

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 4

1978

УДК 541.64:539.2:542.954

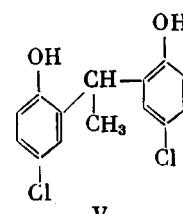
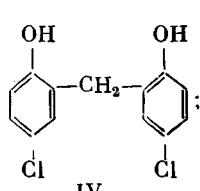
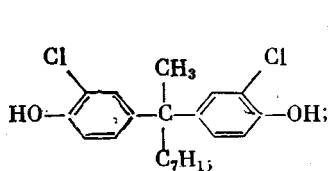
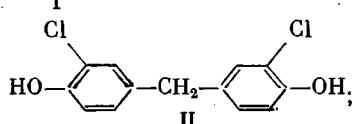
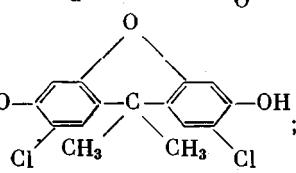
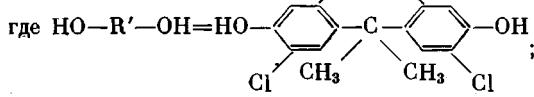
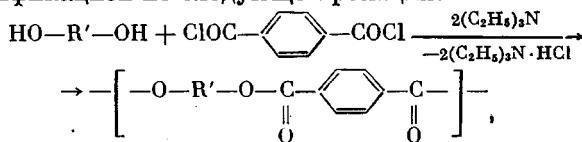
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОНФОРМАЦИОННО-РЕГУЛЯРНЫХ ПОЛИАРИЛАТОВ

*Коршак В. В., Виноградова С. В., Васнев В. А.,
Мусаева Э. Б., Гвоздева Л. Н., Джанашвили М. М.*

Изучено влияние строения бисфенолов и условий проведения акцепторно-катализитической полиэтерификации на пространственную микроструктуру и стереотактичность полииарилатов. Показано, что при полиэтерификации с участием стерически затрудненных бисфенолов типа бис-(2-окси-5-хлорфенил)алканов образуются конформационно-регулярные полииарилаты с высокой степенью упорядоченности структуры. Уменьшение барьера вращения относительно мостиковой группировки в стерически незатрудненном бисфенольном фрагменте также способствует получению конформационно-регулярных полимеров, содержащих один поворотный изомер остатка бисфенола в макромолекулах. Наличие в бисфеноле большой по объему несимметричной мостиковой группировкой способствует формированию атактических полимеров.

Ранее было показано, что при проведении акцепторно-катализитической полиэтерификации хлорангидрида терефталевой кислоты с дизамещенными бисфенолами возможно получение конформационно-регулярных полииарилатов, содержащих в макромолекулах остатки бисфенола с цисоидным или трансоидным расположением заместителей [1–4].

В данной работе исследовано влияние строения бисфенолов и условий синтеза на пространственную микроструктуру, стереотактичность и некоторые другие свойства полииарилатов, получаемых акцепторно-катализитической полиэтерификацией по следующей реакции:



В качестве исходных бисфенолов были использованы бисфенолы, отличающиеся строением мостиковой группировки и ее положением по отношению к OH-группам и обладающие, вследствие этого, как различной заторможенностью вращения вокруг связей C₁-C₂ (C₁ — атом углерода мостиковой группировки, C₂ — атом углерода бензольного кольца), так и энергетической неравноценностью поворотных изомеров.

Акцепторно-катализитическую полиэтерификацию проводили в различных реакционных средах, которые отличались друг от друга полярностью, способностью к специфической сольватации исходных мономеров, а также способностью растворять или вызывать набухание образующихся полиарилатов. В качестве таких органических сред были использованы диоксан, дихлорэтан, ацетон и нитробензол.

Для конформационного анализа синтезированных полиарилатов был применен метод ЯКР-³⁵Cl. Как было показано ранее, политефталаты *бис*-(4-окси-3-хлорфенил)пропана-2,2(дихлордиана) дают в спектре ЯКР-³⁵Cl два сигнала, каждый из которых соответствует одной конформации атомов хлора в макромолекуле [2-4].

3,6-Диокси-9,9-диметилксантен синтезирован конденсацией резорцина с ацетоном в присутствии ZnCl₂ [5]. Т. пл. 266–267°, по лит. данным т. пл. 266° [5].

2,7-Дихлор-3,6-диокси-9,9-диметилксантен получен при хлорировании 3,6-диокси-9,9-диметилксантена хлористым сульфурилом. Т. пл. 165–166°. Найдено, %: С 57,94; Н 4,00; Cl 22,95. C₁₅H₁₂O₃Cl₂. Вычислено, %: С 57,88; Н 3,86; Cl 22,83. Данные ПМР (10%-ный раствор в диметилсульфоксиде, 34°), хим. сдвиг δ, эталон внутренний гексаметилдисилоксан (ГМДС). м.д.: CH₃ – 1,49; Ar₁ – 6,47; Ar₂ – 7,49.

Бис-(4-окси-3-хлорфенил)метан и *бис*-(4-окси-3-хлорфенил)метилгептилметан получены хлорированием Cl₂ соответствующих бисфенолов. Т. пл. *бис*-(4-окси-3-хлорфенил)метана 100,5–101,5°, по лит. данным т. пл. 99–101° [6], *бис*-(4-окси-3-хлорфенил)метилгептилметан представляет собой густую жидкость желтого цвета. Найдено, %: С 66,03; Н 6,68; Cl 18,20. C₂₁H₂₆Cl₂O₂. Вычислено, %: С 66,14; Н 6,82; Cl 18,64.

Бис-(2-окси-5-хлорфенил)метан и 1,1-*бис*-(2-окси-5-хлорфенил)этан синтезированы конденсацией *n*-хлорфенола с соответствующими альдегидами [7, 8]. Т. пл. *бис*-(2-окси-5-хлорфенил)метана 176–177°, по лит. данным т. пл. 176–177° [9]; т. пл. 1,1-*бис*-(2-окси-5-хлорфенил)этана 171–172° [10].

Хлорангидрид терефталевой кислоты очищали фракционной перегонкой в вакууме.

Триэтиламин и растворители очищали по известным методикам [11, 12].

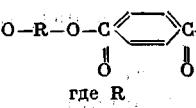
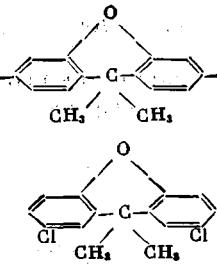
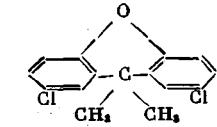
Синтез полиарилатов проводили, добавляя к раствору бисфенола (0,2 моль/л) и триэтиламина хлорангидрида терефталевой кислоты [11]. Продолжительность реакции 1 час, температура 30°, осадитель — метанол. Характеристические вязкости растворов полимеров в тетрахлорэтане (TXЭ) и смеси фенол : TXЭ = 1 : 3 вес. ч. измеряли при 25°. Спектры ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР-³⁵Cl) снимали на импульсном ЯКР-спектрометре ИСШ-1 при температуре жидкого азота.

Изучение спектров ЯКР-³⁵Cl показало, что полиарилат, содержащий в цепи только один пространственный изомер остатка бисфенола, дает в спектре ЯКР только один сигнал. Так, политефталаты 2,7-дихлор-3,6-диокси-9,9-диметилксантена, в макромолекулах которых исключена поворотная изомерия остатка бисфенола из-за наличия в нем двух мостиковых группировок между бензольными ядрами, дают в спектре ЯКР-³⁵Cl один сигнал в области 36,4 МГц.

Наличие в цепях политефталата 2,7-дихлор-3,6-диокси-9,9-диметилксантена только одного конфигурационного изомера остатка бисфенола приводит к тому, что склонность к кристаллизации у этого полимера не снижена по сравнению с политефталатами нехлорированного 3,6-диокси-9,9-диметилксантена (табл. 1). В тех случаях, когда поворотная изомерия в остатке бисфенола возможна, введение атомов хлора в бисфенол заметно затрудняет кристаллизацию полимеров. В частности, политефталат дихлордиана по сравнению с политефталатами *бис*-(4-оксифенил)пропана-2,2(диана) кристаллизуются заметно хуже. В условиях акцепторно-катализитической полиэтерификации кристаллический политефталат дихлордиана образуется лишь в том случае, когда в полимерной цепи содержится преимущественно один конформер остатка бисфенола [3].

Таблица 1

Результаты синтеза и исследование свойств политефталатов
3,6-диокси-9,9-диметилксантена и 2,7-дихлор-3,6-диокси-9,9-диметилксантена

	Реакционная среда	[η], дЛ/г (в ТХЭ)	Данные рентгено-структурного анализа	Т. размягч., °C (из термомеханических кривых) **
	Диоксан	0,33	Аморфный	220
	Дихлорэтан	0,56	Слабо кристаллический	300
	Ацетон	0,34	То же	270
	Нитробензол *	0,96	Аморфный	340
	Диоксан	0,52	Слабо кристаллический	250
	Дихлорэтан	0,67	»	320
	Ацетон	0,57	То же	290
	Нитробензол *	0,59	»	300

* Полимеры во время синтеза остаются в растворе (гомогенная система), в остальных случаях полимеры в самом начале поликонденсации выпадают из реакционного раствора (гетерогенная система).

** За температуру размягчения принята температура, соответствующая точке пересечения касательных к ветвям термомеханической кривой в области, где полимер выходит на течение при нагрузке 0,8 кг/см².

Таблица 2

Результаты синтеза и исследования свойств политефталатов бис-(4-окси-3-хлорфенил) метана

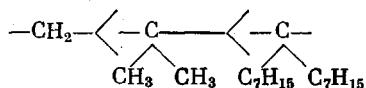
Реакционная среда	[η], дЛ/г в смеси Ф:ТХЭ	Данные рентгеноструктурного анализа	Данные ЯКР- ³⁵ Cl		
			v, МГц	Δv _{1/2} , МГц	сигнал/ шум (по за- писи)
Диоксан *	1,96	Аморфный **	36,0	0,8	3
»	0,67	Кристаллический ***	35,8	0,2	4
Дихлорэтан	0,65	»	35,8	0,3	5
Ацетон	Не растворим	»	35,8	0,2	5
Нитробензол	0,94	»	35,8	0,6	4

* Гомогенная система, в остальных случаях гетерогенная.

** Полярилат получен при быстром (~20 сек.) введении раствора хлорангидрида в диоксане в зону реакции, в остальных случаях (кроме указанного в примечании ***) хлорангидрид введен в твердом виде.

*** Время введения раствора хлорангидрида в зону реакции 15 мин.

Для исследования влияния заторможенности вращения в бисфенольном фрагменте на стереотактичность полиарилатов были сравнены свойства политефталатов бис-(4-окси-3-хлорфенил) алканов с различными мостиковыми группировками, в которых барьер вращения вокруг связей C₁-C₂ возрастает в ряду

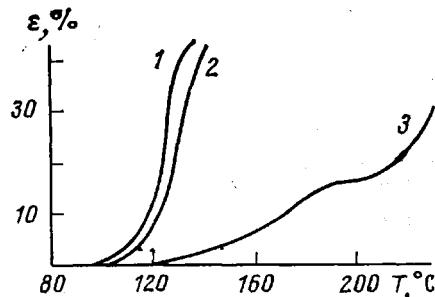


Политефталаты бис-(4-окси-3-хлорфенил) метана, полученные в дихлорэтане и ацетоне, дают в спектре ЯКР-³⁵Cl один узкий сигнал, свидетельствующий о значительной стереотактичности их макромолекул (табл. 2). По-видимому, малый барьер вращения вокруг связей C₁-C₂ способствует легкой кристаллизации полимерных цепей в наиболее благоприятной конформации с минимальной внутренней энергией. Таким образом, уменьшение заторможенности вращения относительно мостиковой группи-

ровки бисфенола благоприятствует формированию стереорегулярных полиарилатов с одной конформационной формой. Почти все политефталаты *бис*-(4-оксифенил) метана и *бис*-(4-окси-3-хлорфенил) метана являются кристаллическими полимерами, обладающими высокими температурами размягчения и плохо растворимы в органических растворителях [5].

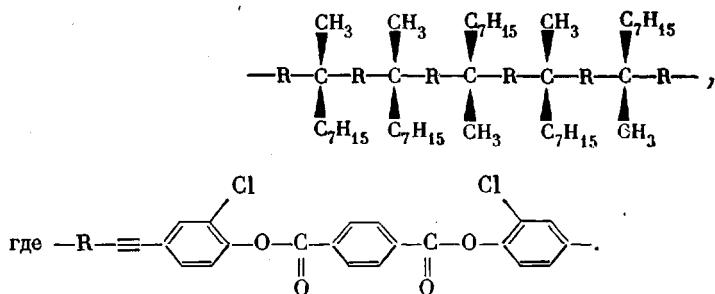
Следует отметить, что при синтезе политефталата дихлордиана в аналогичных условиях, т. е. в гетерогенной системе (в ацетоне) в присутствии триэтиламина, образуется кристаллический полимер, в макромолекулах которого хотя и преобладает один поворотный изомер остатка бисфенола [4], но не в таком количестве, как это имеет место в случае политефталатов бис-(4-окси-3-хлорфенил) метана.

При исследовании политефталатов *bis*-(4-окси-3-хлорфенил)метилгептилметана оказалось, что в макромолекулах этих полимеров отсутствует



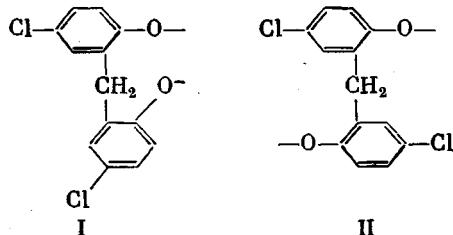
Термомеханические кривые пленок аморфных политефталатов бис-(4-окси-3-хлорфенил)метилгептилметана (1, 2) и дихлордиана (3) [2]; реакционная среда: 1 — диоксан, 2 — ацетон; растягивающее напряжение 25 кГ/см². Пленки получены полимером из раствора в хлороформе

ют какие-либо регулярные последовательности, даже ближнего порядка, конформаций бисфенольного фрагмента. Эти полимеры являются аморфными и не дают сигналов в спектре ЯКР-³⁵Cl. Кроме того, на термо-механических кривых пленок политерафталатов бис-(4-окси-3-хлорфенил)метилпентилметана не наблюдается двух областей быстрого развития деформации, характерных для блок-стереорегулярных полиарилатов, в макромолекулах которых содержатся последовательности различных конформаций бисфенольного фрагмента [2] (рисунок). По-видимому, наличие большой по объему несимметричной мостиковой группировки приводит в условиях акцепторно-катализитической полиэтерификации к получению атактических полиарилатов, имеющих строение, аналогичное строению классических полимеризационных атактических полимеров на основе α -олефинов



Таким образом, приведенные выше данные позволяют заключить, что уменьшение барьера вращения относительно симметричной мостиковой группировки в стерически незатрудненном бисфенольном фрагменте способствует получению конформационно-регулярных полимеров, содержащих один поворотный изомер остатка бисфенола в макромолекулах. Наличие большой по объему, несимметричной мостиковой группировки приводит к формированию атактических полимеров.

При проведении акцепторно-катализитической полиэтерификации с участием стерически затрудненных бисфенолов, *бис*-(2-окси-5-хлорфенил)метана и 1,1-*бис*-(2-окси-5-хлорфенил)этана образуются конформационно-регулярные полииарилаты с высокой степенью упорядоченности структуры. Высокой стереотактичности этих полимеров способствует, по-видимому, значительная энергетическая неравнозначность цисоидных (I) и трансоидных (II) конформаций в остатке бисфенола, что приводит к образованию макромолекул, содержащих главным образом конформацию II.



Политерефталаты *бис*-(2-окси-5-хлорфенил)метана и 1,1-*бис*-(2-окси-5-хлорфенил)этана, полученные в ацетоне и дихлорэтане, дают в спектре ЯКР-³⁵Cl одиночные узкие сигналы, соответствующие одной, по-видимому, трансоидной изомерной форме остатка бисфенола (табл. 3). При проведе-

Таблица 3
Результаты синтеза и исследования свойств политерефталатов
бис-(2-окси-5-хлорфенил)алканов

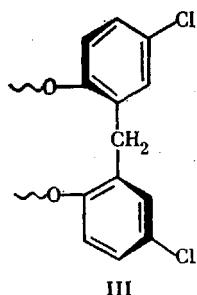
 где R	Реакционная среда	Данные рентгеноструктурного анализа	Данные ЯКР- ³⁵ Cl			
			T, размаяч., °C (в капилляре)	v, МГц	Δv _{1/2} , МГц	сигнал/пум (по записи)
$\text{---CH}_2\text{---}$	Диоксан	Кристаллический	280	35,0; 35,5	0,2; 0,2	10; 10
	Дихлорэтан	То же	310	35,5	0,3	10
	Ацетон	»	290	35,5	0,3	10
	Нитробензол	»	290	35,0; 35,4	0,2; 0,3	3; 10
$\begin{array}{c} \text{---CH---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Диоксан ¹	Слабо кристаллический	210	35,2	0,3	5
	Диоксан ^{1,2}	То же	210	35,1	0,3	7
	Ацетон	Кристаллический	310	35,1	0,2	10

¹ Гомогенная система, в остальных случаях — гетерогенная.

² Полииарилат получен при 50° в течение 5 час., в остальных случаях поликонденсацию проводили при 30° 1 час.

нии полиэтерификации в сильно сольватирующем (диоксане) и высокополярном (нитробензоле) растворителях были получены кристаллические политерефталаты *бис*-(2-окси-5-хлорфенил)метана, дающие в спектре ЯКР-³⁵Cl два узких сигнала. Этот результат позволяет предположить, что в данном случае происходит формирование блок-стереорегулярных полимеров, содержащих регулярные последовательности трансоидных II и, вероятно, склоненных (III) конформаций остатка бисфенола в макромоле-

кулах



III

Наряду со строением исходных соединений и природной реакционной среды на конформационную регулярность полиарилатов оказывает влияние и скорость дозировки реагентов в сферу реакции. Так, кристаллический полимер на основе бис-(4-окси-3-хлорфенил)метана с высокой степенью тактичности образуется при медленном, в течение 15 мин., введении хлорангидрида терефталевой кислоты в зону реакции (табл. 2). Быстрое введение (за 20 сек.) хлорангидрида в зону реакции приводит к получению аморфного атактического полимера, растворимого в реакционной смеси. Полученные результаты позволяют предположить, что уменьшение скорости реакции роста макромолекул способствует фиксации одного, энергетически более выгодного поворотного изомера в остатке бисфенола вследствие кристаллизации полимера при невысоких степенях завершенности поликонденсации.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
4 VII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Т. А. Бабушкина, В. А. Васнеев, С. В. Виноградова, А. В. Васильев, Г. К. Семин, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 1921.
2. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Васнеев, А. В. Васильев, А. А. Аскадский, Т. А. Бабушкина, Г. Л. Слонимский, Г. К. Семин, Ю. К. Годовский, Е. С. Оболонкова, Высокомолек. соед., A16, 294, 1974.
3. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Васнеев, А. В. Васильев, Авт. свид. 419535, 1972; Бюлл. изобретений, 1974, № 10, 73.
4. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Васнеев, Э. Б. Мусаева, А. П. Горшков, Г. К. Семин, Л. Н. Гвоздева, Докл. АН СССР, 226, 350, 1976.
5. V. Hanousek, Пат. ЧССР 88272, 1959; Chem. Abstrs., 54, 8855, 1960.
6. C. A. Buehler, R. L. Brawn, G. M. Holbert, J. M. Fulmer, G. W. Parker, J. Organ. Chem., 6, 902, 1941.
7. K. Krob, Пат. ЧССР 139788, 1971; Chem. Abstrs., 76, 85549, 1972.
8. H. E. Faith, J. Amer. Chem. Soc., 72, 837, 1950.
9. A. Moshfegh, S. Fallab, H. Erlemeyer, Helv. chim. acta, 40, 1157, 1957; Chem. Abstrs., 52, 3744, 1958.
10. P. March, M. Butler, B. Clark, Industr. and Engng Chem., 41, 2176, 1946.
11. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Васнеев, Высокомолек. соед., A10, 1329, 1968.
12. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тунс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF CONFORMATIONALLY REGULAR POLYARYLATES

Korshak V. V., Vinogradova S. V., Vasnev V. A., Musaeva E. B.,
Gvorzdeva L. N., Dzhanaashvili M. M.

Summary

A study has been made of the influence of the bisphenols structure and the acceptor-catalytic polyesterification conditions on the spatial microstructure and stereotacticity of polyarylates. It is shown that polyesterification with participation of sterically hindered bisphenols of the type bis-(2-hydroxy-5-chlorophenyl)alkanes yields conformationally regular polyarylates with a highly ordered structure. The decrease of the rotation barrier around the bridge group in a sterically unhindered bisphenol fragment also contributes to formation of conformationally regular polymers containing one rotational isomer of the bisphenol residue in macromolecules. The presence in bisphenol of a bulky asymmetrical bridge group favors formation of atactic polymers.