

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 6

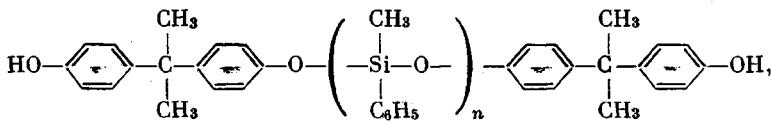
1973

УДК 541.64 : 547.565

**О СМЕШАННЫХ БЛОК-ПОЛИАРИЛАТАХ
НА ОСНОВЕ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ БИСФЕНОЛОВ
И ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ**

***C. B. Виноградова, B. B. Коршак, K. A. Андрианов,
Г. Ш. Папава, И. С. Хитаришвили***

В работах [1–3] описаны смешанные блок-полиарилаты на основе бисфенолов, содержащих в своем составе метилфенилсилоxановые фрагменты



где $n = 4$.

Было показано, что кремнийсодержащий блочный компонент вызывает модификацию свойств полиарилатов, в частности повышает их термостойкость. Однако этим полимерам свойственна плохая растворимость в органических растворителях.

В последнее время синтезированы интересные представители класса полиарилатов на основе полициклических бисфенолов, содержащих норборнановые группы в качестве заместителя у центрального углеродного атома. Они обладают хорошими физико-механическими и диэлектрическими свойствами, высокой температурой размягчения, хорошей растворимостью во многих органических растворителях, но имеют весьма жесткую структуру макромолекул [4].

Представлялось интересным использовать кремнийсодержащие блочные компоненты для модификации полиарилатов, содержащих норборнановые группы.

Для синтеза таких блок-полиарилатов использовали кремнийсодержащие бисфенолы указанной выше структуры с числом Si в молекуле, равным 4 (Si_4), 8 (Si_8) и 12 (Si_{12}) (молекулярный вес $M = 982, 1526$ и 2070 соответственно). Эти полимеры представляют собой воскообразные, светло-желтые вещества, хорошо растворимые в ацетоне, толуоле, ксиоле и других органических растворителях. В качестве полициклических бисфенолов применяли 4,4'-(2-норборнилиден)дифенол (I), 4,4'-(гексагидро-4,7-метилендиндан-5-илиден)дифенол (II) и 4,4'-(декагидро-1,4-5,8-диметиленнафт-2-илиден)дифенол (III), а в качестве кислотных агентов — хлорангидриды терефталевой (ХТК) и изофталевой кислот (ХИК). Синтез осуществляли методом низкотемпературной поликонденсации.

Поскольку для совместной поликонденсации с хлорангидридом использовали бисфенолы разной природы, необходимо было выяснить образуются ли при этом смешанные блок-полиарилаты, или механическая смесь гомополимеров. С этой целью ряд полученных полимеров был подвергнут обработке соответствующими растворителями. Вначале полимеры тщательно обрабатывали ацетоном для удаления возможных примесей исходных компонентов, затем хлороформом. Предварительными опытами было показано, что кремнийсодержащий однородный полимер, синтезированный на основе полиорганосилоxанового олигомера и ХТК, нерастворим в хлороформе, в то время как полиарилат на основе полициклических диолов в нем пол-

Таблица 1

Приведенная вязкость и температура размягчения
смешанных блок-полиарилатов на основе смесей бисфенолов,
ХТК и ХИК
(Мольное соотношение смесь бисфенолов : хлорангидрид = 1 : 1 *)

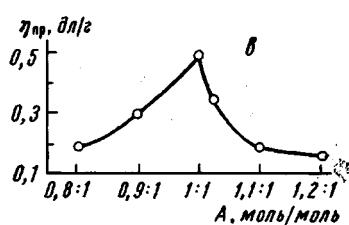
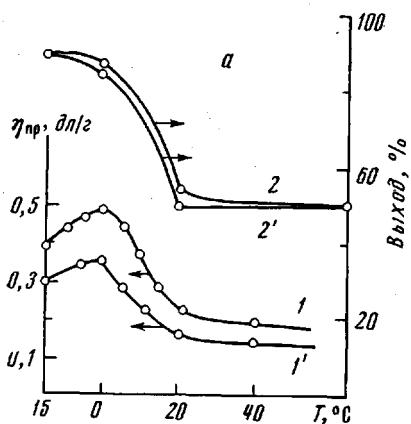
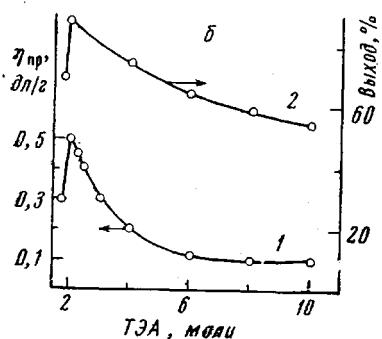
Полимер, №	Мольное соотношение кремнийсодержащий диол : поликарбони- тический бисфенол	$\eta_{\text{пп}}^{0,5\%}$ -ного раствора полимера в хлороформе при 20°, дL/g	Т. размягч. (в ка- пилляре), °C
1	Si ₄ : I и ХТК 0 : 1	0,58	360—375
2	0,15 : 0,85	0,40	285—290
3	0,5 : 0,5	0,25	185—190
4	0,5 : 0,1	0,18	137—141
5	1 : 0	0,15	110—115
6	Si ₄ : II и ХТК 0 : 1	1,24	360—375
7	0,1 : 0,9	0,70	310—320
8	0,2 : 0,8	0,65	260—270
9	0,5 : 0,5	0,30	190—195
10	0,7 : 0,3	0,25	150—155
11	0,9 : 0,1	0,18	145—150
12	Si ₄ : III и ХТК 0 : 1	0,88	360—380
13	0,1 : 0,9	0,70	310—325
14	0,3 : 0,7	0,80	270—280
15	0,5 : 0,5	0,25	190—195
16	0,9 : 0,1	0,18	148—157
17	Si ₄ : II и ХИК 0 : 1	0,48	270—275
18	0,1 : 0,9	0,35	220—225
19	0,3 : 0,7	0,30	180—185
20	0,7 : 0,3	0,15	130—140
21	1 : 0	0,10	90—95
22	Si ₈ : II и ХТК 0 : 1	0,24	360—375
23	0,07 : 0,93	0,55	290—295
24	0,2 : 0,8	0,40	220—240
25	0,37 : 0,63	0,30	165—180
26	0,5 : 0,5	0,30	155—170
27	1 : 0	0,15	Воскообразный
28	Si ₁₂ : II и ХТК 0,05 : 0,95	0,60	270—280
29	0,1 : 0,9	0,48	250—260
30	0,2 : 0,8	0,40	200—210
31	0,29 : 0,71	0,40	160—165
32	0,5 : 0,5	0,30	150—160
33	1 : 0	0,15	Воскообразный

* Здесь и в последующих случаях выход полимеров составляет около 85—95% от теоретич.; элементный состав полимеров хорошо совпадает с вычисленным.

ностью растворим. Предварительными опытами также было установлено, что механическую смесь этих гомополимеров обработкой хлороформом можно разделить количественно. При обработке полимера 9 (табл. 1) хлороформом оказалось, что он в нем полностью растворим, что указывало на отсутствие в продукте поликонденсации кремнийсодержащего гомополимера. Элементный состав этого полимера до и после обработки растворителями был один и тот же. Эти обстоятельства, а также наличие в ИК-спектре полимера после обработки хлороформом полосы поглощения 1050 cm^{-1} (связь Si—O—Si) подтверждают, что в процессе совместной поликонденсации образуется смешанный кремнийсодержащий блок-полиарилат, а не механическая смесь гомополимеров. Были изучены некоторые

Рис. 1. Зависимость $\eta_{\text{пр}}$ (1) и выхода (2) полимеров на основе смеси бисфенолов Si₄ и II и ХТК от температуры реакции (а), количества ТЭА (б) и от соотношения (в) хлорангидрида : смесь бисфенолов (г):

а — получен по методу 1 (1) и 2 (1'); мольное соотношение хлорангидрида кислоты : смесь диолов : ТЭА = 1 : 1 : 2; б — мольное соотношение хлорангидрида : смесь дифенолов = 1 : 1; в°; в — мольное соотношение хлорангидрида : ТЭА = 1 : 2; в°. Поликонденсацию проводили в ацетоне при концентрации исходных веществ 0,1 моль/л и продолжительности 60 мин.



закономерности образования смешанных блок-полиарилатов низкотемпературной поликонденсацией (табл. 1, рис. 1).

Лучшие результаты получены при проведении реакции добавлением к раствору диолов и триэтиламина (ТЭА) в ацетоне твердого хлорангидрида кислоты (метод 1). В этом случае образуется кремнийсодержащий блок-полиарилат с более высокой приведенной вязкостью и выходом, чем при введении ТЭА в раствор смеси исходных реагентов (метод 2) в тех же

Таблица 2

**Механические показатели неориентированных пленок
блок-полиарилатов на основе ХТК и смеси бисфенола II
с кремнийсодержащими диолами**
(Мольное отношение смесь дифенолов : ХТК = 1 : 1)

Мольное соотношение кремнийсодержащий диол : II	Прочность на разрыв, кГ/см ²			Относительное удлинение при разрыве, %		
	25°	100°	200°	25°	100°	200°
Si ₄ : II						
0 : 1	700	570	350	21	27	33
0,05 : 0,95	830	710	440	23	30	37
0,1 : 0,9	780	650	380	23	30	37
0,2 : 0,8	650	540	—	25	32	—
0,3 : 0,7	600	450	—	27	38	—
Si ₈ : II						
0,05 : 0,95	800	690	350	25	34	38
Si ₁₂ : II						
0,05 : 0,95	750	650	380	25	36	40
0,1 : 0,9	600	530	—	28	38	42

самых условиях (рис. 1, а). Из рис. 1 можно также заключить, что полимеры наибольшего молекулярного веса получаются при 0°. При повышении температуры заметно снижается выход и вязкость полимера, что, очевидно, связано с возрастанием скорости побочных реакций. Оптимальная продолжительность низкотемпературной поликонденсации при 0° — 60 мин.; при этом получены полимеры с наибольшим выходом (~90%) и приведенной вязкостью (~0,5 дL/g). Из исследованных нами растворителей (ацетон, дихлорэтан, хлороформ, бензол и диметилформамид) самая высокая приведенная вязкость и больший выход полимера получены при применении ацетона. Лучшим из третичных аминов (были испробованы ТЭА, пиридин, N,N-диметил-3-фенилбутиламин и N,N-диметил-3-n-толуилбутиламин) оказался ТЭА, оптимальное количество которого — 2 моля на моль хлорангидрида (рис. 1, б). Небольшой избыток ТЭА мало влияет на приведенную вязкость и выход полимера; значительное увеличение количества ТЭА уже заметно снижает эти показатели. Полимер с наибольшей вязкостью получен при эквимольном соотношении исходных диолов и хлорангидрида кислоты (рис. 1, в).

Таким образом, исследуемую низкотемпературную поликонденсацию целесообразно проводить в присутствии ТЭА в среде ацетона в течение 60 мин. при 0° и эквимольном соотношении исходных компонентов. Поли-

меры, приведенные в табл. 1, получены в этих условиях и представляют собой белые порошкообразные вещества, хорошо растворимые в хлороформе, дихлорэтане, диметилформамиде, тетрахлорэтане, нерастворимые в серном эфире, ацетоне.

Из данных табл. 1 и рис. 2 видно, что наличие силоксанового участка в полиарилатной цепи вызывает модификацию свойств полиарилатов, в частности температуры размягчения. Чем больше содержание в смешанном блок-полиарилате силоксановых фрагментов, тем ниже его температура размягчения.

Из приведенных данных можно заключить, что при синтезе

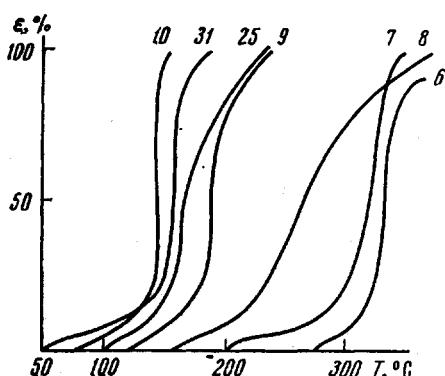
Рис. 2. Термомеханические кривые кремнийсодержащих блок-полиарилатов, снятые при нагрузке на образец 10 кГ/см². Здесь и на рис. 3 цифры у кривых соответствуют номерам полимеров в табл. 1

кремнийсодержащих смешанных блок-полиарилатов в полиарилатную цепь можно вводить до ~45 вес.% силоксанового компонента, сохраняя при этом еще довольно высокую температуру размягчения полимера. Дальнейшее увеличение содержания в полимере кремнийсодержащих фрагментов вызывает уже заметное снижение температуры размягчения блок-сополимера.

На свойства смешанных блок-полиарилатов большое влияние оказывает строение исходного хлорангидрида дикарбоновой кислоты. Во всех случаях замена ХТК на изофталевую кислоту вызывает уменьшение температуры размягчения сополимера (табл. 1).

Для некоторых полимеров была исследована термическая стабильность по потере в весе при нагревании их на воздухе со скоростью 4,5 град/мин (рис. 3, а). Как видно, введение в состав полиарилата полициклического бисфенола силоксановых фрагментов повышает его термостойкость.

Так, если полиарилат на основе бисфенола II и ХТК теряет в весе при 350° 10%, то кремнийсодержащий смешанный блок-полиарилат, содержащий в своем составе 0,1 моля кремнийсодержащего олигомера, разлагается на 10% только при 390°, а полимер, содержащий 0,7 моля кремнийсо-



держащего олигомера — лишь при 590°. Термостойкость полимера на основе низкомолекулярного кремнийсодержащего олигомера выше, чем на основе более высокомолекулярных (рис. 3, б).

Приведенные выше данные позволяют заключить, что в полиарилатную цепь можно вводить до 45 вес. % кремнийсодержащего олигомера, сохранив при этом высокую температуру размягчения полимера. Варьированием молекулярного веса кремнийсодержащего блочного компонента можно в широких пределах изменять и другие свойства смешанных кремнийсодержащих блок-полиарилатов.

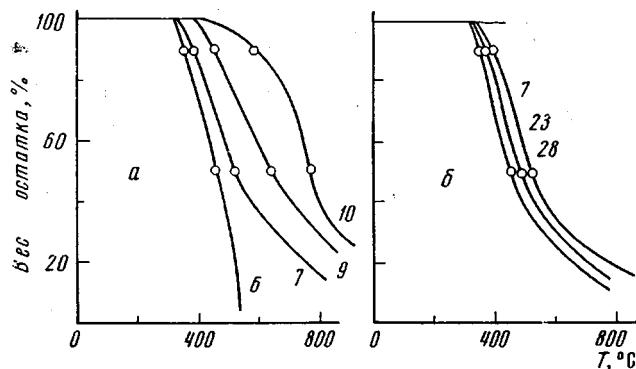


Рис. 3. Термогравиметрические кривые смешанных кремнийсодержащих блок-полиарилатов в зависимости от содержания блочного компонента (а) и молекулярного веса блока (б)

Смешанные блок-полиарилаты на основе кремнийсодержащих олигомеров из растворов образуют прозрачные прочные пленки. В табл. 2 приведены данные по прочностным показателям пленок некоторых из этих полимеров.

Диэлектрические свойства кремнийсодержащих блок-полиарилатов, содержащих в своем составе до 29 вес. % блочного компонента, имеют следующие значения (при 50 г/): диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 1,6-2,0$; тангенс угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta = 2 \cdot 10^{-3} - 4 \cdot 10^{-3}$; удельное объемное сопротивление $\rho_v = 1 \cdot 10^{17}$ (при 25°), $\sim 5 \cdot 10^{14}$ (при 150°) и $\sim 2 \cdot 10^{13}$ ом·см (при 220°).

Экспериментальная часть

Полициклические бисфенолы были получены ранее описанным методом [4]. Синтез кремнийсодержащих дифенолов осуществляли по методике [5]. Растворители ТЭА очищали по методикам [6, 7].

Синтез смешанных кремнийсодержащих блок-полиарилатов на низкой температурной поликонденсации в растворе. В трехгорлую колбу с мешалкой и хлоркальциевой трубкой загружали 0,160 г (0,0005 моля) бисфенола II, 0,491 г (0,0005 моля) кремнийсодержащего фенола Si₄ и 10 мл ацетона. Затем к раствору добавляли 0,28 мл (0,002 моля) ТЭА и после непродолжительного перемешивания реакционной смеси быстро добавляли 0,203 г (0,001 моль) ХТК. Через 60 мин. выпавший полимер отфильтровывали, промывали ацетоном, холодной водой и затем снова ацетоном. Полимер сушили при 80° в течение 10–12 час. в вакууме.

Выводы

1. Найдены оптимальные условия синтеза и исследованы свойства смешанных кремнийсодержащих блок-полиарилатов разного состава на основе смесей полициклических дифенолов и кремнийсодержащих олигомерных бисфенолов разных молекулярных весов и хлорангидридов тере- и изофтальевой кислот. Показано, что свойства полиарилатов полициклических бисфенолов можно модифицировать путем синтеза смешанных кремнийсодержащих блок-полиарилатов.

2. Установлено, что в полиарилатную цепь можно вводить до 45 вес.% кремнийсодержащего олигомера, сохраняя при этом высокую температуру размягчения полимера. Кремнийсодержащие блок-полиарилаты являются хорошими высокотемпературными диэлектриками и обладают пленкообразующими свойствами.

Институт физической и органической химии
им. П. Г. Меликишвили АН ГрузССР
Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
11 VI 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Г. Ш. Папава, П. Д. Цискаришвили, Докл. АН СССР, 156, 368, 1964.
2. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Г. Ш. Папава, П. Д. Цискаришвили, Высокомолек. соед., 8, 131, 1966.
3. Г. Ш. Папава, Н. А. Майсурадзе, П. Д. Цискаришвили, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Сообщения АН ГрузССР, 18, 345, 1966.
4. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Г. Ш. Папава, Н. А. Майсурадзе, П. Д. Цискаришвили, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 434.
5. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Т. С. Бакшеева, Пласт. массы, 1960, № 5, 18.
6. Organisch-chemisches grundpraktikum, Berlin, 1864.
7. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Васнев, Т. И. Митайшвили, Высокомолек. соед., А10, 1329, 1968.

ON MIXED BLOCK-POLYARYLATES BASED ON POLYCYCLIC BISPHENOLS AND POLYORGANOSILOXANE OLIGOMERS

*S. V. Vinogradova, V. V. Korshak, K. A. Andrianov,
G. Sh. Papava, I. S. Khitarishvili*

Summary

Some regularities of low temperature polycondensation of terephthalic acid chloride, polycyclic bisphenol and silicon-containing oligomer have been studied. The investigation of the properties of mixed silicon-containing block-polyarylates of different composition has shown that they are good high temperature dielectrics, possess film-forming properties and give strong heat-resistant films formed from solutions.