

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Tom (A) XIV

№ 12

1972

УДК 541.64:542.954

## АРОМАТИЧЕСКИЕ ПРОСТЫЕ ПОЛИЭФИРЫ КАРДОВОГО ТИПА

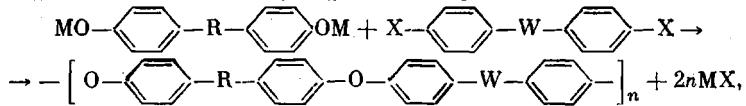
*С. В. Виноградова, В. В. Коршак, С. Н. Салазкин,  
А. А. Кульков*

Среди термостойких полимеров большой интерес представляют ароматические простые полизэфиры. Эти полимеры отличаются высокой термостойкостью, химической устойчивостью, хорошими механическими и диэлектрическими свойствами, легко перерабатываются в различные изделия [1, 2]. Ароматические простые полизэфиры, синтезированные к настоящему времени реакцией нуклеофильного замещения, отличаются сравнительно невысокой теплостойкостью [2].

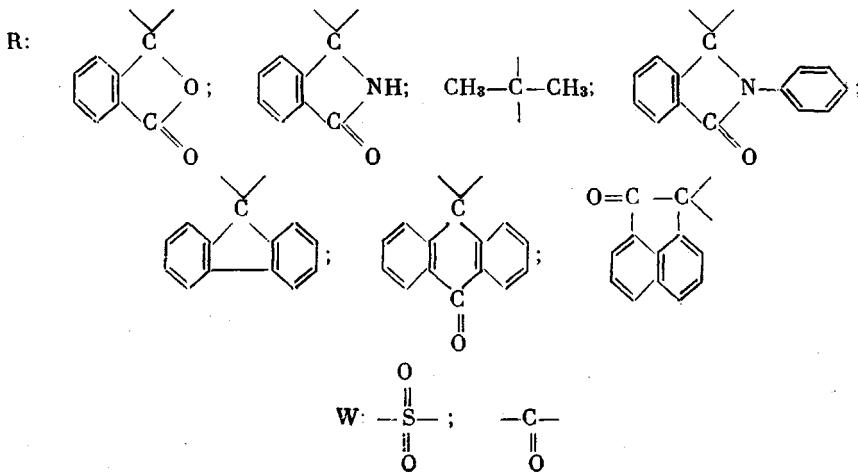
Ранее на примере ряда гетероцепных полимеров (полиарилатов, полиамидов, полиоксадиазолов, полиимидов) [3–6] было показано, что их теплостойкость значительно повышается при наличии в их макромолекулах боковых циклических группировок, в которых один из атомов входит также в состав основной полимерной цепи. Полимеры такого типа в дальнейшем мы будем называть «кардовые» полимеры или «поликарды» (от латинского слова *«cardo*», означающего петля), поскольку циклические группировки такого типа можно рассматривать как петли по отношению к основной цепи макромолекулы. К числу таких группировок относятся фталидная, фталимидиновые, флуореновая, анtronовая и т. п.

Основываясь на вышеизложенном, представлялся целесообразным синтез ароматических простых полиэфиров карбового типа, поскольку от таких полимеров можно было ожидать повышенной теплостойкости.

Синтез ароматических простых полиэфиров карбового типа был осуществлен взаимодействием фенолятов бисфенолов соответствующего строения и 4,4'-дихлор- (или 4,4'-дифтор-) дифенилсульфона, а также 4,4'-дифторбензофенона в диметилсульфоксиде при повышенных температурах



где  $M = Na, K$ ;  $X = Cl, F$ ;



Условия проведения реакции и вязкости полученных полимеров приведены в табл. 1.

Из данных табл. 1 видно, что бисфенолы с карбоновыми группировками в молекуле, по сравнению с дианом, образуют полимеры с большим трудом. Так, если на основе диана полимеры высокого молекулярного веса получаются с 4,4'-дихлордифенилсульфоном, то с бисфенолами, содержа-

Таблица 1

Условия синтеза простых ароматических полизифиров

Поли- мер, №	Бисфенол	Дигалогенпроизводное	Температура реакции, °С	Продол- житель- ность реакции, часы	$\eta^{25}_{\text{пр}}$ в хлороформе, дЛ/г (кон- центрация раствора 0,2%)
1	Диан	4,4'-Дихлордифенил- сульфон	175—185	4	0,88
2	Фенолфталеин	То же	190	4	0,2
3	То же	4,4'-Дифтордифенил- сульфон	165	6	0,78
4	Имид фенолфталеина	То же	170—185	4,5	1,2
5	Анилид фенолфталеи- на	»	170	3	1,4 *
6	Фенолантрон	»	165	18	0,3
7	Фенолфлуорен	»	180	6	0,24
8	То же	185	10	0,65	0,33 **
9	Фенолаценафтенон	4,4'-Дифтордифенил- сульфон	185	3	(0,41)
10	Диан	4,4'-Дифторбензо- фенон	175	3,5	0,13 ***
11	Фенолфталеин	То же	175—185	8	0,1
12	Фенолантрон	»	175—185	1,5	1,0
13	Фенолфлуорен	»	175—185	1,5	0,4

\* Вязкость в N-метилпиролидоне для растворимой фракции,

\*\* Вязкость в N-метилпиролидоне, в скобках — вязкость после переосаждения из N-метилпиролидона,

\*\*\* Вязкость в трикрезоле.

щими карбоновыми группировками, полимеры высокого молекулярного веса удалось получить только с более активным 4,4'-дифтордифенилсульфоном.

По-видимому, это может быть обусловлено как более низкой реакционной способностью фенолятов используемых бисфенолов, так и в ряде случаев гетерогенностью реакционной среды.

Более низкая реакционная способность фенолятов бисфенолов с фталидным, фталимидиновым, анtronовым и аценафтеноновыми циклами в молекуле, вероятно, связана с большей кислотностью этих бисфенолов (по сравнению с дианом) вследствие наличия в них электроотрицательных групп. (О большей кислотности некоторых из этих бисфенолов свидетельствуют имеющиеся литературные данные по константам кислотности [7].)

В связи с меньшей электроотрицательностью групп CO по сравнению с группой SO<sub>2</sub> для синтеза полимеров высокого молекулярного веса даже при реакции с дианом может быть успешно применен только дифторбензофенон, так как активность дихлорбензофенона недостаточна [2].

Протекание реакций в ряде случаев затрудняется также и гетерогенностью реакционной системы вследствие плохой растворимости полимера или фенолята. Так, при использовании фенолфлуорена (кислотность близка к кислотности диана) полимеры высокого молекулярного веса не уда-

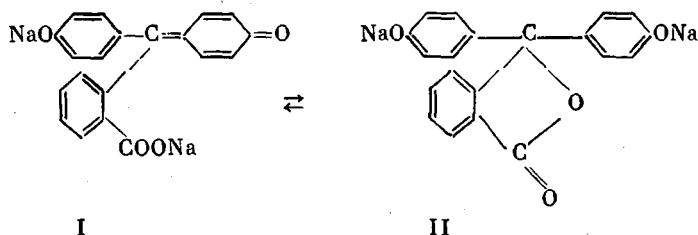
лось получить даже при использовании 4,4'-дифтордифенилсульфона, что, по-видимому, обусловлено выпадением полимера на ранних стадиях образования, вследствие его нерастворимости в диметилсульфоксиде.

Кроме того, при использовании фенолфлуорена, анилида фенолфталеина и фенолантрона, протекание реакции (и получение полимера высокого молекулярного веса) осложняется сравнительно плохой растворимостью фенолятов этих бисфенолов в реакционной среде. При использовании в реакции этих бисфенолов оказалось благоприятным повышение температуры реакции со 165 до 170—185°.

Несмотря на раскрытие лактонного цикла фенолфталеина в щелочных средах, ароматические простые полизэфиры на его основе, полученные по общей методике, полностью растворимы в органических растворителях, имеют высокий молекулярный вес и, по данным ИК-спектроскопии, содержат в своем составе неизмененный лактонный цикл фталидной группировки.

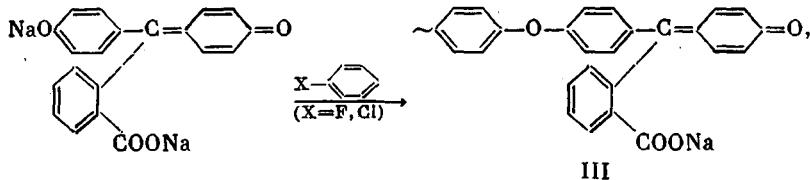
Исходя из этого, можно представить следующие схемы протекания реакции.

**Схема 1.** В щелочной среде существует равновесие между формами I и II

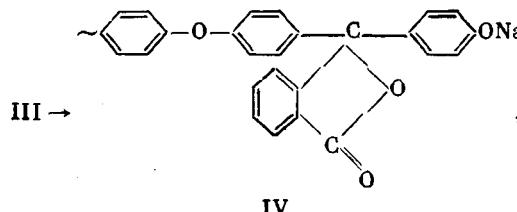


По мере протекания реакции равновесие сдвигается вправо, содержание формы I, являющейся в условиях данной реакции монофункциональным соединением, уменьшается.

**Схема 2.** В результате реакции по феноляту хиноидной формы фенолфталеина I образуется соединение III (оно, как и соединение I, в данной реакции является монофункциональным):



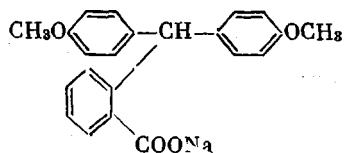
которое перегруппировывается в лактонную форму IV:



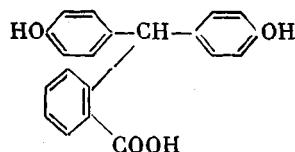
реагирующую уже затем по второй фенолятной группе.

Полная растворимость полимеров, полученных из фенолфталеина (в присутствии как 2, так и 3 молей NaOH), а также отсутствие в этих полимерах сложноэфирных связей (по данным ИК-спектров) свидетельствует о том, что реакция активированного атома галогена с солевой группой COONa в I и III в выбранных условиях практически не проходит.

Это подтверждают также и данные, полученные нами на модельных реакциях. Так диметиловый эфир «фенолфталлина»



в условиях синтеза ароматических простых полиэфиров не вступает во взаимодействие с 4,4'-дифтордифенилсульфоном (после 4 час. нагревания смеси исходных веществ в диметилсульфоксиде при 175° исходные вещества остаются в неизменном виде). Полимер же, полученный в аналогичных условиях при взаимодействии фенолфталеина (3 моля NaOH на 1 моль фенолфталеина)



с 4,4'-дифтордифенилсульфоном, согласно данным ИК-спектроскопии, не имеет в своем составе сложноэфирных связей и после перевода солевых групп в свободные карбоксильные обладает полной растворимостью во многих органических растворителях, например в диметилформамиде, N-метилпиролидоне, трикрезоле.

При поликонденсации имида фенолфталеина с 4,4'-дифтордифенилсульфоном был получен полимер, который при обработке N-метилпиролидоном был разделен на две части: растворимую в N-метилпиролидоне (20%) и ни в чем не растворимую фракцию (80%), сильно набухающую в ряде органических растворителей. Наличие последней фракции свидетельствует о том, что в данном процессе реакция протекает не только по фенолятным группам, но и с подвижным водородом у азота в лактамном (фталимидиновом) цикле, что подтверждено также и изучением модельной реакции дифенилфталимида с 4,4'-дифтордифенилсульфоном. В результате этих реакций происходит, вероятно, разветвление и спшивание полимера.

Стремясь получить карбовые ароматические простые полиэфиры, не содержащие в своем составе SO<sub>2</sub> и CO-групп, мы предприняли попытку использования для их синтеза в качестве дигалоидпроизводного 4,4'-дифтордифенилфталида. Однако, по-видимому, вследствие довольно низкой его реакционной способности пока не удалось получить полимеры высокого молекулярного веса. (На основе 4,4'-дифтордифенилфталида и диана был получен полимер с  $\eta_{sp}^{25}$  0,05 дL/g в хлороформе.)

Некоторые свойства синтезированных нами полимеров приведены в табл. 2 и 3. Судя по дебаеграммам, эти полимеры обладают аморфной структурой \*. Большинству из них свойственна растворимость во многих органических растворителях (табл. 3), из растворов в которых они образуют прочные прозрачные пленки ( $\sigma = 600-850 \text{ кГ/см}^2$ ,  $\varepsilon = 5-85\%$ ). На свойства полученных пленок большое влияние оказывает молекулярный вес полимера. Так пленки из полимера на основе фенолфталеина и 4,4'-дифтордифенилсульфона с  $\eta_{sp} = 0,78 \text{ дL/g}$  характеризуются  $\sigma = 620 \text{ кГ/см}^2$  и  $\varepsilon = 5\%$ , а с  $\eta_{sp} = 1,2 \text{ дL/g}$  имеют  $\sigma = 840 \text{ кГ/см}^2$  и  $\varepsilon =$

\* Особенности в растворимости полимера на основе фенолфлуорена и 4,4'-дифтордифенилсульфона свидетельствуют о некоторой упорядоченности этого полимера после синтеза. Аналогичные особенности были отмечены ранее на полиарилате фенолфлуорена [8].

= 83%. Среди синтезированных полимеров отличается своей растворимостью полимер на основе имида фенолфталеина (полимер 4, табл. 1), что, по-видимому, обусловлено наличием в нем межмолекулярных водородных связей за счет подвижного водорода у азота фталимидиновой группировки. Так, например, этот полимер не растворяется в хлороформе, тетрахлорэтане, циклогексаноне, нитробензоле, но хорошо растворим в диметилсульфокисиде, диметилформамиде, N-метилпиролидоне, трикрезоле, т. е. в растворителях, способных к образованию водородных связей и тем самым разрушающих их между молекулами.

Таблица 2  
Свойства простых ароматических полизифиров

Полимер, № (из табл. 1)	Температура ин- тенсивного раз- ложения при на- гревании на воздухе, °C*	T. размягч., °C	
		из термо- механической кривой **	в капилляре
1	500	190	180—200
3 ( $\eta = 1,2$ )	500	260	260—280
4	—	295	310—330
5	490	260	270—280
6 ( $\eta = 0,65$ )	490	265	260—290
7 ( $\eta = 0,41$ )	—	270	265—290
10	420	170	160—200
11	450	230	240—260
12	480	240	260—300
13	510	240	255—260

\* Определено на дериватографе при скорости подъема температуры 4 град./мин.

\*\* За температуру размягчения из термомеханической кривой принята температура, соответствующая точке пересечения касательных к ветвям термомеханической кривой в области начала течения при нагрузке 100 г на пuhanсон диаметром 4 мм.

Судя по данным динамического термогравиметрического анализа, полученные полимеры отличаются высокой термостойкостью (табл. 2, рисунок). О высокой их термической устойчивости свидетельствуют и результаты изотермического прогревания. Так, уменьшение в весе ароматического простого полизифира на основе фенолфталеина и 4,4'-дифтормифенилсульфона при нагревании на воздухе в течение 3 час. при 400° составило всего 2,1%, а при 430° — 21%.

Сравнение ароматических простых полизифиров с ароматическими сложными полизифирами [9] (полиарилатами) свидетельствует о большей термической устойчивости простой эфирной связи (температура начала разложения увеличивается на 30—100°).

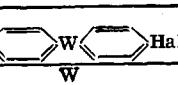
Тот факт, что простые ароматические полизифиры, содержащие фталидинную группировку, начинают разлагаться выше сложных полизифиров с этой группой, свидетельствует о том, что фталидинный цикл термически более устойчив, чем сложноэфирная связь в полимерной цепи полиарилатов. Косвенным подтверждением этого могут служить также данные о термической устойчивости полимидов, содержащих фталидинную группировку [10].

Как видно из данных табл. 2 и рисунка, среди полученных нами ароматических простых полизифиров, содержащих карбовые группировки, наибольшей термостойкостью обладают полимеры, содержащие флуореновую группировку.

За счет введения в макромолекулу ароматических простых полизифиров карбовых группировок удалось повысить их температуру размягчения до 250—300°, т. е. на 50—100° по сравнению с полимерами на основе диана.

Таблица 3

## Растворимость простых ароматических полиэфиров \*

Исходные вещества		Хлороформ	Тетрахлорэтан	Циклогексанон	Тетрагидрофуран	Диоксан	ДМСО	ДМАЦ	МП	ГМФА	Трикрезол	Хлорбензол	σ-Дихлорбензол	Нитробензол
бисфенол	Hal- 													
Диан	—CO— —SO <sub>2</sub> —	p p	p p	n/p ** p	n p	p p	n/p ** p	n p	p p	p n/p	p p	p p	p p	p p
Фенолфталеин	—CO— —SO <sub>2</sub> —	p p	p p	p p	n ***** p	n p	n/p ** p	p p	p p	p n/p	p p	n n	p n/p	p p
Фенолантрон	—CO— —SO <sub>2</sub> —	p p	p p	p p	n n	p n	n/p ** n/p **	p p	p p	p n/p	p p	n n	n/p ** p	p p
Фенолфлуорен	—CO— —SO <sub>2</sub> —*** —SO <sub>2</sub> —****	p n n	p n p	p n p	n n n	p n/p ** n/p **	n/p ** n/p **	n/p ** n/p **	n p n/p **	n/p n/p p	p n p	n n n	n/p n/p p	n/p n/p p

\* ДМСО — диметилсульфоксид, ДМФА — диметилформамид, ДМАЦ — диметилацетамид, МП — N-метилпиролидон, ГМФА — гексаметилфосфортиамид; p — растворяется на холода; n — не растворяется; n/p — не растворяется на холода, растворяется при нагревании.

\*\* Выпадает при охлаждении.

\*\*\* Полимер непересажденный.

\*\*\*\* Переосажденный из N-метилпиролидона.

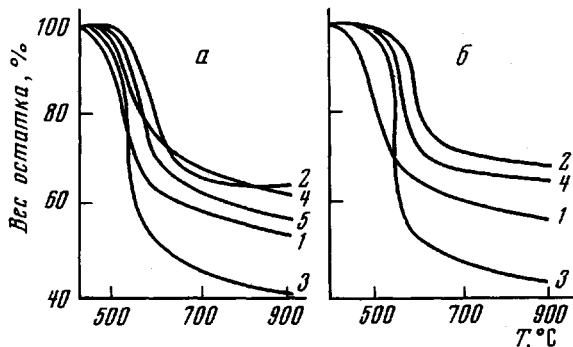
\*\*\*\*\* При содержании в тетрагидрофуране 1—2% воды полимер растворим.

Из табл. 2 видно, что замена в полимерах  $\text{SO}_2$ -группы на CO-группу приводит к снижению теплостойкости примерно на 20–30°.

Судя по предварительным данным, ароматические простые полиэфиры, содержащие в своем составе CO-группу, обладают большей гидролитической устойчивостью по сравнению с полимерами с  $\text{SO}_2$ -группой. Можно также ожидать, по аналогии с карбонилсодержащими полиарилатами [8],

Кривые ТГА полимеров на основе 4,4'-дифтордифенилсульфона (а) и 4,4'-дифторбензофенона (б) и бисфенолов:

1 — фенолфталеина, 2 — фенолфлуорена, 3 — диана, 4 — фенолантрона, 5 — анилида фенолфталеина. Кривые сняты на электронных термовесах фирмы «ДАМ» в атмосфере гелия. Скорость подъема температуры 4 град/мин



что благодаря наличию карбонильной группы, такие ароматические простые полиэфиры в определенных условиях и при определенной химической структуре могут обладать способностью к кристаллизации. Кроме того, наличие в полимерах CO-группы открывает возможность их дальнейшей модификации.

### Экспериментальная часть

**Исходные вещества.** Для реакции применяли следующие бисфенолы. Диан — т. пл. 159° (лит. данные т. пл. 157° [11]); фенолфталеин — т. пл. 261° с поправкой, имид фенолфталеина — т. пл. 274° (лит. данные т. пл. 274° [11]); анилид фенолфталеина — т. пл. 280–281° (лит. данные т. пл. 280° [11]), фенолантрон — т. пл. 324–324,5° с поправкой (лит. данные т. пл. 308–309° без поправки [8]); фенолаценафтенон — т. пл. 257–258° (лит. данные т. пл. 257–259° [8]); фенолфлуореин — т. пл. 226,5–227,5° с поправкой (лит. данные т. пл. 228–229° [12]). Дигалогендиарилпроизводные: 4,4'-дихлордифенилсульфон — т. пл. 147–147,4° (лит. данные т. пл. 147° [13]); 4,4'-дифтордифенилсульфон — т. пл. 97,5–98,1° (лит. данные т. пл. 100° [13]); 4,4'-дифторбензофенон — т. пл. 106–107,5° (лит. данные т. пл. 107,5–108,5° [14]).

**Синтез полимеров.** В четырехгорловую колбу, снабженную мешалкой с гидрозатвором, трубкой для ввода инертного газа, воздушным холодильником с насадкой Вюрца, алонжем с хлоркальциевой трубкой и приемником загрузили 1,592 г (0,005 моля) фенолфталеина, 3 мл диметилсульфоксида и 8 мл хлорбензола. Воздух из системы вытеснили аргоном, смесь нагревали до 90° и к прозрачному раствору при перемешивании добавили 0,806 г 49,4%-ного раствора NaOH (0,01 моля NaOH). Температуру реакционной смеси подняли до 140°. После отгонки азеотропной смеси хлорбензола с водой подняли температуру до 175° и отогнали избыток хлорбензола. Затем к вязкому раствору в колбе прибавили 1,09 г (0,005 моля) 4,4'-дифторбензофенона и 2 мл хлорбензола. Хлорбензол отогнали из реакционной смеси, подняв температуру до 185°. Поликонденсацию продолжали три часа. (В каждом случае продолжительность поликонденсации и условия проведения были различными (табл. 1).)

По окончании процесса реакционную массу охладили и растворили в 70 мл хлороформа, профильтровали и выпустили в 350 мл этанола для высаждения полимера. Выпавший полимер отфильтровали, промыли последовательно спиртом, водой, спиртом, эфиром и высушили в вакуумном шкафу в течение 20 час. при 100°. Выход 2,6 г, что составляет 97% от теоретич.

Авторы выражают признательность В. Г. Данилову за проведение термогравиметрических анализов полимеров.

### Выходы

1. Синтезированы простые ароматические полиэфиры с карбовыми группировками в цепи: фталидной, фталимидиновой, флуореновой, антроновой.

2. Показано, что наличие карбовых группировок в полимерных цепях ароматических простых полиэфиров приводит к заметному повышению их температур размягчения по сравнению с ранее описанными полимерами диана.

3. Полученные полимеры обладают высокой термостойкостью, хорошей растворимостью и могут давать из раствора прочные прозрачные пленки.

Институт элементоорганических соединений  
АН СССР  
Московский химико-технологический институт  
им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию  
9 III 1971

## ЛИТЕРАТУРА

1. A. S. Hay, *Advances. Polymer Sci.*, 4, 469, 1967.
2. R. N. Johnson, A. G. Farnham, R. A. Clendinning, W. E. Hale, C. N. Merriam, *J. Polymer Sci.*, 5, A-1, 2375, 1967.
3. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Высокомолек. соед., 4, 339, 1962.
4. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, Докл. АН СССР, 181, 1393, 1968.
5. 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.
6. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Д. Р. Тур, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 439.
7. В. В. Коршак, А. П. Кречков, С. В. Виноградова, Н. Ш. Алдарова, В. А. Васнецов, Е. А. Баранов, М. В. Славгородская, А. И. Тарасов, Т. И. Митайшили, Реакции, способы. органич. соед., 7, 286, 1970.
8. Л. А. Беридзе, Диссертация, 1970.
9. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. Г. Данилов, Л. А. Беридзе, С. Н. Салазкин, Высокомолек. соед., Б12, 129, 1970.
10. Г. Л. Слонимский, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, А. А. Аскадский, А. И. Мжельский, Н. А. Чурочкина, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., А11, 2725, 1969.
11. С. Н. Салазкин, Диссертация, 1965.
12. В. А. Панкратов, Диссертация, 1965.
13. R. Pummegeg, *Ber.*, 42, 1802, 1909.
14. R. D. Dunlop, J. H. Gardner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1665, 1933.

## AROMATIC POLYETHERS OF THE «CARDIC» (LOOP) TYPE

S. V. Vinogradova, V. V. Korshak, S. N. Salazkin, A. A. Kul'kov

### Summary

Aromatic polyethers containing various loop groups along the chain, such as phthalide, phthalimidine, fluorene and anthrone groups, have been prepared. It is shown that the presence of loop groups in polymer chain increases significantly the softening point of aromatic polyethers.