

УДК 541.64 : 547.565

**СИНТЕЗ СМЕШАННЫХ ПОЛИАРИЛАТОВ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ
БИСФЕНОЛОВ МЕТОДОМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ
ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ В РАСТВОРЕ**

***С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Г. Ш. Папава,
Н. А. Майсурадзе, П. Д. Чискаришивили***

В литературе не имеется сведений о синтезе смешанных полиарилатов методом низкотемпературной поликонденсации в растворе.

В связи с осуществлением низкотемпературной поликонденсации в мягких условиях исключается возможность протекания реакций межцепочечного обмена. Поэтому при использовании для синтеза смешанных полиарилатов методом низкотемпературной поликонденсации исходных веществ разной реакционной способности однородных концевых групп, а также при определенной последовательности введения в реакцию исходных компонентов близкой реакционной способности можно получать смешанные полиарилаты, содержащие в составе своих полимерных цепей большей или меньшей длины блочные участки отдельных гомополимеров. При синтезе же смешанных полимеров высокотемпературной поликонденсацией за счет реакции межцепочечного обмена образуются макромолекулы со статистическим распределением звеньев.

Приведенное выше позволяет полагать, что применение метода низкотемпературной поликонденсации в растворе для синтеза смешанных полиарилатов открывает возможности более широкого регулирования химического строения полимерной цепи при одном и том же составе исходных компонентов и, следовательно, получения полимеров с различными свойствами.

Цель настоящей работы — выяснение возможности применения метода низкотемпературной поликонденсации для синтеза смешанных полиарилатов на основе полициклических бисфенолов и бисфенолов обычного типа. В работе исследовали взаимодействие хлорангидридов терефталевой или себациновой кислот с 4,4'-ди-(оксифенил)гексагидро-4,7-метиллендинан-5-илиденом (ДГМИ) и гидрохиноном.

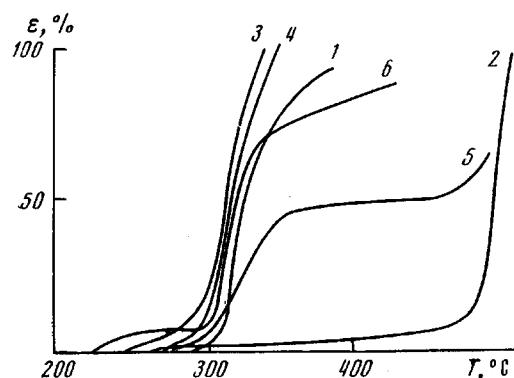
Для выяснения вопроса, образуются ли в процессе низкотемпературной поликонденсации гидрохинона, ДГМИ в хлорангидрида терефталевой кислоты смешанные полиарилаты, были исследованы ИК-спектры полимеров, определен их элементный состав, растворимость, сняты термомеханические кривые. Свойства полученных полимеров приведены в табл. 1. Как видно из таблицы, температура размягчения и растворимость в хлороформе изменяются в зависимости от состава полимеров. Наименьшей температурой размягчения обладает полиарилат, содержащий в своем составе 0,5 мол. долей гидрохинона. С увеличением содержания в смеси исходных веществ гидрохинона количество растворимой в хлороформе части полимера уменьшается.

Контрольными опытами было установлено, что полимер из гидрохинона и терефталевой кислоты в хлороформе практически нерастворим, а полиарилат из терефталевой кислоты и ДГМИ полностью в нем растворяется.

Из элементного анализа полученных полимеров (табл. 1) можно заключить, что в результате реакции получаются полимеры, близкие по составу к тем, которые должны получаться на основании взятого в ре-

акцию соотношения исходных веществ. Вместе с тем, эти полимеры неоднородны по составу: содержание углерода в растворимой в хлороформе части полимера меньше, чем в гомополиарилате терефталевой кислоты и ДГМИ, а в нерастворимой в хлороформе части полимера — больше, чем у полиарилата терефталевой кислоты и гидрохинона (полиарилата Г-2). Это позволяет считать, что данные фракции полученных полиарилатов не являются соответствующими гомополимерами.

Исследование ИК-спектров растворимых и нерастворимых в хлороформе частей полимера мольного состава 1 : 0,5 : 0,5 показало, что в спектре нерастворимой части полимера имеются полосы, характерные для метиленовых групп (2860 и 1460 cm^{-1}).



Термомеханические кривые полиарилатов:

- 1 — гомополиарилат терефталевой кислоты и ДГМИ, 2 — Г-2, 3 — смешанный полиарилат терефталевой кислоты, ДГМИ и гидрохинона (1 : 0,5 : 0,5), 4 — растворимая часть смешанного полимера, 5 — механическая смесь гомополиарилата терефталевой кислоты и ДГМИ и полиарилата Г-2, 6 — нерастворимая часть смешанного полимера

Поскольку при разделении смешанного полимера хлороформом гомополиарилат поликарбонатного бисфенола ДГМИ и хлорангидрида терефталевой кислоты полностью растворимы в хлороформе, а гомополиарилат Г-2 нерастворим, наличие в ИК-спектре поглощения нерастворимой части полимера полос, характерных для CH_2 -группы, которые имеются только в поликарбонатном бисфеноле, свидетельствует о том, что в процессе низкотемпературной поликонденсации образуется смешанный полиарилат.

Термомеханические кривые полимера, полученного низкотемпературной поликонденсацией хлорангидрида терефталевой кислоты, гидрохинона и ДГМИ (мольное соотношение 1 : 0,5 : 0,5), растворимой и нерастворимой в хлороформе частей этого полимера, полиарилата Г-2, полиарилата терефталевой кислоты и ДГМИ, а также механической смеси перечисленных выше двух гомополимеров

Таблица 1

Свойства полимеров на основе хлорангидрида терефталевой кислоты (T), ДГМИ и гидрохинона (Г), полученных низкотемпературной поликонденсацией*

Исходное соотношение T : ДГМИ : Г, моли	1 и 0,5%ного раствора в трихлорэтиле, для 1/2	Т. размягч., (в капилляре), °C	Количество растворимой в хлороформе части, %	Элементный состав синтезированных полимеров							
				неразделенного				нерастворимой части		растворимой части	
				вычислено		найдено		C	H	C	H
1 : 1 : 0	0,84	360—365	100	80,00	5,77	80,08	5,79	—	—	—	—
1 : 0,8 : 0,2	0,78	355—360	—	78,43	5,49	78,34	4,78	—	—	—	—
1 : 0,6 : 0,4	0,64	350—360	75	77,37	5,13	77,70	5,03	72,81	4,75	76,83	5,08
1 : 0,5 : 0,5 **	0,72	340—350	40	76,26	4,92	76,10	5,10	73,28	4,76	77,82	5,07
1 : 0,4 : 0,6	0,56	400—410	10	75,55	4,68	75,90	4,88	73,59	4,72	76,15	5,12
1 : 0,2 : 0,8	0,54	460	—	73,19	4,10	73,34	4,68	—	—	—	—
1 : 0 : 1	—	500	0	70,00	3,33	69,88	3,03	—	—	—	—
1 : 2 : 1	0,72	360—370	—	—	—	78,45	5,63	—	—	—	—
1 : 1 : 2	0,56	450—455	—	—	—	71,00	4,03	—	—	—	—

* Количество растворимой части в хлороформе для полимера, полученного высокотемпературной поликонденсацией, равно 52%.

** Выход полимеров составляет 85—90% от теоретич.

(рисунок) существенно отличаются друг от друга, что не имело бы места, если бы в процессе реакции не происходило образование смешанного полимера.

Сопоставление смешанных полимеров, полученных высокотемпературной и низкотемпературной поликонденсацией, показывает, что они также различаются. Так, например, смешанные полиарилаты гидрохинона, ДГМИ и хлорангидрида терефталевой кислоты, полученные при мольном соотношении исходных веществ 0,5 : 0,5 : 1, отличаются друг от друга по содержанию растворимой и нерастворимой в хлороформе частей и по элементному составу этих фракций (табл. 1).

Температуры размягчения смешанных полимеров одного и того же состава, полученных низкотемпературной поликонденсацией, выше, чем у полимеров, полученных высокотемпературной поликонденсацией.

По-видимому, различие в свойствах смешанных полиарилатов, полученных низкотемпературной и высокотемпературной поликонденсацией, обусловлено различным строением их полимерных цепей. Судя по данным элементного состава растворимых и нерастворимых в хлороформе частей полимеров, синтезированных различными методами поликонденсации, смешанным полиарилатам, полученным низкотемпературной поликонденсацией, свойственна большая неоднородность по составу отдельных полимерных цепей, чем полимерам, синтезированным при нагревании. Видимо, смешанные полиарилаты, полученные низкотемпературной поликонденсацией, содержат в своем составе фрагменты, обогащенные гидрохиноном или полициклическим бисфенолом. Такая неоднородность полимеров может быть вызвана различной реакционной способностью исходных бисфенолов в процессе низкотемпературной поликонденсации и отсутствием в данном процессе обменных реакций.

С целью выяснения сравнительной реакционной способности различных компонентов в процессе образования смешанного полиарилата низкотемпературной поликонденсацией был проведен ряд опытов по взаимодействию хлорангидрида терефталевой кислоты с ДГМИ и гидрохиноном, взятых в мольных соотношениях 2 : 1 : 1, 1 : 2 : 1 и 1 : 1 : 2. Все опыты были проведены в одинаковых условиях. В случае заметного различия в активности этих двухатомных фенолов при соотношении хлорангидрида терефталевой кислоты, ДГМИ и гидрохинона 1 : 2 : 1 и 1 : 1 : 2 получили бы полимеры, обогащенные остатками более активного в условиях низкотемпературной поликонденсации компонента.

Как видно, из табл. 1, в случае избытка полициклического бисфенола образующийся полимер обогащен его звенями. Элементный состав этого полимера соответствует смешанному полимеру хлорангидрида терефталевой кислоты, ДГМИ и гидрохинона мольного состава 1 : 0,8 : 0,2. Когда же в большом избытке берется гидрохинон, образующийся полимер обогащен остатками гидрохинона. Элементный состав такого полимера близок к составу смешанного сополимера, когда мольное соотношение терефталевой кислоты, ДГМИ и гидрохинона составляет 1 : 0,1 : 0,9.

Эти данные указывают на то, что в выбранных нами условиях имеется некоторое различие в реакционной способности между гидрохиноном и ДГМИ. Гидрохинон в отношении хлорангидрида терефталевой кислоты несколько более активен, чем ДГМИ. Этим и отсутствием обменных взаимодействий обусловлена неоднородность полимеров, полученных низкотемпературной поликонденсацией.

Поскольку в низкотемпературной поликонденсации отсутствуют обменные взаимодействия, можно полагать, что при синтезе смешанных полимеров, даже на основе веществ близкой реакционной способности путем изменения условий проведения процесса (изменение очередности внесения исходных реагентов) можно получить смешанные полиарилаты, содержащие в своем составе блоки различной длины и обладающие вследствие этого различными свойствами.

Ставя перед собой задачу выяснить, возможно ли это достигнуть в случае смешанных полиарилатов полициклических бисфенолов, мы провели низкотемпературную поликонденсацию хлорангидрида себациновой кислоты, ДГМИ и гидрохинона (1:0,5:0,5) как при одновременном введении в реакцию исходных дифенолов, так и добавлением раствора в ацетоне равномольной смеси (по 0,5 моля) гидрохинона и хлорангидрида себациновой кислоты к смеси ДГМИ и того же хлорангидрида (0,5:0,5); введение раствора гидрохинона и хлорангидрида к реагирующей смеси другой пары исходных веществ производили через различные промежутки времени от начала их взаимодействия. Последовательное введение в реакционную среду гидрохинона оказывает влияние на температуру размягчения получаемого полимера, повышая ее до определенного предела (150—155), что может быть обусловлено увеличением в составе полимерных цепей размера блочных участков соответствующих гомополимеров (табл. 2).

Таблица 2

**Влияние времени введения в реакцию гидрохинона
на выход и свойства полимера**
**(Низкотемпературная поликонденсация хлорангидрида
себациновой кислоты, ДГМИ и гидрохинона)**

Продолжительность реакции до внесения гидрохинона, мин.	Выход полимера, %	$\eta_{\text{пр.}}$ 0,5%-ного раствора в трикresоле, dl/g	Т. размягч. (в капилля- ре), °C
Все компоненты вне- сены одновременно	80	0,68	120—125
10	90	0,64	140—145
20	85	0,72	150—155
30	80	0,76	150—155

Один из рассмотренных выше смешанных полиарилатов себациновой кислоты, ДГМИ и гидрохинона (т. размягч. 150—155°) нагревали в условиях высокотемпературной поликонденсации (200° в токе азота), наблюдая за изменением его вязкости и температуры размягчения.

Полученные при этом данные представлены ниже.

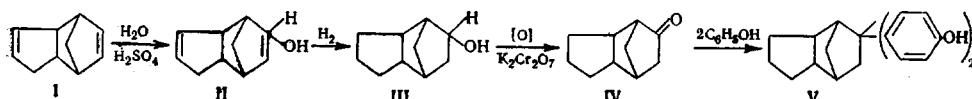
Продолжительность нагревания, часы	0	6	12
$\eta_{\text{пр.}}$ 0,5%-ного раствора в хлороформе, dl/g	0,3	0,3	0,3
Т. размягч. (в капилляре), °C	150—155	140—145	130—135

Результаты, полученные при нагревании смешанного полиарилата, дают основание полагать, что исходным полимерам свойственна блочная структура. В процессе нагревания, в результате протекания обменных реакций, происходит усреднение полимерных цепей в смысле изменения последовательности чередования в них остатков гидрохинона и полициклического бисфенола.

Таким образом, полученные нами данные позволяют заключить, что низкотемпературная поликонденсация с успехом может быть использована и для синтеза смешанных полиарилатов полициклических бисфенолов. Однако смешанные полиарилаты, синтезированные низкотемпературной поликонденсацией, неоднородны по составу и содержат в составе своих полимерных цепей большей или меньшей длины блочные участки отдельных гомополимеров. Варьированием условий низкотемпературной поликонденсации можно получать смешанные полиарилаты с различным строением полимерных цепей.

Экспериментальная часть

ДГМИ синтезирован по следующей схеме:



Продукт II получали гидратацией дицикlopентадиена (I) 25%-ной H_2SO_4 . Полученный продукт II гидрировали в автоклаве при 125° над катализатором (никель Ренея), окисляли бихроматом калия и конденсировали с фенолом в среде соляной кислоты. Для ускорения реакции в качестве катализатора добавляли небольшое количество бутилмеркаптана. Реакцию проводили 14–20 час. Бисфенол перекристаллизовывали из уксусной кислоты 3–4 раза. После очистки бисфенол представлял собой белое кристаллическое вещество с т. пл. 119 – 121° (литературные данные т. пл. 120 – 123° [1]).

Остальные исходные соединения и растворители очищали по методикам [2, 3].

Смешанные полиарилаты получали следующим образом. В трехгорную колбу с мешалкой и хлоркальциевой трубкой загружали 0,320 г (0,001 моля) ДГМИ, 0,110 г (0,001 моля) гидрохинона и 36 мл ацетона. Затем к раствору добавляли 0,56 мл (0,004 моля) триэтиламина. После непродолжительного перемешивания к реакционной смеси быстро добавляли 0,406 г (0,002 моля) хлорангидрида терефталевой кислоты.

При последовательном введении в реакцию исходных веществ в колбу загружали 0,320 г (0,001 моля) ДГМИ и 25 мл ацетона, затем к раствору добавляли 0,56 мл (0,004 моля) триэтиламина. После непродолжительного перемешивания к реакционной смеси добавляли 0,239 г (0,001 моля) хлорангидрида себациновой кислоты. Через определенный промежуток времени (10, 20, 30 мин.) добавляли 0,110 г (0,001 моля) гидрохинона, 25 мл ацетона и 0,239 г (0,001 моля) хлорангидрида себациновой кислоты. Через 60 мин. выпавший полимер отфильтровывали, промывали ацетоном, холодной водой, затем снова ацетоном и сушили в вакууме при 80° в течение 10–12 час.

Выходы

1. Методом низкотемпературной поликонденсации в растворе осуществлен синтез смешанных полиарилатов на основе полycиклических бисфенолов.

2. Установлено, что синтезированные смешанные полиарилаты неоднородны по своему составу и содержат части, обогащенные блоками соответствующих гомополимеров. Изменением условий реакции, в частности очередности введения в реакцию исходных компонентов, можно изменять строение цепи образующегося смешанного полимера.

Институт физической и органической химии

им. П. Г. Меликшвили АН ГрузССР

Институт элементоорганических соединений

АН СССР

Поступила в редакцию

23 II 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. N. Jr. Jackson, J. Caldwell, Industr. and Engng Chem. Product Res. and Development, 2, 246, 1963.
2. С. В. Виноградова, В. А. Васнев, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., Б9, 522, 1967.
3. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Васнев, Высокомолек. соед., А10, 1329, 1968.

SYNTHESIS OF MIXED POLYARYLATES ON THE BASIS OF BIS-PHENOLS BY LOW-TEMPERATURE POLYCONDENSATION IN SOLUTION

S. V. Vinogradova, V. V. Korshak, G. Sh. Papava,
N. A. Maisuradze, P. D. Tsiskarishvili

Summary

Mixed polyarylates based on polycyclic bis-phenols have been synthesized by low-temperature polycondensation in solution to yield polymers of nonhomogeneous composition. By varying the reaction conditions, it is possible to change the chain structure of the mixed polymer formed. Exchange reactions are shown to occur between macromolecules of polyarylates with block structures upon heating, resulting in formation of mixed polyarylates with random distribution of units along the polymer chain.