

УДК 541.64:532.78

**КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПОЛИАРИЛАТОВ, СОДЕРЖАЩИХ  
ДИФЕНИЛЕНИЗОПРОПИЛИДЕНОВЫЕ ГРУППИРОВКИ**

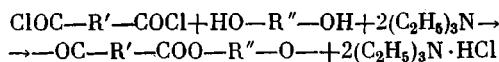
***В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Т. М. Бабчиницер,  
М. Г. Кешелава, В. А. Васнев, Ц. А. Гогуадзе,  
Д. Я. Цванкин***

Методом акцепторно-катализитической полиэтерификации синтезированы полиарилаты, содержащие в звене 4,4'-дифениленизопропилиденовую группировку, и определена способность этих полимеров к кристаллизации как в условиях поликонденсационного процесса, так и при вторичной обработке.

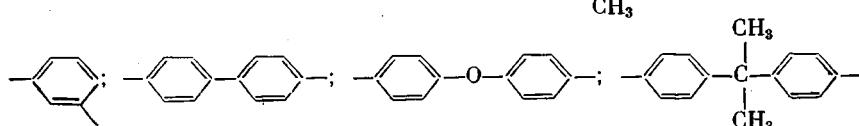
Установлено, что уменьшение расстояния между карбонильными группами в кислотном фрагменте звена положительно влияет на кристаллизуемость полимеров, что, по-видимому, связано с повышением регулярности строения макромолекул. Проведение акцепторно-катализитической полиэтерификации в гетерогенной системе, когда в самом начале реакции низкомолекулярные полимеры выпадают из раствора, способствует увеличению степени кристалличности полиарилатов.

В настоящее время синтезировано большое количество полиарилатов на основе различных ароматических дикарбоновых кислот и бисфенолов [1]. Однако сведения о способности таких полиэфиров к кристаллизации отрывочны и большей частью не сравнимы между собой. Лишь в немногих работах исследование влияния химического строения звена на кристаллизацию полиарилатов проведено целенаправленно, с учетом условий синтеза и вторичной обработки полимеров [2, 3].

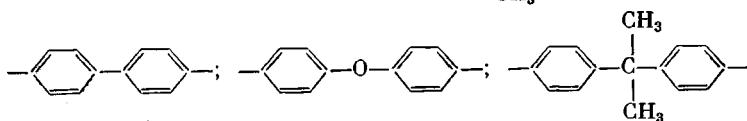
В данной работе изучена кристаллизация двух рядов полимеров, которые содержат в звене 4,4'-дифениленизопропилиденовую группировку; эти полиарилаты получены из дихлорангидридов ароматических дикарбоновых кислот и бисфенолов методом акцепторно-катализитической полиэтерификации



Для полимеров ряда I:  $\text{R}'' = -\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_4-$ , а  $\text{R}' = -\text{C}_6\text{H}_4-$ ;



В полимерах ряда II:  $\text{R}' = -\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_4-$ , а  $\text{R}'' = -\text{C}_6\text{H}_4-$ ;  $-=\text{C}_6\text{H}_4-$ ;



**Структура и свойства полиарилатов, полученных акцепторно-катализитической полизефикиацией**

Полимер, №	Звено полимера с 	Реакционная среда	$\eta_{\text{пр}}^*$ , $\text{dl/g}$	$T_{\text{раз-}}^{**}$ , $^{\circ}\text{C}$	Данные рентгеноструктурного анализа (%, %)
1'	-OROCOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CO-	Дихлорэтан	0,73	350	Кристаллический (45%)
1''		Ацетон	0,38	350	» (50%)
2'	-OCRCOO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -O-	Дихлорэтан ***	0,74	240	Аморфный
2''		Ацетон	0,39	300	Кристаллический (35%)
3'	-OROCOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CO-	Дихлорэтан	0,99	280	» (46%)
3''		Ацетон	0,28	300	» (57%)
4'	-OCRCOO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O-	Дихлорэтан ***	0,97	210	Аморфный
4''		Ацетон	0,26	210	Кристаллический (40%)
5'	-OROCOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CO-	Дихлорэтан	0,76	370	Газокристаллический
5''		Ацетон	0,61	350	»
6'	-OCRCOO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -O-	Дихлорэтан	0,47	360	»
6''		Ацетон	0,26	360	»
7'	-OROCOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CO-	Дихлорэтан ***	0,40	180	Аморфный
7''		Ацетон	1,24	190	»
8'	-OCRCOO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -O-	Дихлорэтан ***	1,63	220	»
8''		Ацетон	2,00	250	»
9'	-OROOCRCO-	Дихлорэтан ***	0,45	240	»
9''		Ацетон	0,97	260	Слабокристаллический (10%)

\* Для раствора 0,05 г полимера в 10 мл тетрахлорэтана при 25°.

\*\* Из термомеханических кривых, снятых на приборе с постоянной нагрузкой 0,8 кг/см<sup>2</sup>.

\*\*\* Полимер после окончания реакции остается в растворе. Остальные полимеры во время синтеза выпадают из органической среды. Выход полиарилатов составляет 90—95%.

Как видно из приведенных формул, соответствующие полимеры в рядах I и II являются изомерами, так как отличаются только положением сложноэфирных связей между кислотными и бисфенольными остатками.

Относительная способность указанных полиарилатов к кристаллизации определяется как при синтезе, проводимом в одинаковых условиях, так и при вторичной обработке.

*Bis-(4-карбоксифенил)-2,2-пропан* синтезирован по методике [4]. *Dихлорангидрид bis-(4-карбоксифенил)-2,2-пропана* получен из соответствующей кислоты и хлорицистого тионила (кипячение 7 час.). После перекристаллизации из *n*-гексана белые игольчатые кристаллы имеют т. пл. 95–96°.

Найдено, %: С 63,32; Н 4,48; Cl 22,17. C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 63,55; Н 4,36; Cl 22,11.

Остальные исходные соединения получены и очищены по описанным методикам и их константы соответствовали литературным данным [5].

Поликонденсацию проводили в течение 1 часа при 30° в дихлорэтане или ацетоне при следующей последовательности введения исходных соединений в реакционный раствор (в скобках указана концентрация реагентов, моль/л): бисфенол (0,2), триэтиламин (0,4), дихлорангидрид дикарбоновой кислоты (0,2).

В том случае, когда образующийся полиарилат после окончания поликонденсации находился в растворе, полимер высаждали метанолом, отфильтровывали, отмывали от солянокислого триэтиламина водой и метанолом и высушивали в вакууме при 40–60° до постоянного веса. Полиарилат, выпавший из раствора в процессе реакции, отфильтровывали и обрабатывали аналогично описанному выше.

Дифрактограммы порошкообразных или прессованных образцов полиарилатов сняты на дифрактометре «ДРОН-1» с  $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучением. Степени кристалличности  $\alpha$  полимеров подсчитаны приближенным способом по выделению аморфного гало на дифрактограммах [6].

На основании данных рентгеновских исследований полиарилаты можно разделить на три типа.

К первому типу отнесены полимеры, в звене которых сложноэфирные группы связывают 4,4'-дифениленизоопропиленовый остаток с фениленовым или с 4,4'-дифениленизоопропиленовым (таблица, полимеры 1–4, 9). Эти полиарилаты обладают заметной способностью к кристаллизации, которая проявляется уже в процессе их синтеза и зависит от условий проведения реакции. Так, у полиарилатов 1 и 3, полученных как в среде дихлорэтана, так и ацетона, кристаллическая структура формируется в процессе синтеза (рисунок, дифрактограмма 1'').

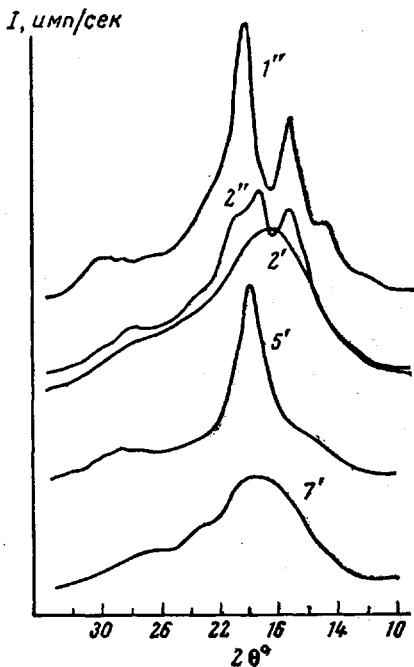
Полимеры 2, 4 и 9, синтезированные в дихлорэтане, обладают аморфной структурой, а в ацетоне – кристаллической (рисунок, дифрактограммы 2' и 2'').

Зависимость степени упорядоченности полимеров 2, 4 и 9 от условий проведения поликонденсации (в дихлорэтане или ацетоне) связана с различной растворяющей способностью реакционной среды. В дихлорэтане хорошо растворимы исходные реагенты и образующиеся полимеры, которые выделяют из реакционного раствора с помощью осадителя. В ацетоне хорошо растворимы только исходные соединения, а образующиеся полиарилаты в самом начале поликонденсации с количественным выходом выпадают из реакционного раствора.

Ранее, на примере полиарилата *bis*-(4-окси-3-хлорфенил)-2,2-пропиена и терефталевой кислоты нами было показано, что при проведении акцепторно-катализитической полиэтерификации в органической среде, не растворяющей полимер (ацетоне), в начале реакции из раствора выпадают низкомолекулярные полиарилаты, кристаллизующиеся значительно легче, чем высокомолекулярные полимеры [6]. Это обстоятельство и является одной из основных причин, которая обусловливает более высокую упорядоченность ряда полиарилатов, получаемых в гетерогенной системе, на что указывает одновременное понижение вязкости и повышение кристалличности полимеров 1''–4'', по сравнению с 1'–4' (таблица).

Ко второму типу отнесены полиарилаты, в звене которых сложноэфирные группы связывают 4,4'-дифениленизоопропиленовый и 4,4'-дифениленовый остатки (таблица, полимеры 5, 6).

Независимо от растворяющей способности органической среды, в которой проводили поликонденсацию, на дифрактограммах этих полимеров (рисунок, дифрактограмма 5'), имеется одно узкое и интенсивное гало с центром  $2\theta \approx 19^\circ$  ( $d = 4,67 \text{ \AA}$ ), а также два малоинтенсивных размытых рефлекса с центрами  $2\theta \approx 27$  и  $44^\circ$  ( $d = 3,30$  и  $2,05 \text{ \AA}$ ). Характер дифрактограмм показывает, что структура полиарилатов 5 и 6 является промежуточной между аморфной и кристаллической, т. е. газокристаллической [7].



Дифрактограммы полиарилатов (нумерация дифрактограмм соответствует номерам полимеров в таблице)

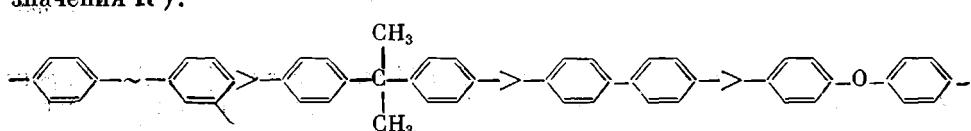
Термообработка указанных полимеров показала, что дальнейшее упорядочение структуры происходит только у полиарилата на основе бис-(4-оксифенил)-2,2-пропана и 4,4'-дифенилдикарбоновой кислоты. Пленка полимера 5', односторонне растянутая на 150% и отожженная в течение 6 час. при 280°, дала текстуррентгенограмму с небольшим числом (~10) кристаллических рефлексов. Период идентичности макромолекул этого полиарилата, определенный по текстуррентгенограмме, составляет  $\sim 35 \text{ \AA}$ , что соответствует двум звеньям макромолекулы, если исходить из известных в литературе межатомных расстояний и углов.

К третьему типу отнесены полиарилаты, в звене которых сложноэфирные группы связывают 4,4'-дифениленизопропиленовый и 4,4'-дифениленоксидный остатки (таблица, полимеры 7, 8). Полиарилаты этого типа, независимо от реакционной среды, обладают аморфной структурой и имеют на дифрактограмме (рисунок, дифрактограмма 7') характерное аморфное гало с центром  $2\theta = 18,5^\circ$  ( $d = 4,79 \text{ \AA}$ ). Были предприняты попытки закристаллизовать полиарилаты 7 и 8 отжигом пленок, а также при медленном охлаждении расплава полимера, пластифицированного растворителем (дитолипилметаном).

Однако и после вторичных обработок полимеры имели аморфную структуру. Коникс [8], исследовавший ранее полимер 7, получил его в аморфном виде в условиях высокотемпературной поликонденсации в расплаве.

Результаты определения структуры полиарилатов, синтезированных в различных средах и подвергнутых вторичной обработке, позволяют сделать следующие выводы о связи химического строения и способности к кристаллизации у изученных полиарилатов (под способностью к кристаллизации подразумевается большая или меньшая легкость формирования высококристаллических структур).

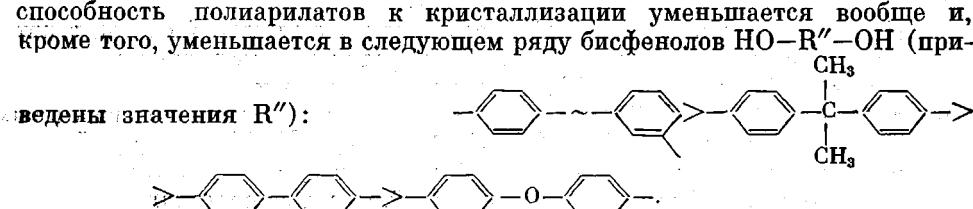
1. В том случае, когда 4,4'-дифенилизопропиленовая группировка находится в бисфенольном фрагменте звена  $\text{--O} \left( \text{--C}_6\text{H}_4 \right) \text{C} \left( \text{CH}_3 \right) \text{--C} \left( \text{CH}_3 \right) \left( \text{--C}_6\text{H}_4 \right) \text{O--}$ , способность полиарилатов к кристаллизации уменьшается в ряду дикарбоновых кислот  $\text{HOOC--R'--COOH}$  следующим образом (приведены



Так, полимеры на основе двух первых членов ряда образуют высококристаллические структуры уже в процессе синтеза, тогда как полимеры на основе последнего члена ряда не удалось закристаллизовать даже при вторичной обработке.

2. В том случае, когда 4,4'-дифениленизопропиленовая группировка

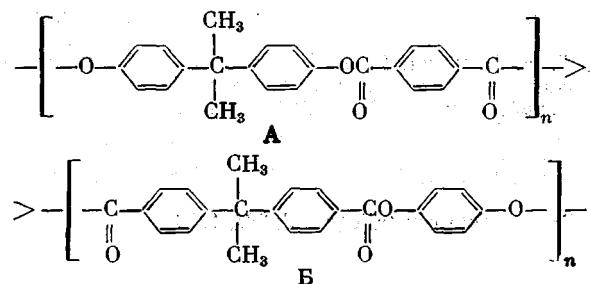
находится в кислотном фрагменте звена



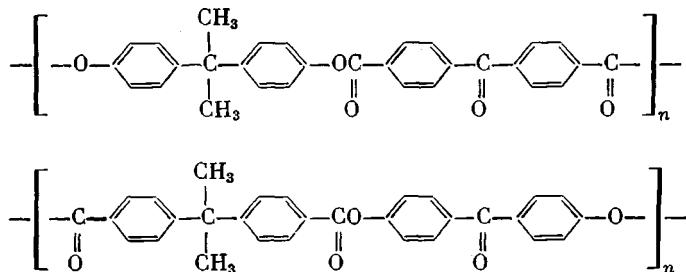
Причем кристаллизация двух первых членов ряда в процессе синтеза происходит только в присутствии осадителя полимеров.

Одной из причин вышеприведенной последовательности по кристаллизуемости полимеров, по-видимому, является расположение карбонильных групп сложноэфирных связей в звене макромолекулы. Влияние положения карбонильных групп на кристаллизуемость полимеров было отмечено и другими авторами, изучавшими сложные полиэфиры [8], в том числе карбовые [2] и карборансодержащие [9] полиарилаты, однако объяснения этим фактам не было дано.

Прежде чем проанализировать это явление, следует подчеркнуть, что в большинстве описанных в литературе примеров относительное повышение кристаллизуемости полимеров происходит при пространственном сближении карбонильных групп в звене макромолекулы. В частности, среди исследованных нами полимеров полиарилат А кристаллизуется лучше, чем полиарилат Б:



Аналогично этому Коникс [8] обнаружил, что из двух полимеров



и

в процессе межфазной поликонденсации кристаллизуется только первый.

Причина указанного явления, с нашей точки зрения, может заключаться в том, что взаимное влияние двух карбонильных групп, находящихся в одном ароматическом кольце, приводит к их трансoidной кон-

формации, например к конформации [10].

Регулярное расположение карбонильных групп в кислотном остатке звена, безусловно, будет повышать регулярность строения всей полимерной цепи, что, в свою очередь, увеличивает способность макромолекул к кристаллизации.

При удалении карбонильных групп друг от друга (ряд I) их взаимное влияние ослабляется, и в результате не происходит фиксации какой-либо одной конформации этих групп, что уменьшает регулярность строения макромолекул и понижает их способность к кристаллизации. Несколько более высокая, чем можно было ожидать, кристаллизуемость полиарилата 9, содержащего 4,4'-дифенилизопропиленовые остатки, как в бисфенольном, так и в кислотном фрагменте звена, по-видимому, обусловлена высокой симметрией строения звена макромолекулы.

В заключение следует подчеркнуть, что различная способность полимеров к кристаллизации приводит к тому, что в одних и тех же условиях проведения поликонденсации могут быть получены полиарилаты с аморфной или кристаллической структурой, которая, как известно, влияет на свойства полимеров, в частности на их теплостойкость и растворимость.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
16 II 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Неравновесная поликонденсация, «Наука», 1972.
2. С. Н. Салазкин, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Л. А. Беридзе, ВИНИТИ, Деп. № 698-75, 1975, РЖХим, 1975, 17C97.
3. Л. А. Беридзе, Диссертация, 1970.
4. Н. Eda, Коге қагаку дзасси, 65, 667, 1962.
5. П. У. Морган, Поликонденсационные процессы синтеза полимеров, «Химия», 1970.
6. В. В. Коршак, Д. Я. Цвяник, Т. М. Бабчинцев, С. В. Виноградова, В. А. Васнецов, А. П. Горшков, Высокомолек. соед., A18, 1259, 1976.
7. А. И. Китайгородский, Докл. АН СССР, 124, 861, 1959.
8. A. Conix, Industr. and Engng. Chem., 51, 147, 1959.
9. П. М. Валецкий, Е. К. Ляменкова, Т. М. Бабчинцев, А. И. Калаев, В. П. Лебедев, С. В. Виноградова, В. И. Станко, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A15, 2200, 1973.
10. M. Bailey, C. I. Brown, Acta crystallogr., 22, 387, 1968.