

УДК 541.64 : 539.2

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ  
И УПОРЯДОЧЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ПОЛИАРИЛАТОВ  
НА ИХ СВОЙСТВА**

***В. В. Коршак, С. Н. Смазкин, Л. А. Беридзе,  
С. В. Виноградова***

На примере многих классов полимеров (полиолефинов, каучуков, полизэфиров, полiamидов и т. п.) изучены процессы формирования физической структуры и показано, что на физические свойства полимеров наряду с их химическим строением оказывает существенное влияние и их физическая структура [1—3].

В литературе имеются данные о физической структуре полиарилатов того или иного химического строения, однако зависимость свойств этих полимеров от степени упорядоченности структуры, а также возможность изменения и регулирования физической структуры полиарилатов практически не изучены (за исключением поликарбонатов [3]). Есть все основания полагать, что свойства этого класса полимеров находятся в зависимости от их физической структуры и, следовательно, их можно изменять в широком диапазоне путем изменения степени упорядоченности структуры полиарилата (без изменения химического строения элементарного звена). Одновременно, становится очевидной необходимость сопоставления полиарилатов сравнимой степени упорядоченности при изучении влияния на их свойства химического строения элементарного звена.

Мы поставили своей целью исследовать зависимость свойств полиарилатов от степени упорядоченности их структуры. В связи с этим представлялось необходимым изучение влияния строения бокового заместителя на склонность к кристаллизации полиарилатов и методов регулирования степени упорядоченности структуры этих полимеров. В качестве объектов исследования были выбраны полиарилаты на основе ряда дифенолов: 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана (I), 4-ди-(4-оксифенил)дифенилметана (II), 1,1-ди-(4-оксифенил)циклогексана (III), 3,3-ди-(4-оксифенил)фталида (IV); 9,9-ди-(4-оксифенил)флуорена (V), 9,9-ди-(4-оксифенил)антрона-10 (VI) и 1,1-ди-(4-оксифенил)аценафтенона-2 (VII).

Об изменении структуры полиарилатов судили по данным рентгеноструктурного анализа (дебаеграммам), а также по изменению температур размягчения\* и растворимости образцов.

Для выяснения влияния строения бокового заместителя на склонность к кристаллизации полиарилатов нами был осуществлен синтез ряда полиарилатов на основе перечисленных выше дифенолов в одинаковых условиях (высокотемпературной поликонденсацией в  $\alpha$ -хлорнафталине или солове при  $220^\circ$ ).

\* Температуры размягчения определены из термомеханических кривых, снятых при нагрузке на образец (полимеры взяты в виде порошка)  $0,8 \text{ кГ/см}^2$  и скорости подъема температуры  $70\text{--}80 \text{ град/час}$ . За температуру начала размягчения принята температура, соответствующая точке пересечения касательных к ветвям термомеханической кривой в области начала размягчения.

Таблица I  
Свойства полиарилатов диана

Хлорангидрид дикарбоновой кислоты	$\eta_{sp}^{25}$ 0,5%-ного раствора полимера в смеси Ф—TXЭ *, дЛ/г	Предыстория образца	Структура полимера по данным рентгеноструктурного анализа	Т. разм-мягч., °C	Растворители, в которых полимер дает 5%-ный раствор **
Изофталевой	0,8	После синтеза ***	Кристаллическая	270	—
»	—	Переосаждение кристаллического из Ф—TXЭ	Аморфная	205	TXЭ
»	—	Переосаждение из TXЭ	»	200	TXЭ, ХЛ
»	—	Переосаждение из ХЛ	»	180	» »
»	—	Обработка аморфного ХЛ	Кристаллическая	275	—
»	—	Пленка из ХЛ	»	—	TXЭ
»	—	Пленка из TXЭ	Аморфная	—	TXЭ, ХЛ
Терефталевой	0,82	После синтеза	Кристаллическая	340	—
»	—	Переосаждение из Ф—TXЭ	Малоупорядоченная	—	TXЭ
»	—	Переосаждение из TXЭ	Аморфная	215	TXЭ, ХЛ
»	—	Обработка аморфного образца ХЛ	Кристаллическая	340	—
4,4'-Дифенилдикарбоновой	0,9	После синтеза	»	395	TXЭ
»	—	Переосаждение из Ф—TXЭ	Аморфная	230	TXЭ, ХЛ
»	—	Пленка из Ф—TXЭ	»	—	» »
4,4'-Дифенилоксидидикарбоновой	1,71	После синтеза	»	230	» »
4',4''-Дифенилфталидидикарбоновой	0,93	То же	»	315	» »

\* Приведенная вязкость полимеров после обработки не меняется, Ф—TXЭ — смесь фенол — тетрахлорэтан (1 : 3 по весу), TXЭ — симм-тетрахлорэтан, ХЛ — хлороформ.

\*\* Все полимеры табл. I образуют кроме того 5%-ные растворы в смеси фенол — тетрахлорэтан.

\*\*\* Все полиарилаты получены высокотемпературной поликонденсацией.

Полученные таким путем полиарилаты 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана (диана) с изофталевой, терефталевой и 4,4'-дифенилдикарбоновой кислотами обладают кристаллической структурой \*. Соответствующие полиарилаты ди-(4-оксифенил)дифенилметана характеризуются аморфной структурой \*\*, т. е. увеличение размера заместителей при мостиковом углеродном атоме в остатках бисфенола приводит к понижению упорядоченности (табл. 1 и 2).

Способностью к кристаллизации характеризуются простейшие представители полиарилатов с карбовыми группировками (группировки, в ко-

\* Так как полиарилаты не всегда удается получить в высококристаллической или полностью аморфной форме, употребляя термин «кристаллический полимер», мы будем иметь в виду лишь большую степень кристалличности полимера по отношению к сопоставляемому и, не входя в вопросы терминологии, употреблять указанный термин с этой оговоркой.

\*\* Рассмотрение некоторых свойств этих полиарилатов (см. ниже) свидетельствует о том, что в ряде случаев эти полимеры обладают определенной упорядоченностью.

Таблица 2

**Свойства полиарилатов с различными боковыми заместителями**  
**(Полимеры получены высокотемпературной поликонденсацией при 220°)**

Исходные соединения		$\eta_{\text{пр}}^{25}$ 0,5%-ного раствора полимера в смеси Ф—TXЭ, дл/г	Предыстория образца	Структура полимера по данным рентгеноструктурного анализа	Т. размягч., °C	Растворители, в которых растворимы полимеры *
двухатомный фенол	хлорангидрид дикарбоновой кислоты					
II	Изофталевой	0,75	После синтеза	Аморфная	235	Метиленхлорид, дихлорэтан, ХЛ, TXЭ, нитробензол, диоксан, тетрагидрофуран, циклогексанон, трикрезол, бензол
	Терефталевой	1,25	Переосажден из смеси Ф—TXЭ**	»	285	При нагревании TXЭ и трикрезол
	»	1,25	Переосажден из TXЭ	»	280	TXЭ
	4,4'-Дифенилдикарбоновой	1,08	После синтеза	»	—	
III	Изофталевой	0,48	То же	Слабоупорядоченная	280	Трикрезол, TXЭ
	»	0,48	Переосажден из TXЭ	Аморфная	240	Трикрезол, TXЭ, частично ХЛ
	Терефталевой	Нерастворим	После синтеза	Кристаллическая	390	—
	»	0,4	То же ***	»	—	TXЭ, при нагревании нитробензол
	4,4'-Дифенилдикарбоновой	0,6	»	»	—	TXЭ, при нагревании циклогексанон, трикрезол, нитробензол
	»	0,6	Переосажден из TXЭ	Аморфная	270	Метиленхлорид, дихлорэтан, ХЛ, TXЭ, тетрагидрофуран; при нагревании нитробензол, диоксан, циклогексанон
V	Изофталевой	1,12	После синтеза	Аморфная	295	Метиленхлорид, дихлорэтан, ХЛ, TXЭ, нитробензол, диоксан, тетрагидрофуран, циклогексанон, трикрезол
	Терефталевой	1,47	Переосажден из TXЭ	»	340	Метиленхлорид, дихлорэтан, ХЛ, TXЭ, трикрезол
	»	1,47	Обработан ХЛ	Упорядоченная	375	TXЭ, трикрезол

\* Кроме указанных в данной таблее растворителей все полимеры растворимы в смеси TXЭ—Ф (кроме нерастворимой фракции полиарилата на основе III и дихлорангидрида терефталевой кислоты). Обозначения растворителей те же, что и в табл. 1.

\*\* Полимер после синтеза растворяется в тетрахлорэтане, трикрезоле, смеси фенол—тетрахлорэтан при 100° (~0,5 часа). Аналогичную растворимость имеет полиарилат, полученный низкотемпературной поликонденсацией в дихлорэтане ( $\eta_{\text{пр}}^{25}$  0,64 дл/г в крезоле). Полиарилат, полученный низкотемпературной поликонденсацией в ацетоне, растворим в тетрахлорэтане, трикрезоле, смеси фенол—тетрахлорэтан при 20° за 2 часа ( $\eta_{\text{пр}}^{25}$  1,40 дл/г в смеси фенол—тетрахлорэтан).

\*\*\* Полимер синтезирован низкотемпературной поликонденсацией в ацетоне.

Таблица 3

## Полиарилаты фенолантрона и терефталевой кислоты, полученные в разных условиях

Полимер, №	Вид поликонденсации	Продолжительность, часы	Реакционная среда	Концентрация мономеров в реакционной среде, моль/л 25 0,5%-ного раствора полимера в смеси фенол — тетрахлорэтан, $\Delta_{1,2}$	T. размягч., °C	Органические растворители, растворяющие полимер *	Структура образца по данным рентгеноструктурного анализа
1	Высокотемпературная при 220° 240°	11—12	α-Хлорнафталин	0,6	0,90	Не размягчается	Кристаллическая
2		8	То же	0,6	1,74	380	Частично кристаллическая
3	250°	5	»	0,6	2,20	365	То же, но лучше, чем при 240°
4	330°	1	Совол	0,6	0,68	335	Полностью во всех перечисленных выше
5	Низкотемпературная при 50°	1,5	Дихлорэтан	0,2	1,58	345	Аморфная
6	Межфазная	0,75	»		0,74	305	Частично упорядоченная

\* Кроме указанных все полимеры растворимы в смеси фенол — тетрахлорэтан.

торых один из атомов цикла входит также в состав основной цепи) — полиарилаты 1,1-ди-(4-оксифенил) циклогексана с терефталевой и 4,4'-дифенилдикарбоновой кислотами. Полиарилат этого бисфенола с изофталевой кислотой обладает частично упорядоченной структурой (табл. 2).

Полиарилаты с кардловыми группировками более сложного строения, в частности полиарилаты бисфенолов IV, V и VII, после синтеза имеют аморфную структуру. Однако полиарилат 9,9-ди-(4-оксифенил)антрона-10(фенолантрона) с терефталевой кислотой в вышеуказанных условиях синтеза получается с кристаллической структурой (табл. 3). Тенденция к кристаллизации, но менее ярко выраженная, обнаружена и для полиарилата фенолфлуорена и терефталевой кислоты (см. ниже). Полиарилаты же фенолфталеина (IV) и фенолаценафтенона (VII) ни при синтезе, ни при последующей обработке склонности к кристаллизации не обнаруживают и обладают аморфной структурой. Это позволяет считать, что склонность к кристаллизации появляется при большей симметрии формы бокового цикла (V и VI более симметричны по сравнению с IV, VII), несмотря на большой объем рассматриваемых кардловых группировок, и облегчается наличием в нем полярной группы (антроновая структура VI). Несспособность к упорядочению полиарилатов фенолфталеина и фенолаценафтенона, вероятно, обусловлена атактичностью получаемых макромолекул, поскольку их кардловые группировки вследствие несимметричной формы и статистического характера реакции поликонденсации могут иметь различное расположение по отношению к макромолекуле.

Нами изучена зависимость степени упорядоченности структуры полиарилатов как от методов и условий их синтеза (в основном на примере полиарилата фенолантрона и терефталевой кислоты [4]), так и от соответ-

ствующей обработки готового полимера. Некоторые из этих результатов приведены в табл. 1—3 и на рисунках.

Применяя разные методы поликонденсации (высокотемпературную и низкотемпературную в растворе, межфазную поликонденсацию) или изменения условия высокотемпературной поликонденсации (температуру реакции, скорость нагревания и охлаждения реакционной массы, концентрацию исходных веществ в растворителе), нам удалось получить полиарилат фенолантрона и терефталевой кислоты, судя по данным рентгеноструктурного анализа, как в кристаллической, так и в аморфной форме, а также в виде смеси обеих форм [4] (табл. 3). Структуру полиарилата оценивали также по температуре размягчения образца (рис. 1) и его растворимости в органических растворителях. По мере увеличения степени упорядоченности структуры температура размягчения повышается (аморфный полиарилат размягчается при 330°, а кристаллический не размягчается до разложения) и ухудшается растворимость. Аморфный полиарилат растворяется в метиленхлориде, дихлорэтане, сим-тетрахлорэтане, в смеси фенол — тетрахлорэтан (3:1), диоксане, тетрагидрофуране, циклогексаноне, трикрезоле, диметилформамиде. По мере увеличения степени упорядоченности структуры данного полиарилата сужается круг растворителей, растворяющих его, и полимер с большей степенью упорядоченности (кристаллический) растворяется только в смеси фенол — тетрахлорэтан.

С наиболее кристаллической структурой полиарилат фенолантрона и терефталевой кислоты получается при проведении высокотемпературной поликонденсации при 220° в соволе,  $\alpha$ -хлорнафталине, 1,2,4-трихлорбензole и нитробензоле, а с аморфной структурой в соволе при 330° (при быстром нагревании и последующем быстром охлаждении реакционной массы) или низкотемпературной поликонденсацией в дихлорэтане.

Полученные данные свидетельствуют о том, что при высокотемпературной поликонденсации наибольшее влияние на физическую структуру полиарилата фенолантрона и терефталевой кислоты оказывает температура начальной стадии реакции.

Так, например, если начальный режим высокотемпературной поликонденсации выбран таким образом, что образуется кристаллический полиарилат, то последующее повышение температуры реакции (т. е. дальнейшее протекание реакции осуществляют в условиях, которые, если их применять на начальной стадии реакции, обеспечивают получение аморфного полиарилата) не приводит к получению аморфного полимера (полимер так и остается в виде порошка, сuspendedированного в растворителе). По-видимому, высокая температура стеклования полиарилата фенолантрона и терефталевой кислоты затрудняет аморфизацию кристаллического образца и его растворение.

Результаты, полученные для полиарилатов с более низкой температурой стеклования, подтверждают это. Например, при синтезе полиарилата диана и изофталевой кислоты в соволе при 220° полимер находится в растворе (концентрация 1 моль/л), выпадает лишь при охлаждении реакционной массы до 170° и растворяется при последующем нагревании до температуры реакции.

В процессе синтеза полиарилата диана и терефталевой кислоты (имеющего температуру стеклования более высокую, чем соответствующий полиарилат изофталевой кислоты, но значительно более низкую, чем полиарилат фенолантрона и терефталевой кислоты) при 220° в соволе полимер выпадает из реакционной среды; при проведении реакции при 250° полиарилат находится в растворе, выпадает при охлаждении реакционной массы до 220° и последующее прогревание до 250° уже не вызывает его растворения.

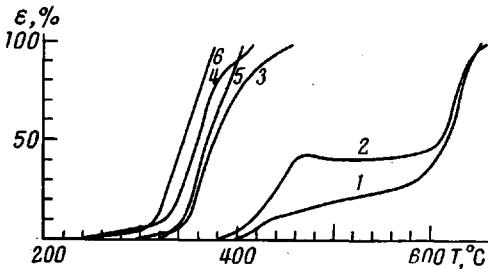


Рис. 1. Термомеханические кривые полиарилата фенолантрона и терефталевой кислоты. Номера кривых соответствуют номерам полимеров в табл. 3

Следует отметить, что гомогенность или гетерогенность реакционной массы при какой-либо температуре в процессе синтеза полиарилатов зависит не только от температуры реакции, но и от растворяющей способности органической среды. При синтезе полиарилата диана и терефталевой кислоты в  $\alpha$ -хлорнафталине (лучшем растворителе по сравнению с соволом) даже при  $225^\circ$  имеется гомогенный раствор, и полимер, выпавший при охлаждении реакционной массы, опять переходит в раствор при  $250-260^\circ$ . Аналогично полиарилат фенолантрона и терефталевой кислоты при его синтезе в  $\alpha$ -хлорнафталине при  $250^\circ$  находится в растворе (в соволе только при  $330^\circ$ ) \*.

Низкотемпературной поликонденсацией в дихлорэтане получен аморфный полиарилат фенолантрона и терефталевой кислоты. При использовании ацетона в качестве реакционной среды синтезируется полиарилат со сравнительно упорядоченной структурой. Некоторой упорядоченностью структуры характеризуется также полиарилат, полученный межфазной поликонденсацией при использовании в качестве органической фазы дихлорэтана.

Как было отмечено выше, структуру полиарилата можно варьировать не только изменения условия синтеза, но и последующей обработкой готового полимера.

Аморфизация полиарилатов с кристаллической структурой может быть осуществлена при их переосаждении из раствора в органических растворителях.

Например, аморфизация происходит при переосаждении из раствора в смеси фенол — тетрахлорэтан кристаллических полиарилатов на основе рассматриваемых бисфенолов, в том числе и гомополиарилатов диана и фенолантрона с терефталевой кислотой, нерастворимых в других органических растворителях. Однако переосаждение из этой смеси часто не приводит к достаточно полной аморфизации. Причиной этого, по-видимому, является то, что вследствие очень хорошей растворяющей способности смеси фенол — тетрахлорэтан высаженный из нее полиарилат достаточно длительное время находится в набухшем состоянии и успевает в некоторой степени упорядочиться. Осуществив последующее переосаждение полиарилатов из растворителей с меньшей растворяющей способностью (тетрахлорэтан, хлороформ), действительно удалось достигнуть большей аморфизации.

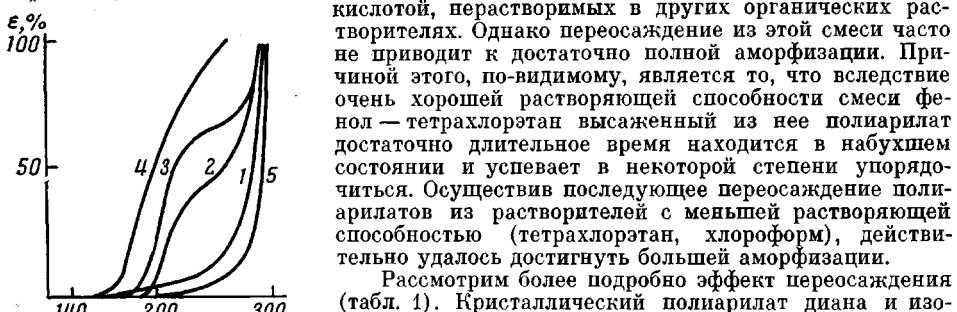


Рис. 2. Термомеханические кривые полиарилата диана и изофталевой кислоты:

1 — исходный полиарилат, синтезированный высокотемпературной поликонденсацией при  $220^\circ$ ; 2—4 — то же после последовательного переосаждения из смеси фенол — тетрахлорэтан (2), тетрахлорэтана (3), хлороформа (4) и обработки хлороформом (5)

частично растворим в бензole и даже незначительно набухает в ацетоне. Постепенное уменьшение упорядоченности системы в полиарилате диана и изофталевой кислоты при таких переосаждениях обнаруживается и по понижению температуры размягчения (рис. 2).

Полиарилат диана и терефталевой кислоты характеризуется большей склонностью к кристаллизации по сравнению с соответствующим полиарилатом изофтальевой кислоты и труднее подвергается аморфизации.

Кристаллический полиарилат диана и терефталевой кислоты растворяется только в смеси фенол — тетрахлорэтан. Переосаждение его из смеси фенол — тетрахлорэтан не вызывает полной аморфизации, но значительно понижает степень кристалличности, что подтверждается данными рентгеноструктурного анализа и улучшением растворимости (полимер уже растворяется в тетрахлорэтане, давая 5%-ный раствор).

\* Однако, если начальная температура реакции при получении этого полимера ниже указанных и полимер выпад в кристаллической форме, то последующее повышение температуры уже не приводит к аморфизации и растворению (ни в соволе, ни в  $\alpha$ -хлорнафталине).

После переосаждения такого полимера из тетрахлорэтана получается аморфный растворимый в хлороформе продукт, температура размягчения которого на 125° ниже, чем у кристаллического образца (рис. 3, а).

Переосаждением из смеси фенол — тетрахлорэтан (или тетрахлорэтана) легко аморфизуются упорядоченные гомополиарилаты диана с 4,4'-дифенилдикарбоновой кислотой, фенолфлуорена и фенолантрона с терефталевой кислотой (табл. 1, 2, рис. 3) \*.

Следует отметить, что при переосаждении из органических растворителей некоторых полиарилатов, имеющих по данным рентгеноструктурного анализа аморфную структуру (например, полиарилат ди-(4-оксифенил)-

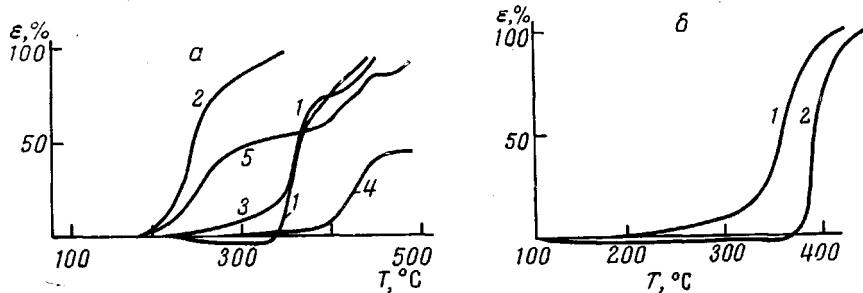
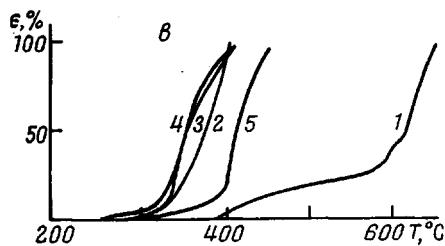


Рис. 3. Термомеханические кривые полииарилатов:

а: на основе диана и терефталевой кислоты (1—3) и 4,4'-дифенилдикарбоновой кислоты (4, 5); 1 — исходный полимер после синтеза, 2, 3 — то же, что и 1, после последовательного переосаждения из тетрахлорэтана (2) и обработки хлороформом (3); 4 — исходный полииарилат после синтеза; 5 — то же, что и 4, после переосаждения из смеси фенол — тетрахлорэтан; б: полииарилат фенолфлуорена и терефталевой кислоты, переосажденный из тетрахлорэтана (1) и обработанный хлороформом (2); в: полииарилат фенолантрона и терефталевой кислоты, полученный при 220° в α-хлорнафталине (1); 2—5 — то же, что и 1 после последовательного переосаждения из смеси фенол — тетрахлорэтан (2), тетрахлорэтана (3), хлороформа (4) и обработки хлороформом (5)



дифенилметана и терефталевой кислоты) \*\* улучшается их растворимость, по-видимому, вследствие дальнейшего уменьшения упорядоченности.

Обратный переход — упорядочение структуры аморфного полимера, обладающего склонностью к кристаллизации, можно осуществить следующими способами.

При термической обработке аморфных полииарилатов в различных высококипящих органических растворителях, например при прогревании аморфного полииарилата диана и изофталевой кислоты при 160—170° в солвole или полииарилата фенолантрона и терефталевой кислоты в α-хлорнафталине при 220° происходит их кристаллизация \*\*\*.

\* Аморфизация при переосаждении удалось достичнуть и у полииарилатов резорцина. Так, после переосаждения полииарилата резорцина и 4,4'-дифенилоксиддикарбоновой кислоты из смеси фенол — тетрахлорэтан происходит незначительное понижение степени упорядоченности, полимер остается, судя по дебаеграммам, кристаллическим, но появляется растворимость в тетрахлорэтане (дает 5%-ный раствор). После переосаждения последнего полимера из тетрахлорэтана он частично растворяется в хлороформе, и понижение степени упорядоченности явно заметно на дебаеграммах.

\*\* Степень упорядоченности этого полимера зависит и от метода его синтеза. Так, например, при синтезе низкотемпературной поликонденсацией в ацетоне или дихлорэтане в первом случае получен полимер с лучшей растворимостью.

\*\*\* Однако наибольшей упорядоченности структуры последнего полииарилата удается достичнуть непосредственно при его синтезе в соответствующих условиях (см. выше).

Если не обеспечить условия для быстрого растворения аморфных полиарилатов (обладающих склонностью к кристаллизации) в растворителях со сравнительно слабой растворяющей способностью, то большая часть полимера, не успев перейти в раствор и находясь еще в набухшем состоянии, претерпевает упорядочение структуры. Такое явление происходит при обработке растворителями (хлороформ, диоксан и др.) аморфных полиарилатов диана с изофталевой или терефталевой кислотами (табл. 1), фенол-флуорена и фенолантрона с терефталевой кислотой (табл. 2) \*. Термомеханические кривые этих полиарилатов до и после упорядочения приведены на рис. 2, 3.

Кроме указанных способов, изменение структуры полиарилатов имеет место при получении пленок из их растворов в различных органических растворителях.

В частности, оказалось, что из раствора кристаллического полиарилата диана и изофталевой кислоты (а также полиарилата фенолантрона и терефталевой кислоты) в смеси фенол — тетрахлорэтан (или тетрахлорэтане) получается аморфная пленка; при большей склонности полиарилата к кристаллизации (полиарилат диана и терефталевой кислоты) в аналогичных условиях аморфизация не имеет места. При получении пленки из аморфных полиарилатов диана с изофталевой и фенолантроном с терефталевой кислотами из растворов в хлороформе при медленном испарении растворителя происходит упорядочение структуры полиарилата \*\*. Упорядочение подтверждается данными рентгеноструктурного анализа и изменением растворимости (полученные пленки уже не растворяются в хлороформе).

Как видно из приведенных данных, свойства полиарилатов находятся в сильной зависимости от их физической структуры. Эту связь можно проследить на примере полиарилатов диана с изофталевой и терефталевой кислотами, температура размягчения которых понижается по мере уменьшения степени упорядоченности их структуры (для кристаллических 275 и 340° соответственно, а для аморфных 180 и 215° соответственно). Аморфные полиарилаты обладают хорошей растворимостью во многих органических растворителях. По мере упорядочения структуры сужается круг растворителей, растворяющих полиарилат, и при высокой степени упорядочения они растворимы только в смеси фенол — тетрахлорэтан.

Вследствие этого для выявления влияния химического строения боковых заместителей на свойства полиарилатов необходимо сопоставлять полиарилаты одинаковой физической структуры, например, полиарилаты с аморфной структурой.

При сопоставлении аморфных полиарилатов, обладающих различным строением элементарного звена, по температурам размягчения видно, что полиарилаты с карбовыми группировками значительно превосходят по теплостойкости полиарилаты другого химического строения. Можно сравнить, например, температуру размягчения аморфных гомополиарилатов фенолфталеина и диана с терефталевой (320 [5] и 215° соответственно) и с изофталевой (265 [5] и 180° соответственно) кислотами.

Вклад в теплостойкость полиарилатов карбовой группировки особенно ясно можно увидеть, сравнивая полиарилаты на основе дифенолов II и V.

В первом случае центральный углеродный атом остатка бисфенола имеет два фенильных заместителя, которые в бисфенольном остатке второго полимера образуют с центральным углеродным атомом флуореновый цикл.

\* В определенных условиях (как при синтезе, так и при последующей обработке) упорядочивается и нерассматриваемый здесь полиарилат фенолфлуорена и изофталевой кислоты.

\*\* При очень быстром испарении хлороформа удается избежать кристаллизации. В этом случае пленку с аморфной структурой дает и полиарилат диана с терефталевой кислотой, обладающий большой склонностью к кристаллизации.

Температура размягчения полимера на основе бисфенола V и терефталевой кислоты, как и следовало ожидать, вследствие уменьшения подвижности макромолекул лежит на 60° выше, чем соответствующего полиарилата бисфенола II (табл. 2).

Полиарилат диана с 4', 4"-дифенилфталиддикарбоновой кислотой отличается значительно более высокой температурой размягчения по сравнению с аморфными полиарилатами диана с изофталевой, терефталевой, 4,4'-дифенилдикарбоновой кислотами (315° по сравнению с 180—230°) за счет наличия у первого полимера боковой фталидной группировки, увеличивающей жесткость макромолекулы. Сравнение же этих полиарилатов без учета степени упорядоченности их структуры дает совершенно другую картину (температура размягчения в предельных случаях будет соответствовать либо  $T_c$  аморфного полиарилата, либо  $T_{\text{пп}}$  кристаллического). Например, кристаллический полиарилат диана и терефталевой кислоты имеет более высокую температуру размягчения (340°), чем аморфный полиарилат диана и 4',4"-дифенилфталиддикарбоновой кислоты (315°).

При сопоставлении полиарилатов одинаковой физической структуры по растворимости даже в случае аморфных образцов, решение вопроса о влиянии химического строения на растворимость бывает затруднено. Это вызвано тем, что в растворителях с высокой растворяющей способностью (смесь фенол — тетрахлорэтан, тетрахлорэтан, трикрезол) все рассматриваемые полиарилаты с боковыми заместителями хорошо растворимы, а в растворителях со слабой растворяющей способностью на растворимость накладывается склонность полиарилатов к упорядочению структуры в процессе растворения и изменение вследствие этого их растворимости.

Аморфные полиарилаты бис-(4-оксифенил)дифенилметана, фенолфталеина и фенолфлуорена с изофталевой кислотой дают 5%-ные растворы в циклогексаноне, тогда как соответствующие аморфные полиарилаты диана и 1,1-бис-(4-оксифенил)циклогексана растворяются в циклогексаноне при нагревании, а при охлаждении выпадают полностью из раствора. При последующем нагревании выпавшие полимеры опять переходят в раствор. Это может быть связано как с худшей растворимостью последних, так и с большей склонностью этих полиарилатов к упорядочению.

Аморфные полиарилаты, содержащие фталидный, аценафтеноновый, флуореновый, анtronовый циклы, характеризуются хорошей растворимостью во многих органических растворителях. При более детальном сравнении полиарилатов по растворимости в зависимости от строения карбовых группировок обнаруживаются некоторые различия. Полиарилаты фенолфлуорена характеризуются заметно худшей растворимостью, чем полиарилаты, содержащие другие перечисленные выше карбовые группы. Аморфные полиарилаты фенолаценафтенона, фенолфталеина, фенолантрона с терефталевой кислотой дают в хлороформе 35%-ные растворы \*, тогда как для полиарилата фенолфлуорена растворы такой концентрации получить не удалось. Создав условия для быстрого растворения (перемешивание), можно получить 5—10%-ные (но не выше) растворы этого полиарилата в хлороформе. При растворении без перемешивания не получается даже 1%-ный раствор \*\*, так как полимер, не успев раствориться, теряет способность растворяться в хлороформе вследствие его упорядочения в набухшем состоянии. Вследствие лучшей растворимости полиарилата фенолантрона и терефталевой кислоты у него аналогичный эффект упорядочения наблюдается при приливании к полимеру хлороформа из расчета на получение раствора с концентрацией выше 35%.

Следует отметить также, что растворам полиарилатов фенолфлуорена и фенолантрона свойственна разная стабильность. Так, 3%-ный раствор полиарилата фенолфлуорена и терефталевой кислоты ( $\eta_{\text{пп}}^{25}$  в смеси фенол — тетрахлорэтан 0,8 или 1,5 д.л./с) при хранении через месяц образует гель, в то время как 5%-ный раствор в хлороформе полиарилата фенолантрона и терефталевой кислоты (примерно того же молекулярного веса) стабилен и не меняет своей подвижности при длительном хранении (до года). Таким образом, наличие в карбовых группировках полярной карбонильной группы обуславливает в полиарилатах на их основе улучшение растворимости в органических растворителях.

### Экспериментальная часть

Все полиарилаты на основе рассматриваемых бисфенолов и ароматических ди-карбоновых кислот получены высокотемпературной поликонденсацией при 220° (продолжительность 10—12 час.) при концентрации каждого из исходных мономеров 0,6—2 моль/л в *α*-хлорнафтилине или в соловоле. Синтез полиарилата фенолантрона и терефталевой кислоты был осуществлен и при других условиях, приведенных в табл. 3.

\* Полиарилат фенолфталеина и терефталевой кислоты дает растворы, содержащие более 40% полимера.

\*\* Однако последующее концентрирование 0,5%-ного раствора в хлороформе до 2,5% не вызывает выпадения полимера.

В качестве примера высокотемпературной поликонденсации в растворе ниже приведена методика синтеза полиарилата диана и изофталевой кислоты.

В конденсационную пробирку, снабженную трубками для подачи и отвода аргона, загружают 1,14 г диана, 1,015 г хлорангидрида изофталевой кислоты и 5 мл а-хлорнафталина. Реакционную смесь нагревают в токе аргона при следующем температурном режиме от 100 до 185° — 0,5 часа, при 185° — 2 часа, при 200° — 1 час, при 220° — 10—12 час. В ходе реакции образуется густой, прозрачный раствор. По окончании процесса к охлаждению реакционной массе (при охлаждении полимер выпадает из раствора) добавляют ацетон, полимер отфильтровывают, промывают ацетоном до отрицательной реакции на хлор и сушат при 100—120°.

В тех случаях, когда полимер после синтеза остается в растворе, к реакционной массе добавляют хлороформ (из расчета получения 5—7%-ного раствора), и полимер высаждают приливанием полученного раствора в метанол. Выпавший полимер отфильтровывают, промывают ацетоном до отрицательной реакции на хлор и сушат при 100—120%. Выход полимера 85—95% от теоретического.

Полиарилат фенолантрона и терефталевой кислоты был синтезирован также низкотемпературной поликонденсацией в среде органического растворителя и межфазной поликонденсацией по методике [4].

Переосаждение полиарилата фенолантрона и терефталевой кислоты из смеси фенол — тетрахлорэтан. К 3 г полиарилата кристаллической структуры добавляют 100 мл смеси фенол — тетрахлорэтан (1:3 по весу). После растворения полимера при комнатной температуре раствор фильтруют и выливают медленно при перемешивании в метанол. Выпавший полимер отфильтровывают, промывают ацетоном до отрицательной реакции на хлор и сушат при 100—120°. Полученный полиарилат обладает аморфной структурой. Переосаждение из других растворителей ведется аналогичным образом.

Нагревание полимера фенолантрона и терефталевой кислоты в а-хлорнафталине. К 0,1 г аморфного полиарилата добавляют 1 мл а-хлорнафталина, нагревают до 220° и выдерживают при этой температуре 1,5—2 часа, затем охлаждают в блоке со скоростью 2 град/мин. Полученную суспензию набухшего полимера заливают ацетоном, полимер отфильтровывают, промывают ацетоном до отрицательной реакции на хлор и сушат при 100—120°. Полиарилат обладает кристаллической структурой.

## Выводы

1. Исследовано влияние химического строения боковых заместителей у мостикового углеродного атома бисфенольного компонента полиарилатов на их склонность к кристаллизации. Показано, что даже при наличии кардовых группировок большого объема возможна кристаллизация полиарилатов. Необходимым условием для этого является симметричность формы таких группировок; причем наличие полярной карбонильной группировки облегчает склонность к кристаллизации.

2. Неспособность к кристаллизации полиарилатов фенолфталеина и фенолаценафтенона объяснена, исходя из предположения об атактичности макромолекул, поскольку их кардовые группировки вследствие несимметричной формы и статистического характера реакции поликонденсации могут располагаться различным образом по отношению к макромолекуле.

3. Разработаны методы регулирования упорядоченности структуры полиарилатов как за счет изменения условий или методов синтеза, так и определенной последующей обработки готовых полимеров.

4. Исследовано влияние упорядоченности структуры полиарилатов на их свойства. Проведено сопоставление свойств полиарилатов различного химического строения, обладающих одинаковой физической структурой (аморфной). Показано, что наличие кардовых группировок за счет уменьшения подвижности макромолекул обеспечивает полиарилатам значительно большую теплостойкость.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Манделькири, Кристаллизация полимеров, изд-во «Химия», 1966.
  2. А. Шарплез, Кристаллизация полимеров, изд-во «Мир», 1968.
  3. Г. Шнелл, Химия и физика поликарбонатов, изд-во «Химия», 1967.
  4. С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Л. А. Беридзе, А. И. Мжельский, А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, Изв. АН ССР, серия химич., 1969, 931.
  5. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Высокомолек. соед., 4, 339, 1962.
- 

## INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF THE CHEMICAL AND PHYSICAL STRUCTURE OF POLYARYLATES ON THEIR PROPERTIES

*V. V. Korshak, S. N. Salazkin, L. A. Berudze,  
S. V. Vinogradova*

### Summary

The influence of the chemical structure of polyarylates on their crystallizability has been studied. Some methods have been developed for controlling the physical structure of polyarylates both through changing the conditions or methods of synthesis and by subsequent treatment of the polymers obtained. The influence of the degree of structure ordering and chemical structure of polyarylates on their properties has been also investigated.