

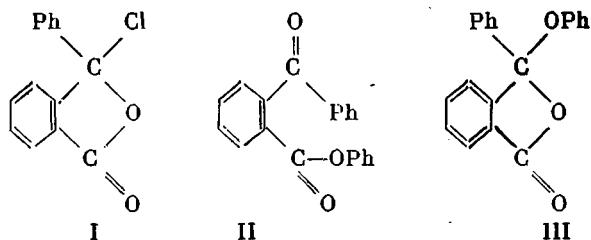
УДК 541.64:543.954:547.58

**СИНТЕЗ КАРДОВЫХ ПОЛИЭФИРОВ НА ОСНОВЕ
ХЛОРАНГИДРИДОВ ДИБЕНЗОИЛФТАЛЕВЫХ КИСЛОТ**

***C. H. Салазкин, В. В. Коршак, С. В. Виноградова,
Г. Н. Мелехина, А. А. Кульков, Л. И. Комарова***

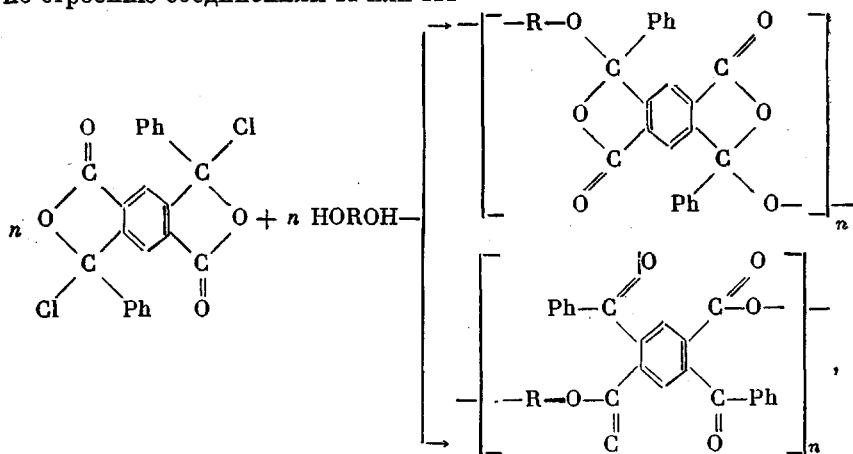
Поликонденсацией дихлорангидридов 2,4-дibenзоилизофталевой и 2,5-dibenzoилтерефталевой кислот с различными бисфенолами осуществлен синтез ароматических полиэфиров. Показано, что проведение процесса в среде органических растворителей в отсутствие акцепторов HCl способствует преимущественно образованию кардовых простых полиэфиров, причем получение этих полимеров происходит в довольно мягких условиях по сравнению с известным синтезом их из ароматических дигалоидных соединений. Исследованы некоторые свойства полученных полимеров.

Известно о высокой реакционной способности хлорангидрида *o*-бензоилбензойной кислоты (I) и его тautомерных превращениях [1, 2]. Нами было показано, что I в зависимости от условий взаимодействия с фенолом образует различные соединения: фениловый эфир *o*-бензоилбензойной кислоты (II) и 3-фенил-3-феноксифталид (III) [3]



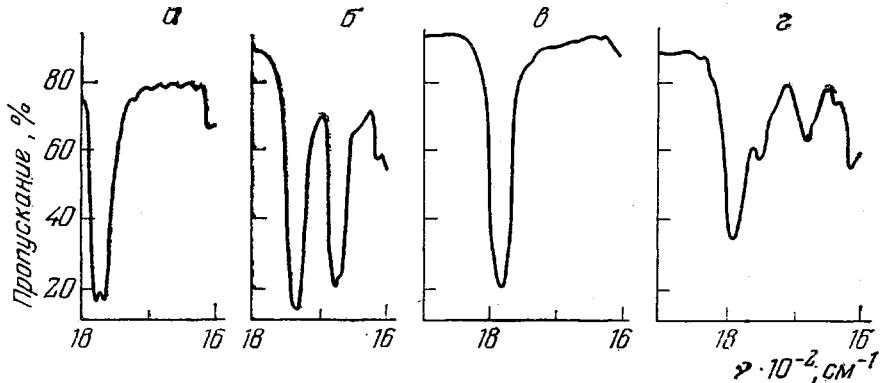
В частности, конденсация I с фенолом в среде третичных аминов или в присутствии их эквивалентных количеств, а также конденсация I с фенолятом приводят к образованию II или смеси II с III, конденсация же I с фенолом без акцепторов HCl в определенных условиях сопровождается образованием только III [3]. Таким образом, регулируя условия синтеза, можно целенаправленно получать любой из данных продуктов. Учитывая это, представлялось интересным исследовать возможность синтеза полимеров на основе дихлорангидридов 2,4-дibenзоилизофталевой (IV) и 2,5-dibenzoилтерефталевой (V) кислот, имеющих строение, сходное с I [4]. При этом можно было ожидать образования полиэфиров двух типов, аналогич-

ных по строению соединениям II или III



относящихся в случае образования структур типа II к сложным полиэфирам, а в случае структур типа III — к простым полиэфирам.

Синтез ароматических простых полиэфиров представлялся нам наиболее интересным, так как есть основания полагать, что лабильность фе-



ИК-спектры полимеров диана и дихлорангидрида 2,5-дibenзоилтерефталевой кислоты и модельных соединений (образцы сняты в гексахлорбутадиене на LiF):

a — 3-фенил-3-феноксифталид (структура III); *b* — фениловый эфир о-бензоилбензойной кислоты (структура II); *c* — полимер структуры типа III; *d* — полимер, содержащий в цепи звенья типа II и III

ноксифталидного фрагмента может открывать широкие возможности для последующей модификации и перегруппировок таких полимеров; кроме того, основываясь на высокой реакционной способности исходных хлорангидридов, можно было надеяться, что синтез простых полиэфиров удастся осуществить в более мягких условиях по сравнению с известными путями синтеза карбовых простых полиэфиров [5]. Исходя из этого, основное внимание в настоящей работе и было удалено изучению условий образования и синтезу именно этих полимеров.

Поликонденсацию осуществляли в различных вариантах: 1) в органических растворителях в присутствии третичных аминов; 2) в органических растворителях без акцепторов HCl; 3) в условиях межфазного процесса (органическая фаза — раствор хлорангидрида в дихлорэтане или ТГФ, водная фаза — раствор натриевого фенолятта; концентрация исходных мономеров в обеих фазах по 0,05–0,10 моль/л). Поскольку в последнем случае удавалось получить только полимеры с преобладанием структуры II, в последующем основное внимание было удалено исследованию двух первых вариантов с целью получения полимера со структурой типа

III. Строение полиэфиров исследовали методом ИК-спектроскопии. О присутствии структуры типа II свидетельствует наличие в ИК-спектре полос поглощения, обусловленных колебаниями карбонильной сложно-эфирной группы $\nu_{C=O}=1740\text{ см}^{-1}$ и кетонной группы $\nu_{C=O}=1680\text{ см}^{-1}$; структура типа III характеризуется наличием в спектре полосы поглощения фталидной группы $\nu_{C=O}=1780\text{ см}^{-1}$ (рисунок). Соотношение структур II и III в получаемых полимерах определяли по отношению оптических плотностей D_{1740}/D_{1780} и D_{1680}/D_{1780} .

Таблица 1

Условия получения и некоторые свойства полимеров на основе дихлорангидрида 2,5-дibenзоилтерфталевой кислоты и бисфенолов
(Синтез в присутствии третичных аминов в дихлорэтане в течение 2 час., во всех опытах концентрация исходных мономеров по 0,2 моль/л, мольное соотношение бисфенол : дихлорангидрид : третичный амин = 1 : 1 : 2)

Полимер №	Бисфенол	Условия синтеза		Выход, %	η_{sp}^{25} , д.л/г (в тетрахлорэтане)	Содержание по данным ИК-спектров структур типов, %		Т. размягч., °С*
		$T, ^\circ\text{C}$ (в ба- не)	трет. амин			II	III	
1	9,9-Бис-(4-оксифе-нил)флуорен	50	Пиридин	22	0,06	30	70	—
2	»	100 **	»	66	0,05	25	75	—
3	»	50	Триэтил-амин	83	0,19	95	5	—
4	»	100 **	»	88	0,15	95	5	—
5	»	100 **	***	92	0,15	0	100	270
6	»	~20	Триэтил-амин	95	0,18	—	—	210
7	»	0	»	93	0,17	—	—	200
8	4,4'-Диоксидифенил	100 **	»	77	0,56 ****	95	5	170
9	4,4'-Диоксидифенил-сульфон	50	Пиридин	37	0,10 ****	95	5	—
10	»	100 **	»	62	0,10 ****	90	10	—
11	»	50	Триэтил-амин	70	0,11 ****	95	5	—
12	»	100 **	»	82	0,20 ****	>95	<5	180
13	4,4'-Диоксидифенил-2,2-пропан	100 **	»	74	0,15	90	10	170
14	»	~20	»	85	0,11	—	—	160
15	»	50	»	86	0,09	—	—	—
16	»	0	»	78	0,11	—	—	—

* За температуру размягчения из термомеханической кривой принята температура, соответствующая точке пересечения касательных к ветвям термомеханической кривой в области начала течения при нагрузке 100 г на пулансон диаметром 4 мм.

** Синтез идет при кипении раствора.

*** Синтез осуществляется в среде бензола без третичного амина в течение 10 час.

**** Вязкость определена в смеси фенол : тетрахлорэтан = 1 : 3 (по весу).

Как видно из табл. 1, поликонденсация V с бисфенолами в органических растворителях в присутствии третичных аминов приводит к образованию полиэфиров, содержащих в своем составе структуры типа II и III и являющихся, по-видимому, сополимерами [6]. Полимер, содержащий только структуру III, образуется при проведении реакции без третичных аминов (табл. 1, полимер 5). На соотношение изомерных эфирных форм в получаемом полимере влияют как условия синтеза, так и химическое строение бисфенола и третичного амина (табл. 1).

Учитывая данные табл. 1, мы провели поликонденсацию IV или V с бисфенолами в органических растворителях без акцепторов HCl при повышенных температурах (табл. 2-3), т. е. в условиях, в которых образуются только полимеры структуры III. И действительно, согласно данным

ИК-спектроскопии, полимеры табл. 2-3 имеют структуру III. Более подробное исследование условий получения полимеров этого типа было осуществлено на примере 4,4'-диоксидифенил-2,2-пропана (диана). Из табл. 2-3 видно, что образование полимера структуры III наблюдается уже при сравнительно низких температурах (70 - 90°) в среде как полярных, так и неполярных растворителей при концентрации исходных веществ $0,5$ - $2,0$ моль/л. Поликонденсация V с дианом практически во всех исследованных случаях протекает в гомогенной среде. Только при поли-

Таблица 2

Синтез полимеров на основе дихлорангидрида 2,5-дibenзоилтерефталевой кислоты и диана

T, °C (в бане)	Условия синтеза		Выход, %	$\eta_{\text{пр}}^{25}$, дж/г (в тетрахлорэтане)
	растворитель	концентрация исходных, моль/л		
90	Бензол	0,5	85	0,42
	»	1,0	85	0,41
	CCl ₄	0,5	76	0,24
	n-Ксиол	0,5	83	0,28
	Хлороформ *	0,5	65	0,24
	1,2-Дихлорэтан	0,5	28	0,14
	»	1,0	94	0,28
	Хлорбензол	0,5	86	0,35
	»	1,0	69	0,24
	1,2,4-Трихлорбензол	0,5	92	0,28
140	»	1,0	81	0,26
	n-Ксиол	0,5	78	0,60
	Хлорбензол	0,5	85	0,65
	»	1,0	86	0,85
	»	2,0	88	0,61
	1,2,4-Трихлорбензол	0,5	81	0,36
	»	1,0	83	0,36
	»	2,0	68	0,45
	m-Дихлорбензол	1,0	88	0,61
	o-Дихлорбензол	1,0	84	0,44
	α -Хлорнафталин	1,0	86	0,41
	Совол	1,0	69	0,39
	Дитолилимметан	1,0	83	0,35

* Синтез проводили при температуре бани 70° .

конденсации в n-ксиоле наблюдалось расслоение, обусловленное ограниченной совместимостью полимера с растворителем.

Выборочно методом светорассеяния были определены ММ полученных полимеров. В частности, ММ полимера на основе диана и V, полученного в хлорбензоле при 140° , составляет 100 000.

Результаты настоящей работы позволяют заключить, что изменение условий поликонденсации хлорангидридов 2,4-дibenзоилизофталевой и 2,5-дibenзоилтерефталевой кислот с бисфенолами дает возможность регулировать химическое строение получаемых полимеров, аналогично ранее исследованному для модельных реакций, причем получение полимеров структуры III — ароматических простых полиэфиров протекает в довольно мягких условиях по сравнению с известным синтезом этих полимеров из ароматических дигалоидных соединений [5]. Таким образом, использование в качестве исходных веществ дихлорангидридов 2,4-дibenзоилизофталевой и 2,5-дibenзоилтерефталевой кислот открыывает возможность нового пути получения ароматических простых полиэфиров карбового типа.

Рентгенографическое исследование синтезированных полимеров показало, что они в основном аморфны за исключением полимера на основе

4,4'-диоксидифенила (полимер 8, табл. 1), который имеет частично кристаллическую структуру.

Большинство полимеров структуры III растворимо в циклогексаноне, ТГФ, диоксане, ДМФ, хлороформе, тетрахлорэтане, метиленхлориде, дихлорэтане, крезоле, бензole, толуоле, хлорбензоле, нитробензоле; в ряде случаев образуются нерастворимые полимеры (полимеры 4, 6, 9 и 11, табл. 3).

Таблица 3

Синтез полимеров на основе дихлорангидрида 2,4-дibenзоилизофталевой кислоты и диана

Полимер, №	Условия синтеза			Выход, %	$\eta_{\text{пр}}^{25}$, дL/g (в тетрахлорэтане)
	растворитель	Т-ра бани, °C	концентрация исходных, моль/л		
1	Бензол	90	1,0	67	0,24
2	»	90	2,0	73	0,18
3	Хлорбензол	140	1,0	80	0,41
4	»	140	2,0	83	—
5	1,2,4-Трихлорбензол	140	1,0	80	0,32
6	»	140	2,0	88	—
7	<i>n</i> -Ксиол	140	1,0	78	0,32
8	<i>m</i> -Дихлорбензол	140	1,0	77	0,31
9	<i>α</i> -Хлорнафталин	140	1,0	76	—
10	Дитолилметан	140	2,0	84	0,36
11	Совол	140	1,0	83	—

Начало изменения в весе полимеров структуры III по данным ТГА при скорости нагревания 4,5 град/мин на воздухе наблюдается при 300–350°; температура размягчения этих полимеров составляет 220–250°.

Исходные состояния. Дихлорангидриды 2,4-дibenзоилизофталевой и 2,5-дibenzoилтерефталевой кислот [4], бисфенолы [7, 8], третичные амины (триэтиламин, пиридин) [9] были очищены по известным методикам и имели константы, соответствующие литературным данным.

Синтез полимеров в присутствии третичных аминов. В предварительно продутую аргоном колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, капилляром для подачи аргона, загружали 0,002 моля бисфенола, 10 мл растворителя и добавляли 0,004 моля пиридина или триэтиламина. Содержимое колбы нагревали до требуемой температуры и добавляли 0,002 моля дихлорангидрида 2,5-дibenзоилизофталевой кислоты. Реакцию проводили в токе аргона в течение 2 час. Раствор охлаждали, полимер высаждали в метанол, отфильтровывали, промывали водой, метанолом и сушили в вакууме при 80°. Условия и результаты синтеза приведены в табл. 1.

Синтез полимеров в органических растворителях без третичных аминов (в качестве примера приведен синтез при концентрации каждого из исходных веществ 1 моль/л.) В конденсационную пробирку, снабженную обратным холодильником, барботером для подачи аргона, загружали по 0,001 моля бисфенола и дихлорангидрида 2,4-дibenзоилизофталевой или 2,5-дibenzoилтерефталевой кислоты и 1 мл растворителя. Содержимое пробирки нагревали до требуемой температуры, выдерживали при ней в токе аргона 10 час. и охлаждали затем до ~20°. В случае растворимых полимеров, реакционную массу растворяли в хлороформе и высаждали полимер в серный эфир. В случае нерастворимых полимеров реакционную массу обрабатывали серным эфиром. Выделенные полимеры отфильтровывали, промывали серным эфиром и сушили в вакууме при 100°. Условия и результаты синтезов приведены в табл. 2–3.

Методика построения калибровочных кривых для определения содержания структур типа II и III в сополимерах. Составляли модельные смеси циклического (III) и нормального (II) эфиров с содержанием в смеси 0,5, 25, 50, 75, 85, 90 и 100% эфира III. ИК-спектры смесей снимали в растворе абсолютного бензола 2%-ной концентрации. По ИК-спектрам определяли оптические плотности полос поглощения 1680, 1740, 1780 cm^{-1} в каждой смеси и строили кривые зависимости отношений оптических плотностей от отношений концентраций вещества.

$$\frac{D_{1780}}{D_{1740}} = a \frac{c_{\text{III}}}{c_{\text{II}}}; \quad \frac{D_{1780}}{D_{1680}} = a \frac{c_{\text{III}}}{c_{\text{II}}}; \quad \frac{D_{1740}}{D_{1780}} = a \frac{c_{\text{II}}}{c_{\text{III}}}; \quad \frac{D_{1680}}{D_{1780}} = a \frac{c_{\text{II}}}{c_{\text{III}}}$$

По построенным кривым оценивали соотношение концентраций структур типа II и III в сополимере и процентное содержание каждой структуры. Аналогичные калибровочные кривые были построены для твердых смесей путем таблетирования в КВг. Относительная ошибка измерения ~10%.

Авторы выражают благодарность Л. В. Дубровиной за определение молекулярных масс.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
26 VII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. *W. Graff, E. Girod, E. Schmid, W. J. Stoll*, Helv. chim. acta, 42, 1085, 1959.
2. *M. Renson*, Bull. Soc. chim. Belges, 70, 77, 1961.
3. *B. B. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, А. А. Кульков*, Ж. орган. химии, 9, 640, 1973.
4. *С. Н. Салазкин, Г. Н. Мелехина, Л. И. Комарова, В. Б. Коршак, С. В. Виноградова*, ВНИТИ, Деп. № 2834-76, 1976.
5. *В. Б. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, А. А. Кульков*, Докл. АН СССР, 208, 360, 1973.
6. *В. А. Васнеев, С. И. Кучанов*, Успехи химии, 42, 2194, 1973.
7. *С. Н. Салазкин, А. И. Калачев, В. Б. Коршак, С. В. Виноградова*, ВНИТИ, Деп. № 1064-75, 1975.
8. *С. Н. Салазкин, В. Б. Коршак, С. В. Виноградова, Л. А. Беридзе, В. А. Панкратов*, ВНИТИ, Деп. № 2833-76, 1976.
9. *С. В. Виноградова, В. А. Васнеев, В. Б. Коршак, Т. И. Мигайшвили*, Высокомолек. соед., A11, 73, 1969.