

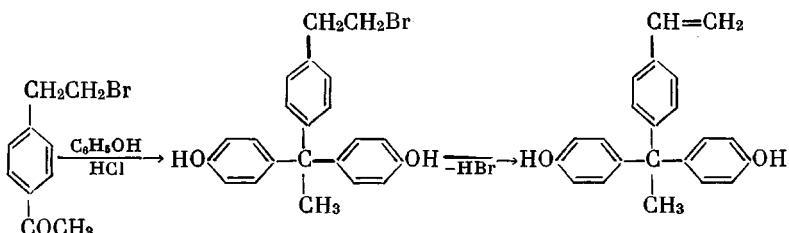
**СИНТЕЗ ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ
1,1-ДИ-(*n*-ОКСИФЕНИЛ)-1-(*n*-ВИНИЛФЕНИЛ)ЭТАНА**

**Г. М. Погосян, Г. А. Жамкочян, Э. С. Аванесян,
С. Г. Мацоян**

Известно, что полиэфиры на основе бисфенолов (полиакрилаты) с фенильными заместителями у центрального углеродного атома представляют собой аморфные полимеры, хорошо растворимые во многих органических растворителях, обладающие сравнительно высокими температурами размягчения и другими ценными свойствами [1—3]. С целью получения ненасыщенных полиарилатов представлял интерес синтез двухатомных фенолов с винилфенольной группировкой в качестве заместителя у центрального углеродного атома. На основе таких винилсодержащих бисфенолов можно получить поликонденсационные полимеры (полиарилаты, поликарбонаты, эпоксидные смолы и др.), которые могут отверждаться как путем гомополимеризации, так и сополимеризации за счет винильной группы.

В настоящей работе описан синтез 1,1-ди-(*n*-оксифенил)-1-(*n*-винилфенил)этана (ДОФВЭ) и изучена межфазная поликонденсация его с хлорангидридом терефталевой кислоты (ХТК).

Синтез ДОФВЭ осуществляли по схеме



Конденсация 4-β-брометилацетофенона с фенолом в присутствии сухого хлористого водорода при 40—50° в мольном соотношении 1 : 4 (соответственно) приводит к образованию 1,1-ди-(*n*-оксифенил)-1-(*n*-β-брометилфенил)этана (ДОФВЭ) с выходом до 45%. Дегидробромирование последнего осуществляли с помощью водной щелочи, при этом выход ДОФВЭ достигал 90%.

Для сравнения свойств полиарилатов в качестве потенциально ненасыщенного бисфенольного компонента был использован также промежуточный продукт синтеза ДОФВЭ. Межфазную поликонденсацию проводили контактом раствора ХТК в CCl_4 с водным раствором фенолятов указанных бисфенолов при энергичном и постоянном перемешивании.

В табл. 1 и 2 приведены результаты межфазной поликонденсации в зависимости от концентрации исходных веществ в каждой фазе, а также от температуры процесса при эквимольном соотношении компонентов (1 : 1). Как и следовало ожидать, уменьшение концентрации исходных компонентов в соответствующих фазах приводит к снижению выходов и молекулярных весов (по приведенной вязкости η_{sp}) полученных полиарилатов; при этом из ДОФВЭ во всех случаях получается растворимый в хлороформе, метиленхлориде и *m*-крезоле полиарилат с $\eta_{sp} = 0,35 - 0,38$, тогда как его дегидробромированный продукт дает полностью растворимый в хлороформе полимер лишь при концентрации $[M] = 0,025 \text{ моль/л}$ с значением $\eta_{sp} = 0,14$. При концентрации ДОФВЭ $0,1 - 0,03 \text{ моль/л}$ межфазная поликонденсация приводит к образованию главным образом нерастворимых трехмерных полиарилатов, что связано с наличием в полимерной цепи винильных групп, которые, по-видимому, после определенной концентрации (выше $0,03 \text{ моль/л}$) способствуют разветвлению и поперечному спиванию линейных макромолекул.

Таблица 1

Влияние концентрации исходных компонентов [M] на выход и приведенную вязкость полиарилатов при 20°

[M] *, моль/л	Выход полиарилата (%) на основе			$\eta_{\text{пр}}$ (в хлороформе) полиарилатов на основе	
	ДОФБЭ	ДОФВЭ		ДОФБЭ	ДОФВЭ
		растворимый	нерасторови- ный		
0,100	86,3	—	95,2	0,38	—
0,066	84,8	—	—	0,38	—
0,050	79,7	—	88,0	0,37	—
0,040	75,0	—	—	0,37	—
0,033	73,6	20,0	59,5	0,36	0,31
0,025	72,2	95,2	—	0,35	0,14

* Концентрация ДОФВЭ или ДОФБЭ в водной фазе (в виде фенолята) или концентрация ХТК в CCl_4 .

Таблица 2

Влияние температуры реакции на выход и приведенную вязкость полиарилатов при различных концентрациях ДОФБЭ и ХТК

T, °C	Концентрации реагентов в органической и водной фазах, моль/л					
	0,1		0,05		0,033	
	выход, %	$\eta_{\text{пр}},$ dl/g	выход, %	$\eta_{\text{пр}},$ dl/g	выход, %	$\eta_{\text{пр}},$ dl/g
20	86,3	0,33	79,7	0,37	73,6	0,36
30	81,6	0,29	74,2	0,30	70,2	0,24
40	77,0 (49,1)	0,40	72,2 (74,9)	0,47	64,9	0,15
50	—	—	—	—	62,2 (77,5)	0,33

Приложение. Цифры в скобках — растворимая в хлороформе часть полимера (%).

Таблица 3

Смешанные полиарилаты на основе ДОФБЭ, ДОФВЭ и ХТК
(Концентрация исходных компонентов 0,05 моль/л, температура реакции 20°)

Мольное соотношение ХТК : ДОФБЭ : ДОФВЭ	Выход поли- арилата, %	Растворимая в хлороформе фракция по- лиарилата, %	$\eta_{\text{пр}}$ растворимых образцов в хлорофор- ме, dl/g	Потеря веса при 300° в течение 3 час., %
1 : 1 : 0	79,7	100	0,3726	18,0
1 : 0,9 : 0,1	88,6 *	96,5	0,4246	17,93
1 : 0,8 : 0,2	86,2 *	81,3	0,3600	—
1 : 0,7 : 0,3	84,6	71,9	0,3675	15,98
1 : 0,6 : 0,4	85,2	49,3	—	14,41
1 : 0,5 : 0,5	89,3	—	—	13,6
1 : 0,4 : 0,6	88,1	—	—	11,7
1 : 0,2 : 0,8	89,2	0	—	10,88
1 : 0 : 1	88,0	0	—	9,57

* Полностью растворимы в *m*-крезоле.

Таблица 4

Смешанные полиарилаты на основе диана, ДОФВЭ и ХТК

(Концентрация исходных компонентов 0,1 моль/л,
температура реакции 20°)

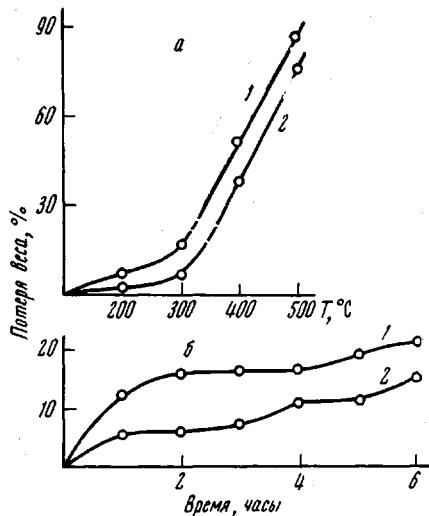
Мольное соотношение ХТК : диан : : ДОФВЭ	Выход полиарилата, %	$\eta_{\text{пр}}$ полиарилата в <i>m</i> -крезоле, дл/г	Потеря веса при 300° в течение 3 час., %	Растворимость полиарилата *	
				в хлоро- форме	в <i>m</i> -кре- золе
1 : 1 : 0	93,3	0,5294	21,5	+	+
1 : 0,95 : 0,05	93,2	0,6400	20,1	—	+
1 : 0,9 : 0,1	93,9	0,7363	19,0	—	+
1 : 0,85 : 0,15	90,4	0,7501	17,8	—	+
1 : 0,8 : 0,2	97,2	0,9411	15,2	—	+

* + — растворим, — — нерастворим.

Как правило, повышение температуры межфазной поликонденсации понижает выход и вязкость полученных полимеров. Полиарилаты, полученные на основе ДОФВЭ во всех изученных условиях (табл. 2), растворимы в *m*-крезоле, однако в зависимости от температуры процесса и концентрации исходных компонентов часть этих же полимеров нерастворима в хлороформе; повышение температуры поликонденсации и концентрации ДОФВЭ и ХТК в соответствующих фазах понижает долю растворимой в хлороформе части этого полиарилата с одновременным повышением ее вязкости. Это, очевидно, обусловлено наличием некоторой доли поперечных связей в этих полиарилатах без образования трехмерной сетчатой структуры; образование разветвленных ветвей протекает за счет β -бромэтильных групп двумя возможными путями: реакцией этих групп непосредственно с фенолятным остатком или путем дегидробромирования с последующей полимеризацией по винильной группе.

Методом межфазной поликонденсации нами были получены также смешанные полиарилаты на основе ДОФВЭ, ДОФВЭ и ХТК, с одной стороны, и 4,4'-диоксидифенил-2,2-пропана (диана), ДОФВЭ и ХТК — с другой (табл. 3 и 4). Изменение мольного соотношения бисфенольных компонентов существенно не влияет на выход и на $\eta_{\text{пр}}$ полученных полиарилатов. Разветвленность полимерной цепи, о которой судили по растворимости в хлороформе, наблюдается сразу же после внесения винильного бисфенольного компонента (ДОФВЭ); по мере увеличения доли последнего из-за увеличения разветвленности растворимость полимеров уменьшается сначала в хлороформе, затем в *m*-крезоле, а потом полностью прекращается вследствие образования трехмерного полимера.

С целью определения термостойкости были сняты термогравиметрические кривые некоторых образцов полиарилатов при нагревании на воздухе в динамических и изотермических условиях (рисунок).



Потеря веса полиарилатами на основе ДОФВЭ и ХТК (1) и ДОФВЭ и ХТК (2) при нагревании на воздухе:
а — скорость нагревания 8 град/мин; б — температура 300°

Как и следовало ожидать, полимеры на основе ДОФБЭ обладают меньшей термостойкостью, чем полимеры, полученные из ДОФВЭ. Из табл. 3 и 4 видно, что термостойкость смешанных полиарилатов возрастает пропорционально количеству винильного компонента (ДОФВЭ) в полимерной цепи. Одним из интересных свойств полученных нами полиарилатов является способность их при нагревании переходить в неплавкое и нерастворимое состояние; в этом отношении они напоминают термореактивные смолы и могут быть использованы для соответствующих целей.

Экспериментальная часть

Синтез ДОФБЭ. В круглодонную колбу с мешалкой, газовводной и газоотводной трубками помещали 40 г (0,17 моля) 4-β-бромэтилацетофенона и 62 г (0,65 моля) фенола. Смесь при перемешивании нагревали при 40—50° и пропускали ток сухого хлористого водорода в течение 10 час. Затем к реакционной смеси добавляли 4—5 капель концентрированной серной кислоты и оставляли при комнатной температуре на 3 суток. Образовавшийся твердый продукт дважды кристаллизовали из бензола. Получено 32 г (выход 45,7%) ДОФБЭ с т. пл. 100—101°.

Найдено, %: C 66,21; H 5,38; Br 20,40. $C_{22}H_{21}BrO_2$. Вычислено, %: C 66,44; H 5,32; Br 20,41.

Синтез ДОФВЭ. В колбу с обратным холодильником помещали 5 г (0,01 моля) ДОФБЭ, 2 г (0,035 моля) едкого кали в 20 мл воды и 0,05 г гидрохинона. Смесь нагревали 1 час при 60—70° и после охлаждения подкисляли разбавлением соляной кислоты. Выпавший белый осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из смеси бензола и петролейного эфира (1:10). Получено 3,5 г (выход 89,7%) ДОФВЭ с т. пл. 81—82°.

Найдено, %: C 83,24; H 6,54. $C_{22}H_{20}O_2$. Вычислено, %: C 83,54; H 6,37.

Межфазная поликонденсация ДОФБЭ и ДОФВЭ с хлорангидридом терефталевой кислоты. В реакционную пробирку с мешалкой и капельной воронкой помещали 0,1 M водно-щелочной раствор двухатомного фенола (ДОФБЭ или ДОФВЭ) и при перемешивании (~1500 об/мин) приливали по каплям 0,1 M раствор хлоргидрида терефталевой кислоты в четыреххлористом углероде в течение 10 мин. Полученный полиарилат отфильтровывали и тщательно промывали последовательно метанолом, теплой водой, метанолом, диэтиловым эфиром и сушили в вакууме при 40° до постоянного веса.

Выходы и условия межфазной поликонденсации, а также некоторые свойства полученных полиарилатов представлены в табл. 1—4.

Выводы

Осуществлен синтез 1,1-ди-(*n*-оксифенил)-1-(*n*-винилфенил)этана и изучена его межфазная поликонденсация с хлорангидридом терефталевой кислоты. Показано, что уменьшение концентрации исходных компонентов в соответствующих фазах приводит к снижению выходов и приведенной вязкости полученных полиарилатов. Полностью растворимый в хлороформе полимер образуется при концентрации реагентов в соответствующих фазах 0,025 мол/л, а при концентрации 0,1—0,03 мол/л образуются главным образом нерастворимые трехмерные полиарилаты. Определена термическая устойчивость некоторых образцов полученных полиарилатов.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступила в редакцию
30 XI 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Conix, Industr. and Engng Chem., **51**, 147, 1959.
2. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, А. Н. Баскаков, Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 141.
3. В. А. Панкратов, Диссертация, 1965.