965

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. А. Силинг, Ж. органич. хим., 2, 1441, 1966.
2. Г. Я. Гордон, Стабилизация синтетических полимеров, Госхимиздат, 1963, стр. 154.
3. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, П. М. Валецкий, Высокомолек. соед., 4, 987, 1962.
4. А. С. Лебедева, Диссертация, 1963.
5. J. D. Ans, H. Zimmege, Chem. Ber., 85, 535, 1952.
6. Ch. R. Hauser, E. H. Man, J. Organ. Chem. 17, 390, 1952.
7. И. П. Лосев, О. Я. Федотова, Практикум по химии высокомолекулярных соединений, Госхимиздат, 1959, стр. 79.
8. D. Cook, Canad. J. Chem., 41, 515, 1963.
9. L. Reich, D. W. Levi, Makromolek. Chem., 66, 104, 1963.

USE OF FRISS' REARRANGEMENT FOR SYNTHESIS OF THERMOREACTIVE POLYARYLATES

V. V. Korshak, S. V. Vinogradova, S. A. Siling

Summary

It was shown the possibility of carrying out Friss' rearrangement on polyariate F-1 (based on isophthalic acid and phenolphthalein) and D-1 (based on isophthalic acid and diphenylolpropane). It was studied the dependence of the conversion degree on the reaction conditions. The rearrangement products are capable to further chemical reactions due to interaction of free hydroxyl groups at benzene ring and carboxyl groups in the main chain with different crosslinking agents. The polymeric products of the rearrangement are characterized with high chemo- and lightresistance.