

УДК 678.01:54:678.674

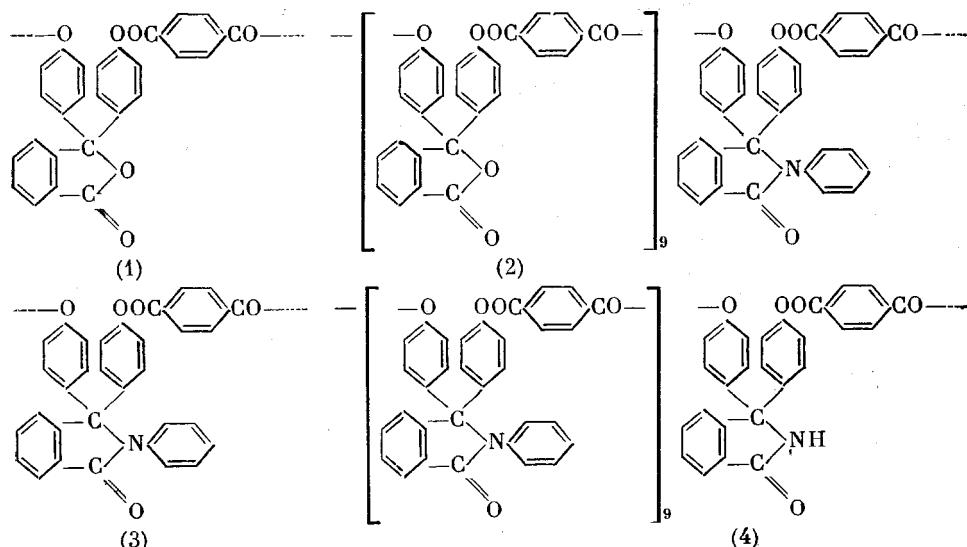
**ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ПОЛИАРИЛАТОВ
НА ИХ ФОТОХИМИЧЕСКУЮ ДЕСТРУКЦИЮ ***

*C. P. Рафиков, В. В. Коршак, С. В. Виноградова,
З. Я. Фомина, В. А. Панкратов*

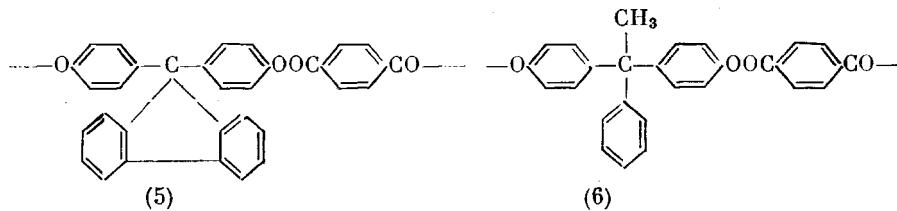
Ранее было показано [1—3], что ответственными за фотохимическую деструкцию в структуре полиарилатов фенолфталеина являются лактонный цикл и сложноэфирная связь. Поэтому представляло интерес изучить фотохимическую деструкцию полиарилатов, не имеющих в молекуле лактонного цикла, и полиарилатов, у которых лактонный цикл заменен на лактамный и на N-фенилзамещенный лактамный циклы.

Цель этой работы — исследование действия УФ-облучения на полиарилаты на основе 9,9-бис-(4-оксифенил)флуорена (ФЛ), 2,2-бис-(4-оксифенил)-2-фенилэтана (ФЭ) и хлорангидрида терефталевой кислоты (Т), а также на однородные и смешанные полиарилаты, содержащие в макромолекуле атом азота. Для введения атома азота в макромолекулу полиарилата при его синтезе в качестве исходных соединений, наряду с фенолфталеином, были использованы анилид фенолфталеина (АФ) и имид фенолфталеина (ИФ).

В качестве объектов исследования служили полиарилаты следующих структур:



* 99-е сообщение из серии «О гетероцепенных полизифирах».



Экспериментальная часть

Исходные вещества для синтеза полиарилатов. АФ был синтезирован взаимодействием фенолфталеина с анилином по способу, описанному Альбертом [4]. Для очистки АФ продукт реакции после отгонки анилина с паром промывали водой, дважды метанолом, кипятили несколько раз раствор продукта в этиловом спирте с угольной пылью и перекристаллизовывали из водного этанола; т. пл. АФ 280° (по литературным данным т. пл. 279° [4]).

ИФ был синтезирован взаимодействием фенолфталеина с 25%-ным водным раствором аммиака по способу, описанному Меером [5]. Продукт реакции промывали водой, растворяли в метаноле, кипятили с активированным углем, перекристаллизовывали из водного метанола и высушивали при 120°; т. пл. 274° (по литературным данным т. пл. 262° [5]).

Остальные исходные соединения были очищены обычными способами и имели константы, хорошо согласующиеся с литературными данными.

Полиарилаты 1—3 и 6 были получены поликонденсацией хлорангидрида терефталевой кислоты с бисфенолами в среде солова при концентрации 0,6 моль/л при одновременном введении в реакцию всех исходных компонентов. Температурный режим поликонденсации был следующий: нагревание реакционной массы от 100 до 200° — 3 часа и затем при 220° — 14 час. Выделение и очистка полиарилатов произведены по методике, описанной ранее [2]. Полиарилат 4 получен методом межфазной поликонденсации. К водно-щелочному раствору АФ и ИФ (0,1 моль/л), содержащему 0,9—1% некалы от веса водной фазы, при интенсивном перемешивании добавляли в течение 10 мин. 0,1 M раствор хлорангидрида терефталевой кислоты в бензole, затем реакционную смесь перемешивали еще 20 мин. Полученный полимер выделяли из органической фазы осаждением ацетоном, фильтровали и тщательно промывали метанолом, горячей водой, снова метанолом и сушили в вакууме при 80°.

Свойства однородных и смешанных полиарилатов приведены в табл. 1.

Фотохимическая деструкция полиарилатов была исследована в растворе и на пленках. Методика проведения эксперимента и контроль за процессом фотодеструкции аналогичны описанным в предыдущих работах [1, 2].

Таблица 1

Свойства однородных и смешанных полиарилатов

Полиарилат	Шифр полиарилата	Исходные вещества и их мольное соотношение	η_{sp} в хлороформе, д.л./г	Температура размягчения, °C **	Прочность при растяжении неориентированной пленки, кГ/см²	Относительное удлинение при разрыве ε , %	Удельная ударная вязкость, кГ · см/см³
1	Φ-2	Φ * : Т = 1 : 1	0,65	320	1400	10	7
2	Φ-2	Φ : АФ : Т = 0,9 : 0,1 : 1	0,52	300	1000	16	8
3	Φ-7	АФ : Т = 1 : 1	0,51	336	900	8	7
4	Φ-7	АФ : ИФ : Т = 0,9 : 0,1 : 1	0,46	300	700	8	6
5	Д-9	ФЛ : Т = 1 : 1	0,88	360	1000	13	18
6	Д-34	ФЭ : Т = 1 : 1	0,63	270	900	15	14

* Ф — фенолфталеин. ** Температура размягчения из термохимической кривой — температура, соответствующая точке пересечения касательных к наклонам термомеханической кривой в области, где полиарилат выходит на течение.

Обсуждение результатов

Полимеры, приведенные в табл. 1, представляют собой высокоплавкие продукты с высокими прочностными характеристиками, хорошо растворимые в циклогексаноне, тетрагидрофуране и хлорированных растворителях.

На рис. 1 представлено изменение вязкости растворов полиарилатов при облучении их 1%-ных (1, а) и 20%-ных (1, б) растворов в хлороформе и циклогексаноне. Как видно из рис. 1, а, для полиарилата 2, в состав которого входит 0,1 моль АФ, характерно меньшее падение вязкости раствора при облучении, чем для полиарилата Ф-2. Полная замена в полиарилате лактонного цикла в остатках бисфенолов на N-фенилзамещенный лактамный цикл приводит к еще большей устойчивости полиарилата при облучении.

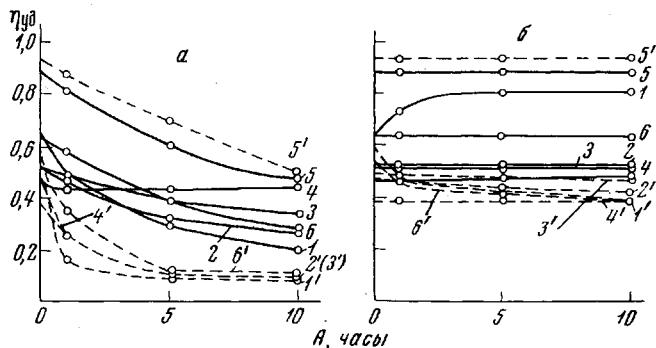


Рис. 1. Изменение удельной вязкости при облучении 1%-ных (а) и 20%-ных (б) растворов полиарилатов в хлороформе и циклогексаноне в течение 10 час.

Цифры у кривых соответствуют нумерации полимеров в табл. 1. Сплошные линии — облучение в хлороформе, пунктирные линии — облучение в циклогексаноне. А — Продолжительность облучения

Полиарилаты 5 и 6 не содержат лактонного или лактамного циклов. При облучении 1%-ного раствора полиарилата 5 в хлороформе вязкость его падает (рис. 1, а, кривая 5) примерно в той же степени, как у полиарилата 2. Однако полиарилат 5 более светостоек, чем полиарилат 1; в то время как вязкость полиарилата 1 падает на 70%, у полиарилата 5 она падает на 47%.

Более светостоек по сравнению с полиарилатом 1 и полиарилат 6, имеющий у центрального углеродного атома бисфенола боковой фенильный заместитель и метильную группу. Вязкость его 1%-ного раствора в хлороформе при облучении падает на 56%.

При облучении 1%-ных растворов полиарилатов в циклогексаноне (рис. 1, а, кривые 1'-4', 6') вязкость растворов полиарилатов резко уменьшается, особенно в начальный период облучения, за исключением полиарилата 5, вязкость которого при облучении в циклогексаноне падает в той же степени, как и при облучении в хлороформе. Это указывает на то, что наличие у центрального углеродного атома бисфенола циклического заместителя с системой сопряженных связей благоприятно сказывается на фотостабилизации не только в хлороформе, но и в циклогексаноне.

На рис. 1, б приведены данные, полученные при облучении 20%-ных растворов полиарилатов в хлороформе и циклогексаноне. Из него видно, что при облучении концентрированных растворов полиарилатов 2, 3, 5 и 6 в хлороформе вязкость растворов вообще не уменьшается. Молекулярный вес полимера и эквивалент гидроксильных групп при этом практически не изменяются (см. табл. 2). При облучении же в аналогичных условиях полиарилата 1 происходит повышение удельной вязкости растворов.

При облучении 20%-ных растворов полиарилатов 4 и 5 в циклогексаноне падения вязкости растворов не наблюдается, тогда как вязкость растворов полиарилатов 1, 2, 3 и 6 падает (рис. 2, б). При этом молекулярный вес и эквивалент гидроксильных групп полиарилатов уменьшаются незначительно (табл. 2).

Таблица 2

Полиарилаты 1—6 до и после облучения их 20%-ных растворов в хлороформе и циклогексаноне

Полиарилат, №	Мол. вес.*			Эквивалент гидроксильных групп		
	до облучения	после облучения		до облучения	после облучения	
		в хлороформе	в циклогексаноне		в хлороформе	в циклогексаноне
1	29 400	47 600	22 200	14 300	20 000	10 000
2	21 700	35 700	18 800	10 000	17 000	9 000
3	21 700	21 700	20 000	11 000	11 200	9 800
4	22 000	30 000	25 000	—	—	—
5	42 500	43 000	41 000	20 000	21 000	20 000
6	26 000	25 000	18 000	12 500	12 000	10 000

* Определены методом светорассеяния.

Изучение ИК- и УФ-спектров поглощения облученных 1%-ных растворов полиарилатов в хлороформе и циклогексаноне позволяет полагать, что стабильность полиарилатов 1, 2, 3 и 6 при облучении их 1%-ных растворов в хлороформе обусловлена перегруппировкой Фриса, протекающей в полиарилате под действием УФ-лучей [2]. В результате перегруппиров-

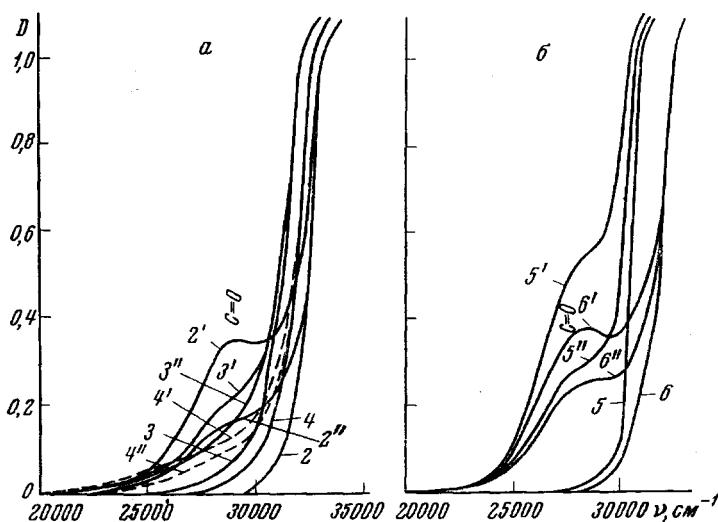


Рис. 2. УФ-спектры поглощения полиарилатов после облучения их 1%-ных растворов

Цифры у кривых соответствуют нумерации полимеров в табл. 1. Цифры без штрихов — исходные полиарилаты, цифры с одним штрихом — облучение в хлороформе, цифры с двумя штрихами — облучение в циклогексаноне, D — оптическая плотность

ки Фриса в полиарилате возникают карбоксильные и гидроксильные группы (четкие пики CO и OH видны на ИК-спектрах), способные, по-видимому, к образованию циклических структур за счет водородных связей, которые и обусловливают стабильность перегруппированной системы к действию УФ-света. Полосы поглощения, относящиеся к карбонильной группе, особенно четко видны на УФ-спектрах облученных 1%-ных растворов полиарилатов в хлороформе (рис. 2).

Стабильность полиарилата 4 при облучении 1%-ного раствора в хлороформе, по-видимому, можно объяснить экранирующим действием большого числа боковых заместителей. Как в ИК-спектрах, так и в УФ-спектрах

облученного полиарилата в данных условиях не обнаружены пики, относящиеся к карбонильной группе; по-видимому, перегруппировка Фриса здесь не идет. Только полосы поглощения облученного полиарилата 4 смещены в более длинноволновую область (рис. 2, а, кривые 4, 4', 4'').

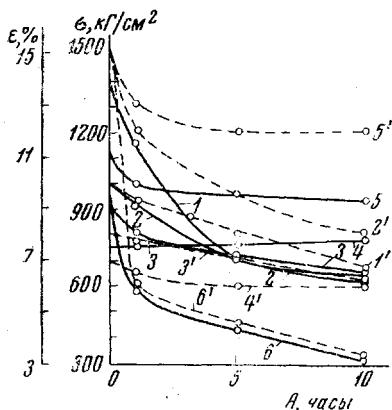


Рис. 3

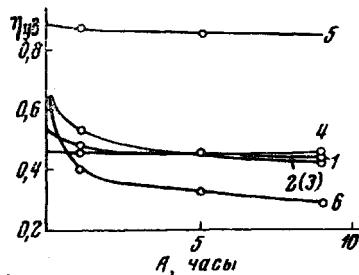


Рис. 4

Рис. 3. Изменение прочности при растяжении (σ) и относительного удлинения (ϵ) при разрыве пленок полиарилатов после облучения на воздухе в течение 10 час.

Цифры у кривых соответствуют нумерации полимеров в табл. 1. Сплошные линии — изменение прочности при растяжении 1—6, пунктирные — изменение относительного удлинения 1'—6'. А — Продолжительность облучения

Рис. 4. Изменение удельной вязкости при облучении пленок полиарилатов в течение 10 час. на воздухе

Цифры у кривых соответствуют нумерации полимеров в табл. 1. А — Продолжительность облучения

Полиарилат 5, имеющий флуореновую группировку, стабилен при облучении его 1%-ных растворов как в хлороформе, так и в циклогексаноне. Перегруппировка Фриса здесь также происходит, однако у этого полимера она затруднена. На ИК-спектрах появляются небольшие пики в области 1630—1640 cm^{-1} , но особенно они хорошо видны в УФ-области (рис. 2, б, кривые 5, 5', 5''). У всех перечисленных полиарилатов (кроме полиарилата 5) при облучении их 1%-ных растворов в циклогексаноне перегруппировка Фриса или не идет или идет в очень незначительной степени. Смещение полос поглощения в УФ-области в сторону более длинных волн (рис. 2, а, б, кривые 2'', 3'', 4'', 6'') можно объяснить увеличением числа гидроксильных групп при облучении 1%-ных растворов полиарилатов в циклогексаноне, накопление которых вызывает батохромное смещение.

Было исследовано также действие УФ-света в присутствии кислорода воздуха на пленки полиарилатов. Изменения механических свойств пленок и вязкости растворов полиарилатов в процессе облучения представлены на рис. 3 и 4, из которых видно, что пленки полиарилатов 2—5 более стабильны, чем пленка полиарилата 1.

Менее прочной из всех исследованных пленок оказалась пленка из полиарилата 6. Наличие метильных групп в полимерной цепи, по-видимому, неблагоприятно сказывается на стойкость пленок к облучению на воздухе.

Выводы

1. Исследовано действие УФ-света на полиарилаты различного строения, взятые в виде пленок и в растворах 1%-ной и 20%-ной концентрации в хлороформе и циклогексаноне. Найдено, что гомополиарилат Д-9, содержащий флуореновый цикл, более светостоек, чем полиарилат Ф-2.

2. Показано, что стойкость полиарилатов против фотостарения сильно зависит от строения полимерной цепи и среды.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
30 VII 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, З. Я. Фомина,
Б. В. Локшин, В. В. Родз, Высокомолек. соед., 8, 2189, 1966.
2. С. Р. Рафиков, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, З. Я. Фомина, Высокомолек. соед., А9, 98, 1967.
3. В. В. Родз, А. С. Яров, С. Р. Рафиков, Высокомолек. соед., 6, 2168, 1964.
4. R. Albert, Ber., 26, 3077, 1893.
5. H. Meuer, Monatsh. Chem., 20, 358, 1899.
6. В. А. Панкратов, Диссертация, 1965.

EFFECTS OF STRUCTURE OF POLYARYLATES ON THEIR PHOTOCHEMICAL DEGRADATION

*S. R. Rafikov, V. V. Korshak, S. V. Vinogradova, Z. Ya. Fomina,
V. A. Pankratov*

Summary

At study the action of UV-irradiation on polyarylates of different structure the samples being films or solutions of 1 and 20% concentration in chloroform and cyclohexanone it has been shown that polyarylates resistance to photochemical aging depends on structure of the polymer chain and the reaction medium.