

УДК 678.674

## ПОЛИАРИЛАТЫ 9,9-БИС-(4-ОКСИФЕНИЛ)АНТРОНА-10

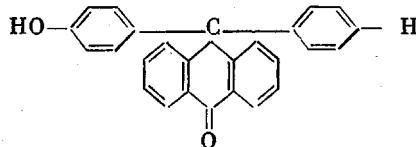
*С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Л. А. Беридзе,  
А. И. Мжельский, А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский,  
В. В. Коршак*

Влияние на свойства полиарилатов строения исходных бисфенолов, центральный углеродный атом которых входит в состав боковой циклической группировки, было подробно изучено и описано на примере полиарилатов фенолфталеина [1—6], диоксидафенилфталимидинов [3, 6—11] и 9,9-бис-(4-оксифенил)флуорена (фенолфлуорена) [6, 12].

Преимущество этих полиарилатов по сравнению с полиарилатами диана и многих других двухатомных фенолов заключается в сочетании высокой температуры размягчения с хорошей растворимостью в доступных органических растворителях. Благодаря высоким температурам стеклования у таких полиарилатов сохраняются хорошие физико-механические свойства при высоких температурах. Ввиду того, что эти преимущества обусловлены наличием в полиарилатах боковых циклических группировок, можно полагать, что полиарилаты и других бисфенолов аналогичной структуры будут также обладать цennыми свойствами.

Синтез и исследование новых полиарилатов этого типа представляет интерес и для получения более полного представления о влиянии строения самих боковых циклических группировок на свойства полиарилатов.

Настоящая работа посвящена синтезу и исследованию свойств полиарилатов 9,9-бис-(4-оксифенил)антрона-10 (фенолантрона), центральный углеродный атом которого входит в состав боковой полярной объемистой группировки:



Синтез полиарилатов фенолантрона был осуществлен нами высокотемпературной и низкотемпературной поликонденсацией в растворе, а также методом межфазной поликонденсации.

Полученные результаты представлены в табл. 1—3 и на рис. 1 и 2.

## Результаты и их обсуждение

Полиарилаты фенолантрона, приведенные в табл. 1 и 2, согласно данным рентгеноструктурного анализа, обладают аморфной структурой.

Однородные и смешанные полиарилаты фенолантрона и ароматических дикарбоновых кислот имеют высокие температуры размягчения и хорошо растворяются во многих органических растворителях (в метиленхлориде, хлороформе, тетрахлорэтане, в смеси фенол — тетрахлорэтан\*, дихлорэтане, тетрагидрофуране, диметилформамиде, трикрезоле, диоксане, цикло-

\* Здесь и везде — смесь фенол — тетрахлорэтан 1 : 3 (по весу).

Таблица 1  
Однородные полиарилаты фенолантрона

Полимер	Хлорангидрид кислоты	Выход, % от теоретич.	$\eta_{\text{пр}}^{25}$ , 0,5%-ного раствора полимера в трикрезоле, дЛ/г	Т. размягч., °C			Плотность ** при 25°, г/см³	Прочность пленок при растяжении при 25°, кг/см²	Разрывное удлинение ε, %
				в капилляре	из термо-механической кривой*	из областей работоспособности			
1	Изофталевой	90	0,71	310—340	325	310	1,265	760	30
2	Терефталевой: а	90	0,68	350—380	335	—	—	—	—
	б		2,20	360—380	365	354	1,258	850	15
3	4,4'-Дифенилдикарбоновой	90	1,14	370—380	365	370	1,248	760	30
4	4,4'-Дифенилоксиддикарбоновой	95	1,36	315—350	310	320	1,256	740	60
5	4,4'-Дифенилфталиддикарбоновой	93	0,85	370—390	390	340	1,250	930	20
6	Угольной	80	0,26	250—265	245	—	—	—	—
7	Себациновой	80	0,50	145—170	125	108	—	—	—
8	Фумаровой	75	0,23	280—300	310	—	—	—	—

\* За температуру размягчения из термомеханической кривой в этой и последующих таблицах принята температура, соответствующая точке пересечения касательных к ветвям термомеханической кривой.

\*\* Плотность монолитного образца полиарилата.

Приимечание. Полимеры получены: 1 — высокотемпературной поликонденсацией в α-хлорнафталине при концентрации исходных мономеров 2 моль/л при 220°; 2, а — высокотемпературной поликонденсацией в солвеле (хлорированный дифенил) при 320°; 2, б — высокотемпературной поликонденсацией в α-хлорнафталине при 250°; полимер переосажден из смеси фенол — тетрахлорэтан и металлоном, так как при переосаждении обладал не полностью аморфной структурой; 3—5 высокотемпературной поликонденсацией в α-хлорнафталине при концентрации каждого из исходных мономеров 0,6 моль/л при 220°; 6—8 — межфазной поликонденсацией; 7 — низкотемпературной поликонденсацией в ацетоне.

Таблица 2  
Смешанные полиарилаты на основе фенолантрона

Исходные вещества и их мольное соотношение *	Выход, % от теоретич.	$\eta_{\text{пр}}^{25}$ , 0,5%-ного раствора полимера в трикрезоле, дЛ/г	Т. размягч., °C			Плотность ** при 25°, г/см³
			в капилляре	из термо-механической кривой	из областей работоспособности	
Фенолантрон : ХТК : ХИК (1 : 0,5 : 0,5)	90	0,88	310—350	335	308	1,254
Фенолантрон : фенолфталеин : ХТК (0,5 : 0,5 : 1)	92	0,95	330—380	330	317	1,263
Фенолантрон : фенолфталеин : ХИК (0,5 : 0,5 : 1)	90	0,60	320—350	280	270	1,268
Фенолантрон : диен : ХТК (0,5 : 0,5 : 1)	95	1,30	340—360	320	287	1,236
Фенолантрон : фенолфлуорен : ХТК (0,5 : 0,5 : 1)	90	1,33	350—370	350	327	1,245

\* ХТК — хлорангидрид терефталевой кислоты; ХИК — хлорангидрид изофталевой кислоты; все полиарилаты получены в α-хлорнафталине при концентрации каждого из исходных мономеров 0,6 моль/л.

\*\* Плотность монолитного образца полиарилата.

гексаноне), из которых они дают прозрачные пленки (см. табл. 1). Полиарилат фенолантрона с себациновой кислотой также хорошо растворяется в бензole, а полиарилат угольной кислоты сильно в нем набухает.

Полиарилат фумаровой кислоты растворим в трикрезоле, тетрахлорэтане, в смеси фенол — тетрахлорэтан и неполностью растворяется в метиленхлориде, дихлорэтане, хлороформе, диоксане, циклогексаноне.

Как видно из данных табл. 3, температуры размягчения полиарилатов фенолантрона с алифатическими и ароматическими дикарбоновыми кислотами, определенные из термомеханических кривых, снятых при нагрузке на образец (полимеры взяты в виде порошка) 0,8 кГ/см<sup>2</sup> и скорости повышения температуры 70—80° в час, лежат выше температур размягчения соответствующих полиарилатов фенолфталеина [1—6] и примерно одинаковы с температурами размягчения полиарилатов фенолфлуорена [6, 12].

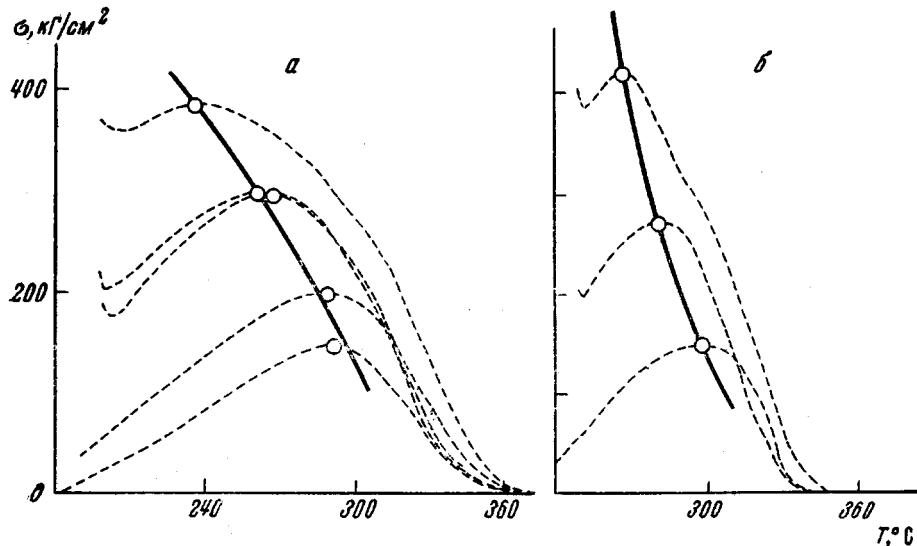


Рис. 1. Области работоспособности монолитных образцов полимеров фенолантрона с 4,4'-дифенилдикарбоновой (а) и 4,4'-дифенилфталиддикарбоновой (б) кислотами

Температуры размягчения монолитных образцов полиарилатов фенолантрона, определенные по областям работоспособности (по методике, описанной ранее [13]) выше, чем температуры размягчения соответствующих полиарилатов фенолфталеина и фенолфлуорена (см. табл. 3).

Таблица 3  
Температуры размягчения полиарилатов на основе фенолфталеина, фенолантрона и фенолфлуорена

Дикарбоновая кислота	Бисфенол					
	Т. размягч. из термомеханической кривой, °С			Т. размягч. из областей работоспособности, °С		
	фенолфталеин	фенолантрон	фенолфлуорен	фенолфталеин	фенолантрон	фенолфлуорен
Угольная	—	245	260 [12]	—	—	—
Себациновая	100 [15]	125	155 *	90 [15]	108	—
Изофталевая	290 [15]	325	310 [12]	270 [15]	310	270 [12]
Терефталевая	340 [15]	365	360 [12]	310 [15]	354	317 [12]
4,4'-Дифенилдикарбоновая	350 **	365	370 [12]	330 **	370	314 [12]
4,4'-Дифенилфталиддикарбоновая	340 **	390	375 **	324 **	340	—

\* Полиарилат получен низкотемпературной поликонденсацией по методике, описанной для полиарилата, фенолантрона и себациновой кислоты (см. экспериментальную часть). \*\* Полиарилаты получены в α-хлорнафталине при концентрации каждого из исходных мономер в 2 моль/л.

Можно предполагать, что в связи с заметной тенденцией полиарилатов фенолантрона к кристаллизации в процессе их формирования в монолитные изделия имеет место частичная кристаллизация, приводящая к повышению максимальных границ работоспособности.

По сравнению с однородными полиарилатами диана и фенолфлуорена с терефталевой кислотой (температуры размягчения 350 и 360° соответст-

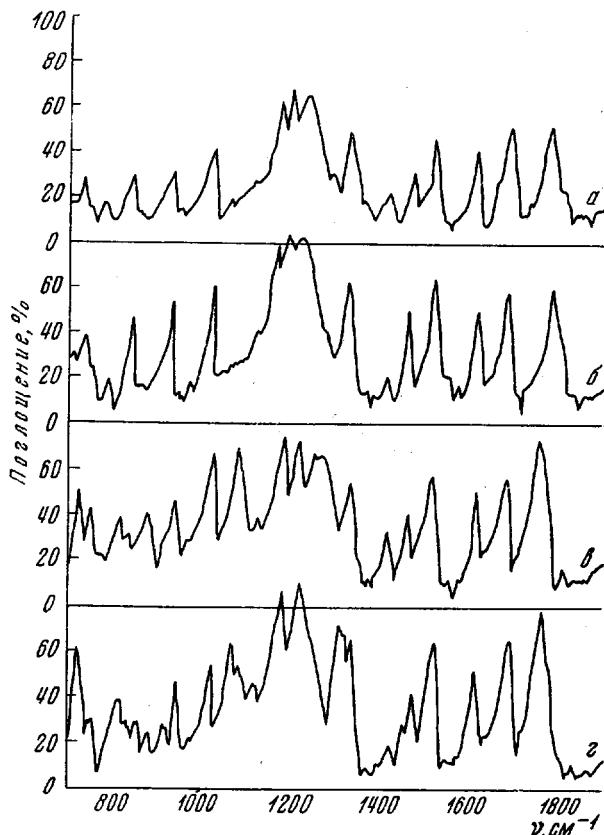


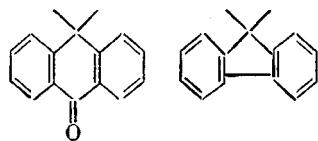
Рис. 2. ИК-спектры поглощения полиарилатов фенолантрона с угольной (а), себациновой (б), терефталевой (в) и изофталевой (г) кислотами

венно \* [12]), смешанным полиарилатам фенолантрона, диана и терефталевой кислоты и фенолантрона, фенолфлуорена и терефталевой кислоты (мольное соотношение 0,5 : 0,5 : 1) свойственно лишь незначительное понижение температуры размягчения (320 и 350° соответственно \*, см. табл. 2) и лучшая растворимость. Так, эти полиарилаты хорошо растворимы в хлороформе, метиленхлориде, дихлорэтане, тетрахлорэтане, диметилформамиде, диоксане, циклогексаноне, тетрагидрофуране, в смеси фенол — тетрахлорэтан.

Как было отмечено выше, все рассмотренные полиарилаты фенолантрона, приведенные в табл. 1 и 2, обладают аморфной структурой. Однако было установлено, что структуру полиарилата фенолантрона с терефталевой кислотой, а следовательно, и его свойства можно изменять, варьируя условия синтеза этого полимера.

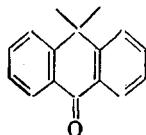
При сравнении полиарилатов фенолфлуорена и фенолантрона в аморфной форме видно, что наличие в молекуле фенолантрона дополнительной карбонильной группы:

\* Из термомеханических кривых.



обуславливает в полиарилатах на его основе, наряду с сохранением высоких температур размягчения, улучшение растворимости в органических растворителях \*.

Приведенные выше данные свидетельствуют о высокой теплостойкости полиарилатов фенолантрона. Представлялось необходимым более подробно остановиться на этой характеристики, так как для всесторонней оценки теплостойкости одних значений температур размягчения, определенных при очень малых постоянных нагрузках, явно недостаточно. Кроме того, весьма интересно оценить «вклад» в теплостойкость полиарилата анtronового цикла:



и сравнить его со вкладом других, уже изученных циклов [14, 15]. Ранее [14, 15] было показано, что вклад цикла в теплостойкость равен отношению «приведенного» объема этого цикла к его молекулярному весу, т. е.  $k_i'/M$ . Величина  $k_i'$  находится из уравнения [14]:

$$\lg T_c = \frac{d}{M} \sum_{i=1}^4 k_i' - A, \quad (1)$$

где  $T_c$  — абсолютная температура стеклования полимера;  $M$  — молекулярный вес повторяющегося звена полимера;  $A$  — параметр для данного ряда полимеров;  $\sum_{i=1}^4 k_i'$  — приведенный объем атомов, групп атомов и циклов, входящих в повторяющееся звено;  $d$  — плотность полимера.

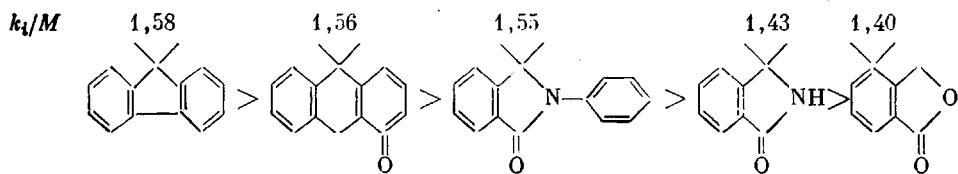
Если все величины  $k_i'$  известны (разумеется за исключением искомой величины  $k_i'$ ), то значение  $k_i'$  для данного цикла легко найти решением уравнения (1) по известным величинам  $T_c$ ,  $d$  и  $M$ . Для большей точности рассчитывается средняя величина  $k_i'$ , исходя из экспериментальных данных для нескольких полимеров.

На рис. 1, а и б представлены области работоспособности характерных представителей полимеров, содержащих новый анtronовый цикл. Их рассмотрение, а также значения максимальных границ теплостойкости, выражющихся в температуре размягчения полимера  $T_p$  при напряжении  $\sigma = 0$  (эта температура характеризуется точкой на оси абсцисс, в которую сходятся ветви пунктирных кривых при определении области работоспособности, см. табл. 1 и 2), показывают, что по теплостойкости эти полиарилаты несколько превосходят полиарилаты на основе фенолфталеина и его производных [6, 16, 17].

Зная численные значения  $T_p$ , можно рассчитать величину  $k_i'$  анtronового цикла. Для данного случая она оказалась равной 300,3, а вклад анtronового цикла в теплостойкость, т. е.  $k_i/M = 1,56$ . Сопоставление этой величины со значениями  $k_i/M$  для других циклов, опубликованными ра-

\* Аморфный полиарилат фенолантрона и терефталевой кислоты (так же, как аналогичный полиарилат фенолфталеина) дает 5—10%-ный раствор в хлороформе, в то время как полиарилат фенолфлуорена и терефталевой кислоты раствора такой концентрации не дает; удается получить только более разбавленные растворы (< 1%-ного).

нее [15], показывает, что по вкладу в теплостойкость анtronовый цикл превосходит фталидный и фталимидиновый боковые циклы и лишь несколько уступает флуореновому циклу:



Однако, в отличие от последнего, анtronовый цикл обеспечивает значительно лучшую растворимость полиарилатов во многих растворителях.

ИК-спектры, приведенные на рис. 2, служат доказательством того, что в условиях синтеза полиарилатов на основе фенолантрона анtronовый цикл сохраняется. Во всех случаях наблюдаются полосы поглощения, соответствующие карбонильной группе фенолантрона ( $1680 \text{ см}^{-1}$ ) и сложно-эфирной группе ( $1740 \text{ см}^{-1}$  в случае ароматической и  $1780 \text{ см}^{-1}$  — в случае алифатической кислоты). В ИК-спектре поглощения полиарилата фенолантрона и изофталевой кислоты, в отличие от соответствующего полиарилата терефталевой кислоты, наблюдается полоса поглощения  $1300 \text{ см}^{-1}$  (см. рис. 2), возникновение которой, как уже отмечалось [18], обусловлено изомерией замещения в бензольном кольце кислоты.

### Экспериментальная часть

9,9-бис-(4-оксифенил)антрон-10 (фенолантрон) синтезируют конденсацией антрахинона с фенолом при  $120^\circ$  (6 час.) в присутствии хлорного олова (мольное соотношение исходных веществ  $1:7:1,5$  соответственно). Продукт очищают последовательно: 1) от фенола — отгонкой с водяным паром, 2) от смолы — экстракцией уксусной кислотой (продукт кипятят с уксусной кислотой и после охлаждения фильтруют от уксусной кислоты, растворившей смолу). Затем кристаллизуют трижды из диоксана. Фенолантрон плавится при  $309—310^\circ$  (без поправки),  $324—324,5^\circ$  (с поправкой); по литературным данным т. пл.  $308—309^\circ$  [19].

Высокотемпературная поликонденсация в растворе. Высокотемпературную поликонденсацию проводят в конденсационных пробирках, помещенных в гнезда обогреваемого металлического блока и снабженных трубками для подачи и отвода аргона. В качестве примера высокотемпературной поликонденсации в растворе ниже приводится методика синтеза полиарилата фенолантрона и 4,4'-дифенилдикарбоновой кислоты.

В конденсационную пробирку помещают 1,82 г фенолантрона, 1,34 г хлорангидрида 4,4'-дифенилдикарбоновой кислоты и 8 мл  $\alpha$ -хлорнафталина (концентрация каждого из реагирующих веществ  $0,6 \text{ моль/л}$ ). Реакционную смесь нагревают в токе аргона при следующем температурном режиме: от  $100$  до  $185^\circ$  — 0,5 часа, при  $185^\circ$  — 2 часа, при  $200^\circ$  — 1 час, при  $220^\circ$  — 11—12 час. В ходе реакции образуется густой прозрачный раствор. По окончании поликонденсации пробирку оставляют в блоке, в котором она постепенно охлаждается. К реакционной массе добавляют хлороформ (с расчетом получения 5—7%-ного раствора полимера \*) и полимер осаждают приливанием полученного раствора в метанол. Полимер отфильтровывают, промывают ацетоном до отрицательной реакции на хлор и сушат при  $100—120^\circ$ .

Этим методом (в том же температурном режиме, растворителе, при тех же концентрациях \*\*) получены все полиарилаты фенолантрона и ароматических дикарбоновых кислот \*\*\*. Конкретные методики их синтеза описаны нами ранее [20]; данные о выходах и приведенных вязкостях в трикрезоле приведены в табл. 1 (полимеры 1,3—5). Эти полиарилаты (за исключением полиарилата терефталевой кислоты, который в этих условиях получается в кристаллической форме \*\*\*\*) обладают аморфной структурой.

Низкотемпературная поликонденсация в растворе. Низкотемпературной поликонденсацией в растворе получен полиарилат фенолантрона с себациновой кислотой

\* В некоторых случаях для лучшего высаживания полимера получают его 2—3%-ный раствор в хлороформе.

\*\* См. примечание к табл. 1.

\*\*\* Этим методом получен также полиарилат фенолантрона и фумаровой кислоты с приведенной вязкостью полимера в смеси фенол — тетрахлорэтан  $0,22 \text{ д.г.г.}$

\*\*\*\* Методику получения аморфного полиарилата фенолантрона и терефталевой кислоты см. в нашем следующем сообщении (а также в примечании к табл. 1).

(см. табл. 1, полимер 7). В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой и барботером для подачи аргона, помещают 1,89 г фенолантрона и 50 мл ацетона. Реакционную смесь выдерживают в токе аргона при 20°, прекращают подачу аргона, добавляют к ней 1,4 мл триэтиламина, 1,185 г хлорангидрида себациновой кислоты и перемешивают 90 мин. После реакции полиарилат осаждают выливанием реакционной смеси в этанол, отфильтровывают, промывают водой до отрицательной реакции на ион хлора, этанолом и сушат в вакууме при 50°.

**Межфазная поликонденсация.** Межфазной поликонденсацией получают полиарилаты фенолантрона с фумаровой и угольной кислотами (см. табл. 1, полимеры 6 и 8).

**Поликонденсация фенолантрона с хлорангидридом фумаровой кислоты.** 1,89 г фенолантрона растворяют в 20 мл 1 н. раствора едкого натра, после чего добавляют 9 мл 1 н. соляной кислоты\*.

Образовавшуюся гелеобразную массу выливают в конденсационную пробирку, снабженную механической мешалкой, добавляют к ней 15 мл воды, 5 мл 10%-ного водного раствора некляя и при быстром перемешивании в течение 5—6 мин. приливают раствор 0,765 г хлорангидрида фумаровой кислоты в 50 мл бензола; перемешивают еще 40 мин. Полимер осаждают выливанием реакционной смеси в метанол, отфильтровывают, промывают ацетоном, водой до отрицательной реакции на ион хлора, ацетоном и сушат при 100°; выход 80% от теоретич.

**Поликонденсация фенолантрона с фосгеном.** В конденсационную пробирку, снабженную механической мешалкой, помещают 1,89 г фенолантрона, который растворяют при нагревании (температура водяной бани 60°) в водном растворе едкого натра (0,72 г едкого натра в 15 мл воды). К полученному раствору при 20° добавляют сразу раствор 0,57 г фосгена в 15 мл четыреххлористого углерода (при перемешивании). Продолжительность реакции 45 мин. Реакционную массу подкисляют 5%-ным раствором серной кислоты до сильно кислой реакции. Полимер отфильтровывают, промывают теплой водой до отсутствия в фильтрате ионов хлора, метанолом и сушат в вакууме при 50—60°.

## Выводы

1. Синтезированы однородные и смешанные полиарилаты на основе фенолантрона и алифатических и ароматических дикарбовых кислот и показано, что наличие в этих полиарилатах анtronового цикла сообщает этим полимерам высокую теплостойкость при сохранении хорошей растворимости в различных растворителях.

2. Изучены области работоспособности монолитных изделий на основе указанных полиарилатов и дана количественная оценка «вклада» анtronового цикла в их теплостойкость.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
15 IV 1968

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Высокомолек. соед., 4, 339, 1962.
2. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Авт. свид. СССР 140990, 1961; Бюлл. изобретений, 1961, № 17, 51.
3. B. W. Moggan, J. Polymer Sci., A2, 437, 1964.
4. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Авт. свид. СССР 161916, 1964; Бюлл. изобретений, 1964, № 21, 58.
5. С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 308.
6. А. А. Аскадский, Физико-химия полиарилатов, изд-во «Химия», 1968.
7. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Авт. свид. СССР, 159030, 1963; Бюлл. изобретений, 1963, № 23, 54.
8. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, С. Н. Салазкин, С. В. Береза, Высокомолек. соед., 6, 1403, 1964.
9. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, С. Н. Салазкин, С. В. Береза, Авт. свид. СССР 176401, 1965; Бюлл. изобретений, 1965, № 22, 58.
10. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, С. Н. Салазкин, С. В. Береза, Б. В. Локшин, Л. И. Комарова, Высокомолек. соед., А9, 1792, 1967.
11. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, С. Н. Салазкин, Авт. свид. 175654, 1965; Бюлл. изобретений, 1965, № 20, 66.

\* Так как фенолантрон не растворялся в рассчитанном количестве 1 н. раствора едкого натра, то приходится растворять его в большом избытке щелочи (на 1 моль фенолантрона 4 моля едкого натра) с последующей нейтрализацией избыточной щелочи 1 н. раствором соляной кислоты.

12. В. А. Панкратов, Диссертация, 1965.
13. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, Механика полимеров, 1965, № 1, 36.
14. А. А. Аскадский, Высокомолек. соед., А9, 418, 1967.
15. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Г. Л. Слонимский, Я. С. Выгодский, С. Н. Салазкин, А. А. Аскадский, А. И. Мжельский, В. П. Сидорова, Высокомолек. соед., А10, 2058, 1968.
16. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Г. Л. Слонимский, С. Н. Салазкин, А. А. Аскадский, Высокомолек. соед., 8, 548, 1966.
17. А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, С. Н. Салазкин, В. И. Зайцев, Высокомолек. соед., 8, 2131, 1966.
18. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Т. А. Сидоров, Изв. АН СССР, серия химич., 1962, 1446.
19. W. Scharffvin, Kusnetsov, Ber, 36, 2020, 1903.
20. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Л. А. Беридзе, Авт. свид. 203891, 1967; Бюлл. изобретений, 1967, № 21, 81.

#### POLYARYLATES OF 9, 9-bis-(4-HYDROXYPHENYL) ANTHRON-10

*S. V. Vinogradova, S. N. Salazkin, L. A. Beridze, A. I. Mzhel'skit,  
A. A. Askadskii, G. L. Slonimskii, V. V. Korshak*

#### Summary

Properties of homo- and mixed polyarylates based in 9,9-bis-(4-hydroxylphenyl) anthron-10 and aromatic and aliphatic dicarboxylic acids have been studied. Presence of anthron cycle brings about high heat resistance of the polymers and retains their solubility. The working regions of monolith articles from the polyarylates have been found and quantitative estimation of contribution of anthron cycle into their heat resistance have been made.