

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 9

1972

УДК 541.64:542.954

ПОЛИАРИЛАТЫ И СМЕШАННЫЕ ПОЛИАРИЛАТЫ СО СПИРОАЦЕТАЛЬНЫМИ КОЛЬЦАМИ

*A. K. Микитаев, B. B. Коршак, N. I. Куценко,
A. I. Семенова, M. X. Ахмедова*

Предыдущие сообщения [1, 2] о поликарбонатах, синтезированных межфазной поликонденсацией, предопределили дальнейшие исследования возможности получения и некоторых свойств полимеров на основе 3,9-ди-(4-оксифенилэтил)спиробиметадиоксана. Следовало ожидать, что замена остатков угольной кислоты в полизфире на остатки фталевых кислот приведет к существенному повышению термических характеристик полимера за счет изменения термодинамических факторов. В частности, увеличение жесткости цепи должно привести к уменьшению значения энтропии плавления. И вместе с тем определенный интерес представляло исследование реакционной способности диоксисоединений, содержащих между ароматическими ядрами спироацетальные кольца, которые должны влиять на свойства полимеров.

Интерес к полиарилатам на основе 3,9-ди-(4-оксифенилэтил)спиробиметадиоксана вызван еще и тем, что основная часть приведенных в литературе данных относится к полиарилатам на основе таких дифенолов, ароматические ядра которых разъединены одним атомом углерода или другими группами небольших размеров [3—5].

В данной работе были исследованы закономерности межфазной поликонденсации 3,9-ди-(4-оксифенилэтил)спиробиметадиоксана (спирола А) с дихлорангидридами терефталевой и изофталевой кислот, а также закономерности совместной поликонденсации спирола А и других дифенолов с указанными дихлорангидридами.

Нами синтезированы гомополиарилаты на основе спирола А и дихлорангидридов терефталевой (ДХТК) и изофталевой (ДХИК) кислот, а также смешанные полиарилаты на основе ДХИК и смесей спирола А с резорцином, 2,2-ди-(4-оксидифенил)пропаном (ДОФП), ди-(4-оксифенил)сульфоном (ДОФС) и ди-(4-оксифенил)фталидом (ФФТ).

Экспериментальная часть

Получение, очистка и константы исходных диоксисоединений приведены в работе [6]. Дихлорангидриды терефталевой и изофталевой кислот подготовлены известными способами. Синтез гомо- и смешанных полиарилатов осуществлен поликонденсацией на поверхности раздела фаз в обычной полимеризационной пробирке с мешалкой и боковым отводом. Реакцию проводили в течение 1 часа при 20° и скорости вращения мешалки 4000 об/мин. Раствор дихлорангидрида в органическом растворителе в один прием приливали к водно-щелочному раствору дифенола. Избыточную щелочность нейтрализовали разбавленным раствором HCl. Отгонку растворителя проводили с водяным паром. Полимер промывали водой до нейтральной реакции, затем этиловым спиртом в несколько приемов. Отмытый полимер сушили в вакууме при 60°. Удельную вязкость полиарилатов определяли при 20° в смеси фенол + CCl₄ (1 : 3). Во всех опытах соотношение объемов водной и органической фаз было постоянным и составляло 1 : 1. Количество щелочи составляло 150 мол.% по отношению к количеству дифенола. Дихлорангидрид терефталевой кислоты брали в количестве 105, а изофталевой — 110 мол.%.

Обсуждение результатов

Исследование влияния природы органической фазы на удельную вязкость и выход полиарилатов на основе спирола А и дихлорангидридов фталевых кислот показало, что лучшие результаты получаются при применении в качестве органической фазы *n*-ксилола.

Представленные в табл. 1 значения удельной вязкости определены для 0,5%-ных растворов; при этом в указанной серии опытов все полимеры получены при оптимальной концентрации 0,2 моль/л (рис. 1). Влияние природы органической фазы на молекулярный вес передается, в основном, через такие факторы, как поверхностное натяжение на границе с водно-щелочным раствором, растворимость полимера и дихлорангидрида кислоты в применяемом растворителе. В табл. 1 растворители представлены по мере возрастания их пограничного натяжения с водой. Можно заметить, что для обоих дихлорангидридов максимальное значение вязкости, выхода и температуры плавления получены при применении *n*-ксилола. В конечном итоге механизм действия поверхностного натяжения сводится к уменьшению скорости гидролиза дихлорангидрида кислоты путем регулирования скорости диффузии дихлорангидрида в зону реакции. Вместе с тем важную роль для гидролиза дихлорангидрида кислоты играет растворимость полимера. Только этим можно объяснить отсутствие однозначной корреляции между поверхностным натяжением и удельной вязкостью полимера. Так, при получении полиарилата на основе спирола А и ДХИК, удельная вязкость растет с увеличением пограничного поверхностного натяжения органической фазы, тогда как при получении полиарилата на основе спирола А и ДХТК такая закономерность частично нарушена. В дальнейшем в качестве органической фазы использован *n*-ксилол.

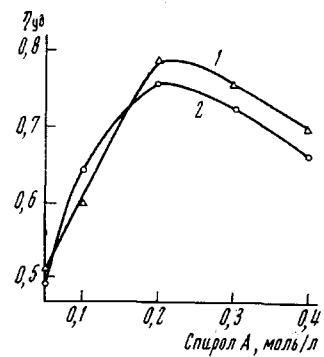


Рис. 1. Зависимость удельной вязкости (η_{ud}) полиарилатов на основе спирола А от концентрации дифенола в водной фазе

Здесь и на рис. 2: 1 — полиарилаты терефталевой, 2 — изофталевой кислот

Все здесь и на рис. 2: 1 — полиарилаты терефталевой, 2 — изофталевой кислот

Таблица 1

Зависимость удельной вязкости, выхода и температуры плавления полиарилатов на основе спирола А от природы органической фазы

Органическая фаза	ДХТК			ДХИК		
	η_{ud}	выход, %	Т. пл., °С	η_{ud}	выход, %	Т. пл., °С
Гексан	0,37	47	249—253	0,21	34	220—224
Хлороформ	0,44	82	265—270	0,30	76	226—229
<i>n</i> -Ксилол	0,31	76	236—240	0,39	71	230—230
	0,82	87	286—290	0,49	80	237—242

Исследование зависимости удельной вязкости полиарилатов от концентрации спирола А в водно-щелочной фазе показало, что концентрация, равная 0,2 моль/л, является оптимальной в обоих случаях (рис. 1). На рис. 2, а показано, что оптимальную концентрацию при получении полиарилатов на основе спирола А межфазной поликонденсацией можно установить и по величине температуры плавления полимера.

В качестве акцептора соляной кислоты были проверены NaOH, KOH, LiOH, Na_2CO_3 , $N(C_2H_5)_3$. Из табл. 2 четко видно, что лучшие результаты достигаются при применении NaOH.

Максимальное значение вязкости, достигаемое при применении NaOH в качестве акцептора HCl , есть свидетельство тому, что наряду с силой основания существенное значение имеет такой фактор, как гидратация катиона. Применение добавок различных количеств NaCl к водно-щелочной фазе приводит к изменению вязкости и выхода полиарилатов на основе спирола А. При этом добавление 1 моля NaCl по отношению к дифенолу

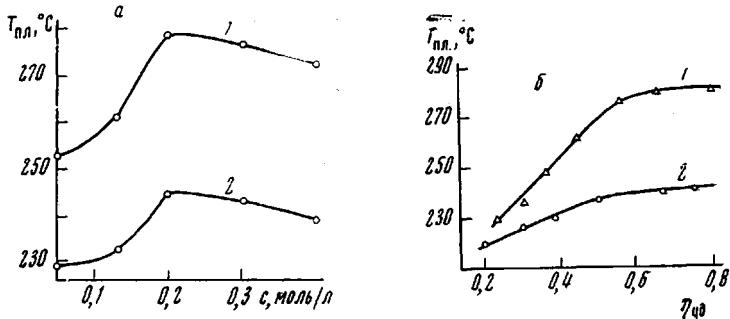


Рис. 2. Зависимость температуры плавления полиарилатов на основе спирола А от концентрации дифенола в водной фазе (а) и удельной вязкости полимеров (б)

приводит к небольшому повышению удельной вязкости полиарилатов, тогда как добавление 3 молей NaCl заметно понижает удельную вязкость синтезированных полиарилатов.

Влияние добавок NaCl к водной фазе на процесс межфазной поликонденсации передается, по-видимому, через изменение пограничного поверхностного натяжения, а также через изменение ионной силы раствора. Так, повышение концентрации сильного электролита (NaCl) в растворе должно приводить к уменьшению активной концентрации феноксидных ионов.

Наряду с гомополиарилатами на основе спирола А и ДХТК, спирола А и ДХИК нами синтезирован ряд смешанных полиарилатов с применением спирола А, ДХИК и дифенолов различного химического строения. Сме-

Таблица 2
Зависимость удельной вязкости и выхода полиарилатов от типа акцептора или добавки

Акцептор или добавка	ДХТК		ДХИК	
	η уд	выход, %	η уд	выход, %
NaOH	0,77	82	0,74	81
KOH	0,59	82	0,63	86
LiOH	0,44	82	0,40	80
Na_2CO_3	0,31	76	0,29	71
$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	0,34	57	0,25	56
$\text{NaOH} + 1$ моль NaCl	0,86	89	0,75	88
$\text{NaOH} + 3$ моля NaCl	0,71	85	0,71	80

шанные полиарилаты синтезированы при суммарной концентрации дифенолов 0,2 моль/л водной фазы; ДХИК брали в количестве 110 мол. % по отношению к смеси дифенолов, органической фазой служил *n*-ксилол. Образование смешанных полиарилатов доказано турбидиметрическим титрованием. В табл. 3 приводится зависимость удельной вязкости и выхода смешанных полиарилатов от состава исходной смеси дифенолов.

Из табл. 3 видно, что удельная вязкость смешанных полиарилатов на основе спирола А, ДХИК и дифенолов различного химического строения понижается с увеличением содержания резорцина ДОФП, ДФФ или ДОФС в исходной смеси дифенолов. При этом особенно резко понижаются удельные вязкости при применении в качестве второго дифенола ДФФ или

ДОФС. Понижение удельной вязкости у смешанных полиарилатов на основе спирола А и ДОФС связано с пониженной реакционной способностью ДОФС (вернее его феноксидного иона) в реакции межфазной поликонденсации, тогда как понижение удельной вязкости с увеличением содержания ДФФ в исходной смеси дифенолов связано, как отмечено в [7], с частичным переходом фенолфталеина в щелочной среде в форму одноатомного

Таблица 3
Удельная вязкость и выход смешанных полиарилатов
на основе спирола А и ДХИК

Мольное соотношение спирол А : дифенол	$\eta_{\text{уд}}$	Выход, %	Мольное соотношение спирол А : дифенол	$\eta_{\text{уд}}$	Выход, %
Спирол А + резорцин					
0 : 1	0,15	80	0 : 1	0,13	83
1 : 5	0,29	79	1 : 5	0,15	84
1 : 3	0,41	88	1 : 3	0,18	84
1 : 1	0,52	87	1 : 1	0,22	83
3 : 1	0,67	89	3 : 1	0,38	86
5 : 1	0,75	90	5 : 1	0,36	87
1 : 0	0,76	89			
Спирол А + ДФФ					
0 : 1	0,32	84	0 : 1	0,12	75
1 : 5	0,40	84	1 : 5	0,13	70
1 : 3	0,43	82	1 : 3	0,18	78
1 : 1	0,46	85	1 : 1	0,27	81
3 : 1	0,56	86	3 : 1	0,43	85
5 : 1	0,62	87	5 : 1	0,63	89
Спирол А + ДОФП					
0 : 1	0,32	84	0 : 1	0,12	75
1 : 5	0,40	84	1 : 5	0,13	70
1 : 3	0,43	82	1 : 3	0,18	78
1 : 1	0,46	85	1 : 1	0,27	81
3 : 1	0,56	86	3 : 1	0,43	85
5 : 1	0,62	87	5 : 1	0,63	89
Спирол А + ДОФС					
0 : 1	0,32	84	0 : 1	0,12	75
1 : 5	0,40	84	1 : 5	0,13	70
1 : 3	0,43	82	1 : 3	0,18	78
1 : 1	0,46	85	1 : 1	0,27	81
3 : 1	0,56	86	3 : 1	0,43	85
5 : 1	0,62	87	5 : 1	0,63	89

фенола. Значительно меньшее понижение удельной вязкости смешанных полиарилатов при повышении содержания ДОФП в исходной смеси дифенолов обусловлено близостью реакционной способности ДОФП и спирола А. Так, исходя из химического строения спирола А и ДОФП, а также по данным потенциометрического титрования, полученным нами, можно сказать, что ДОФП и спирол А обладают близкой кислотностью вследствие затухания индукционного эффекта, создаваемого атомами кислорода диоксановых колец. Вместе с тем наблюдаемое понижение удельной вязкости с увеличением содержания ДОФП в исходной смеси дифенолов связано, по-видимому, не с уменьшением степени поликонденсации, а с уменьшением молекулярного веса гипотетического элементарного звена сополимера с увеличением доли ДОФП.

Полиарилаты со спироацетальными кольцами в цепи отличаются лучшей растворимостью по сравнению с известными полиарилатами на основе различных бисфенолов (табл. 4).

Таблица 4
Отношение к растворителям полиарилатов со спироацетальными кольцами

Растворитель	Полиарилат на основе		Растворитель	Полиарилат на основе	
	ДХТК	ДХИК		ДХТК	ДХИК
Хлороформ	р	р	CCl ₄	и. р	и. р
CCl ₄ + фенол (3 : 1)	р	р	Дихлорэтан	и. р	и. р
Диметилформамид	р. и	р. и	Толуол	и. р	и. р
<i>n</i> -Ксиол	и	и	Гексан	и. р	и. р

Примечание. р — растворим, р. и — растворим при нагревании, и — набирает, и. р — нерастворим.

Температуры плавления полиарилатов со спироацетальными кольцами зависят от строения дихлорангидрида и удельной вязкости полимера (рис. 2, б). При достижении удельной вязкости порядка 0,5—0,6 температуры плавления полиарилатов со спироацетальными кольцами изменяются незначительно при последующем повышении вязкости.

Следует полагать, что структура полимера, достигаемая при указанном выше значении вязкости, не изменяется существенно с ростом молекулярного веса.

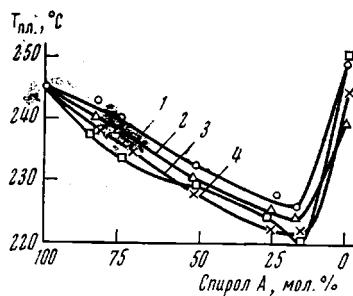


Рис. 3. Зависимость температуры плавления смешанных полиарилатов со спироацетальными кольцами от состава исходной смеси дифенолов. Смешанные полиарилаты получены на основе спирола А и ДОФП (1), ДФФ (2), резорцина (3) и ДОФС (4)

Максимальное значение температуры плавления полиарилата на основе спирола А и ДХИК на $\sim 40^\circ$ ниже температуры плавления полиарилата на основе спирола А и ДХТК, что обусловлено, вероятно, более высокой плотностью упаковки полиарилатов на основе терефталевой кислоты. Температуры плавления синтезированных смешанных полиарилатов со спироацетальными кольцами определены в капилляре и характеризуются кривой, проходящей через минимум (рис. 3), соответствующий ~ 17 мол. % содержания спирола А в исходной смеси дифенолов. Резкое смещение минимума на кривых т. пл.—состав в сторону повышенного содержания второго компонента, в отличие от ранее наблюдавшихся [7—9], обусловлено, по-видимому, значительной длиной элементарного звена, образованного спиролом А.

Выводы

1. Поликонденсацией на границе раздела фаз синтезированы гомо- и смешанные полиарилаты на основе 3,9-ди-(4-оксифенилэтил)спиробиметадиоксана (спирола А); исследовано влияние концентрации реагентов, растворителя, типа акцептора на удельную вязкость и выход полиарилатов.

2. Удельная вязкость смешанных полиарилатов со спироацетальными кольцами в цепи возрастает с увеличением доли спирола А в исходной смеси дифенолов; исследование зависимости температуры плавления смешанных полиарилатов от состава показало, что последние описываются кривой с минимумом.

Кабардино-Балкарский
государственный университет
Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
12 I 1971

ЛИТЕРАТУРА

- Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, А. К. Микитаев и др., Авт. свид. 223319, 1968; Бюлл. изобретений, 1968, № 24.
- О. В. Смирнова, А. К. Микитаев, Т. С. Фещенко, Н. И. Кузенко, А. И. Семенова, Л. Д. Перцов, Г. С. Колесников, Высокомолек. соед., Б12, 445, 1970.
- В. В. Коршак, Прогресс полимерной химии, изд-во «Наука», 1965.
- А. А. Аскадский, Физико-химия полиарилатов, изд-во «Химия», 1968.
- В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Полиарилаты, изд-во «Наука», 1964.
- А. К. Микитаев, Диссертация, 1968.

7. О. В. Смирнова, А. К. Микитаев, Г. С. Колесников, Высокомолек. соед., А10, 102, 1968.
 8. Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, А. К. Микитаев, Высокомолек. соед., А9, 684, 1967.
 9. О. В. Смирнова, А. К. Микитаев, Г. С. Колесников, Т. Г. Кричевская, Высокомолек. соед., А10, 96, 1968.
-

POLYARYLATES AND MIXED POLYARYLATES WITH SPIROACETAL RINGS

*A. K. Mikitaev, V. V. Korshak, N. I. Kutsenko,
A. I. Semenova, M. Kh. Akhmedova*

S u m m a r y

A number of homo- and mixed polyarylates based on 3,9-di-(4-hydroxyphenyl-ethyl)spirobimetadioxane have been synthesized by interface polycondensation. The effect of various factors on the polycondensation process has been studied, as well as the influence of the composition of starting diphenols on the specific viscosity, yield and temperature characteristics of mixed polyarylates.
