

УДК 678.674

**О ПОЛИАРИЛАТАХ ФЕНОЛФТАЛЕИНА, СОДЕРЖАЩИХ В СВОЕМ
СОСТАВЕ НЕБОЛЬШОЕ КОЛИЧЕСТВО ФЛОРОГЛЮЦИНА ***

*C. V. Виноградова, C. P. Рафикова, B. B. Коршак,
З. Я. Фомина*

В предыдущих сообщениях [1—3] нами было рассмотрено влияние на свойства полиарилатов фенолфталеина присутствия в их составе небольшого количества серы и фосфора.

Цель этой работы — синтез полиарилатов фенолфталеина, содержащих в макромолекуле небольшое количество флороглюцина, исследование их некоторых физико-механических свойств и выяснение влияния свободных фенольных групп в полимере на процесс фотостарения в растворах и в пленках.

В качестве исходных соединений для синтеза полиарилатов были использованы фенолфталеин, хлорангидриды терефталевой и изофталевой кислот и 1,3,5-триоксибензенол (флороглюцин).

Таблица 1

**Однородные и смешанные полиарилаты фенолфталеина (Ф), флороглюцина (ФЛ)
и хлорангидридов терефталевой (Т) и изофталевой кислот (И)**

Полиарилат, №	Шифр полиарилата	Исходные компоненты и их мольное соотношение	Выход полимера, %	$\eta_{\text{пр}} \text{ в хлороформе}, \text{dL/g}$	Температура размягчения (на термомеханической кривой) *	Прочность пленки при растяжении $\sigma_{\text{р}}/\text{kg/cm}^2$	Относительное удлинение при разрыве, $\varepsilon, \%$	Удельная ударная вязкость, mJ/cm^2
1	Ф-2	Ф : Т = 1:1	90	0,65	~ 320	1400	10	7
2		Ф : ФЛ : Т = 0,9 : 0,1 : 1	90	0,48	~ 360	1000	30	10
3		Ф : ФЛ : И = 0,9 : 0,1 : 1	87	0,40	~ 300	800	37	8
4	Ф-1	Ф : И = 1 : 1	85	0,40	~ 260	750	12	5

* За температуру размягчения полимера из термомеханической кривой принята температура, соответствующая точке пересечения касательных наклонам термомеханической кривой в области начала течения.

Наличие в таких полиарилатах свободных гидроксильных групп, непосредственно связанных с ароматическим ядром, позволяло надеяться на увеличение их свето- и теплостойкости по сравнению с соответствующими гидроксилсодержащими полиарилатами на основе алифатических многоатомных спиртов (например, глицерина, триметилолэтана и др.) [4] при сохранении, однако, свойственных последним термореактивных свойств и вытекающей из этого возможности дальнейшей химической модификации этих полимеров.

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

Экспериментальная часть

Полиарилаты получены высокотемпературной поликонденсацией в среде совола. Во избежание образования полимера трехмерного строения реакцию проводили в две стадии.

Вначале смесь хлорангидрида терефталевой (изофталевой) кислоты и фенолфталеина нагревали в среде совола в токе инертного газа 2 часа при 180° и затем 4 часа при 220° до образования форполимера с концевыми хлорангидридными группами. Затем реакционную массу охлаждали до 120° и вносили в нее порциями фтороглюцин, не допуская бурного всепревращения. После добавления фтороглюцина температуру поднимали до 180–190° и продолжали реакцию еще 3 часа. По окончании реакции реакционную массу растворяли в хлороформе, осаждали полимер метанолом, отфильтровывали выпавший полимер и тщательно промывали его метанолом, горячей водой, снова метанолом и сушили в вакууме (2–3 мм) при 60° в течение 10 час.

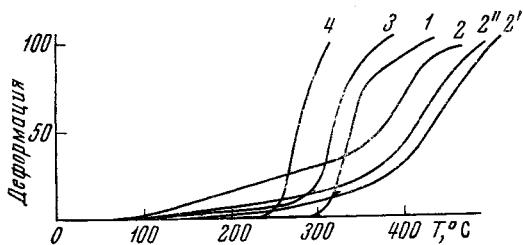


Рис. 1. Термомеханические кривые полиарилатов:

1 — полиарилат Ф-2; 2 и 3 — полиарилаты 2 и 3 (табл. 1); 4 — полиарилат Ф-1; 2' — пленка полиарилата 2 прогретая в вакууме 10 час. при 250°; 2'' — пленка полиарилата 2, облученная 10 час. при 40 ± 2°

рогоческих, термоактивных свойствами. Так, после нагревания пленки полимера в атмосфере азота в течение 30 мин. при 250° или в вакууме (1 мм в течение 10 час. при 250°) растворимость их заметно уменьшается, а теплостойкость увеличивается (рис. 1, кривая 2).

Нагревание пленки в течение 8–10 час. при 250° приводит к переходу полимера в неплавкое и нерастворимое состояние. При получении пленок из полимеров, в которые добавлен фталевый ангидрид, время отвердения сокращается до 2 час. при 220°.

Структурирование полиарилата происходит и при облучении пленки УФ-светом.

В табл. 2 приведены прочностные характеристики пленок гидроксилсодержащего полиарилата 2, структурированного как термически, так и под действием УФ-облучения. (Структурирование под действием УФ-облучения проводили на воздухе при 40° в течение 10 час. лампой ПРК-2 мощностью 400 вт). Из табл. 2 видно, что пленкам структурированных полиарилатов при повышенных температурах свойственны значительно более высокие прочностные показатели, чем пленке исходного полиарилата.

Обсуждение результатов

Как видно из табл. 1 и рис. 1, полиарилатам 2 и 3 на основе фенолфталеина, фтороглюцина, терефталевой и изофталевой кислот приведены в табл. 1 и на рис. 1.

Фотохимическую деструкцию полиарилатов проводили в растворах и на пленках по ранее описанной методике [1, 2].

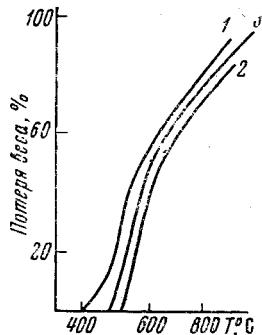


Рис. 2. Термогравиметрические кривые пленки исходного полиарилата 2 (1) и пленки, подвергнутой структурированию термическому (2) и под действием УФ-облучения (3). Скорость повышения температуры при снятии термогравиметрических кривых 18 град./мин

На рис. 2 приведены термогравиметрические кривые пленок полиарилата 2 и пленок этого полиарилата, подвергнутого термообработке и действию УФ-лучей. Из них видно, что отвердение пленки приводит к повышению ее термостабильности.

Фотодеструкция гидроксилсодержащих полиарилатов была исследована нами на примере полиарилата 2. На рис. 3 представлено изменение вяз-

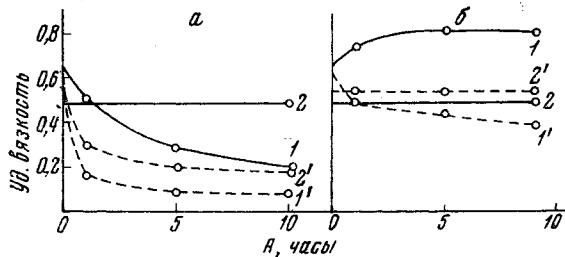


Рис. 3. Изменение удельной вязкости при облучении:
а — 1%-ных и б — 20%-ных растворов полиарилатов
в хлороформе и циклогексаноне в течение 10 час.:

1 — полиарилат Ф-2; 2 — полиарилат 2, облучены в хлороформе;
1', 2' — облучены в циклогексаноне.
A — Продолжительность облучения

кости растворов полиарилатов 2 и Ф-2 (фенолфталеина и терефталевой кислоты) при облучении их 1- и 20%-ных растворов в хлороформе и циклогексаноне. Из него видно, что при облучении 1%-ного раствора полиарилата 2 в хлороформе вязкость его не изменяется (рис. 3, а, кривая 2), в то время как удельная вязкость полиарилата Ф-2 уменьшается с 0,65 до 0,19 (рис. 3, а, кривая 1), что указывает на более низкую светостойкость этого полимера. При облучении 1%-ных растворов полиарилатов в циклогексаноне наблюдается падение вязкости растворов в обоих случаях. Как видно из рис. 3, а (кривые 1' и 2'), вязкость растворов полиарилатов особенно уменьшается в начальный период облучения, а начиная с 5 час. практически не изменяется. Особенно резко вязкость падает у полиарилата Ф-2.

В УФ-спектре 1%-ного раствора полиарилата 2 в циклогексаноне после облучения наблюдается смещение полосы поглощения в область больших длин волн (рис. 4). Это смещение можно отнести за счет увеличения содержания в нем гидроксильных групп после облучения, что подтверждается также и количественным определением гидроксильных групп в полимере. Вместе с тем спектр поглощения 1%-ного раствора полиарилата 2, облученного в хлороформе, мало отличается от исходного; определение гидроксильных групп также указывает, на то, что после облучения в хлороформе содержание гидроксильных групп не изменяется. При облучении 20%-ного раствора полиарилата 2 в хлороформе и циклогексаноне уменьшения вязкости растворов не наблюдается (рис. 3, б, кривые 2 и 2'). Молекулярный вес полимера и эквивалент гидроксильных групп при этом несколько повышаются (см. табл. 3). В противоположность этому облучение в аналогичных условиях 20%-ного раствора полиарилата Ф-2 в хлороформе сопровождается увеличением молекулярного веса полимера примерно на 40% (см. табл. 3), а облучение 20%-ного раствора полиарилата Ф-2

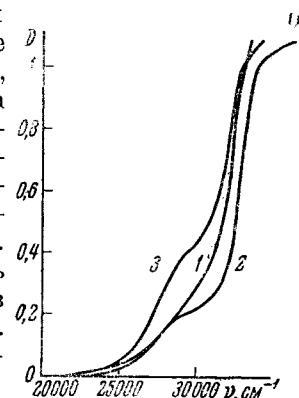


Рис. 4. УФ-спектры поглощения исходного и облученного 1%-ного раствора полиарилата 2:

1 — исходный полимерлат;
2 — облучен в хлороформе;
3 — облучен в циклогексаноне. D — Оптическая плотность

в циклогексаноне наоборот сопровождается деструкцией полимера (см. рис. 3, б, кривая 1').

Нами было проведено также исследование влияния УФ-облучения на пленки гидроксилсодержащих полиарилатов. Данные об изменении механических свойств пленок и вязкости растворов полиарилатов в процессе

облучения представлены на рис. 5 и 6, из которых видно, что пленка полиарилата 2 значительно более стабильна, чем пленка полиарилата Ф-2. Так, если в результате 10-часового облучения при $40 \pm 2^\circ$ прочность при

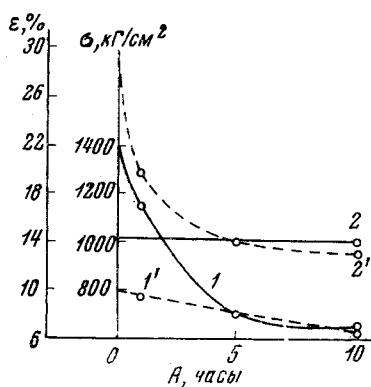


Рис. 5

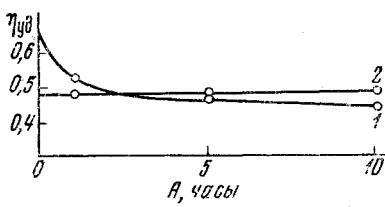


Рис. 6

Рис. 5. Изменение прочности при растяжении σ и относительного удлинения ε при разрыве пленок полиарилатов после облучения на воздухе в течение 10 час. при $40 \pm 2^\circ$:

1 — полиарилат Ф-2; 2 — полиарилат 2, изменение прочности при растяжении; 1' и 2' — изменение относительного удлинения при разрыве. A — Продолжительность облучения ($\text{ч}_{\text{рад}}$)

Рис. 6. Изменение удельной вязкости ($\eta_{\text{уд}}$) при облучении пленок полиарилатов в течение 10 час.:

1 — полиарилат Ф-2; 2 — полиарилат-2; A — Продолжительность облучения

растяжении полиарилата Ф-2 уменьшается на 50%, то прочность пленки полиарилата 2 остается практически неизменной. Однако относительное удлинение при разрыве облученной пленки полиарилата 2 уменьшается примерно на 50% (см. рис. 5, кривая 2'), что происходит, по-видимому, за счет частичного структурирования пленки под действием УФ-лучей. Из рис. 1 и 2 и табл. 2 видно, что пленке полиарилата 2 после облучения свой-

Таблица 2

Зависимость прочности при растяжении σ и относительного удлинения при разрыве ε структурированных пленок полиарилата 2 от способа структурирования

Температура, °C	Исходная пленка полиарилата 2		Пленка, подвернутая термообработке		Пленка, подвернутая действию УФ-лучей	
	$\sigma, \text{kG/cm}^2$	$\varepsilon, \%$	$\sigma, \text{kG/cm}^2$	$\varepsilon, \%$	$\sigma, \text{kG/cm}^2$	$\varepsilon, \%$
20	1000	30	1200	12	1000	13
150	500	34	950	10	750	11
250	300	31	600	7	500	7

Таблица 3

Молекулярные характеристики полиарилата фенолфталеина, флороглюцина и терефталевой кислоты до и после облучения и их 20%-ных растворов

Шифр полиарилата	Мол. вес			Эквивалент гидроксильных групп		
	после облучения		до облучения	после облучения		до облучения
	в хлороформе	в циклогексаноне		в хлороформе	в циклогексаноне	
2	33 400	38 600	36 200	4 200	4 900	4 600
Ф-2	29 400	47 600	22 200	14 300	20 000	10 000

ственна большая теплостойкость и термостабильность, чем пленке исходного полиарилата.

Исследование изменений физико-химических свойств полиарилатов в процессе облучения указывает на то, что введение в полиарилат фенольного гидроксила способствует увеличению его светостойкости и термостойкости; это, по-видимому, связано с частичным структурированием полимера и ингибирующим действием фенольных групп.

В заключение авторы выражают благодарность Л. П. Лариной и Т. В. Медведевой за снятие УФ-спектров поглощения.

Выходы

1. Синтезированы полиарилаты на основе терефталевой (изофталевой) кислоты, фенолфталеина и флороглюцина, содержащих в ароматическом ядре небольшое количество свободных гидроксильных групп, и исследованы их свойства.

2. Найдено, что гидроксилсодержащие полиарилаты являются термоактивными полимерами и могут быть отверждены при нагревании как в присутствии, так и в отсутствие спивающих агентов.

3. Исследована фотохимическая деструкция полиарилатов, содержащих в ароматическом ядре свободные гидроксильные группы, в растворах в хлороформе и циклогексаноне различной концентрации и в виде пленок. Найдено, что наличие в полиарилате гидроксильной группы у ароматического ядра увеличивает его светостойкость.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
30 VII 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков, С. В. Виноградова, З. Я. Фомина, Высокомолек. соед., 7, 1908, 1965.
2. С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, З. Я. Фомина, Б. В. Локшин, В. В. Родз. Высокомолек. соед. 8, 2189, 1966.
3. С. Р. Рафиков, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, З. Я. Фомина, Высокомолек. соед., А9, 98, 1967.
4. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, П. М. Валецкий, Высокомолек. соед., 4, 987, 1962.
5. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, З. А. Фомина, Авт. свид. СССР 175656, 1965; Бюлл. изобретений, 1966, № 20.

ABOUT POLYARYLATES OF PHENOLPHTALEIN CONTAINING SMALL AMOUNT OF FLOROGLUCINE

S. V. Vinogradova, S. R. Rafikov, V. V. Korshak, Z. Ya. Fomina

Summary

Presence in polyarylates based on dichloride of terphthalic acid, phenolphthalein and floroglucine free hydroxyl groups considerably enhances their light resistance as shown for the solutions of different concentrations in cyclohexanone, chloroform and for films.