

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 8

1979

УДК 541.64 : 532.78

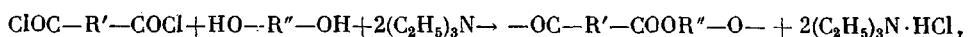
## ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИАРИЛАТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЗАМЕШЕННЫХ БИСФЕНОЛОВ

*Васнецов В. А., Джанашвили М. М., Бабчиницер Т. М.,  
Генин Я. В., Виноградова С. В., Коршак В. В.,  
Цванкин Д. Я.*

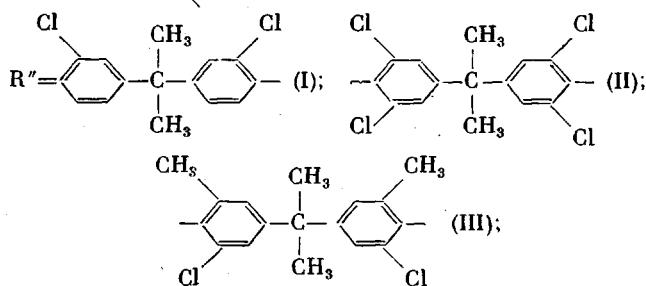
Методом акцепторно-катализитической полиэтерификации синтезированы полиярилаты на основе полизамещенных бисфенолов и определена способность к кристаллизации этих полимеров как в условиях поликонденсационного процесса, так и при вторичной обработке. Установлено, что полярные заместители (Cl) в макромолекуле бисфенола по сравнению с малополярными заместителями ( $\text{CH}_3$ ) положительно влияют на способность полиярилатов к кристаллизации. В случае полярных заместителей заметное влияние на кристаллизуемость полимеров оказывает симметричность их расположения. Проведение акцепторно-катализитической полиэтерификации в гетерогенной системе, когда в самом начале реакции выпадают из раствора низкомолекулярные полимеры, способствует увеличению степени кристалличности полиярилатов.

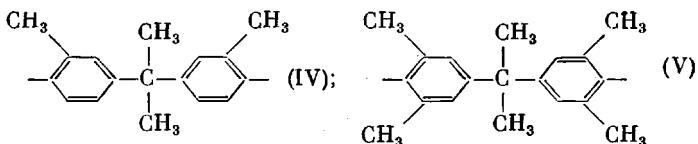
Для получения полимеров с заранее заданными свойствами необходимо изучение влияния химического строения звена и условий проведения реакции на структуру полимеров. В настоящее время синтезировано большое количество полиярилатов на основе бисфенолов и ароматических дикарбоновых кислот [1]. Однако сведения о структуре этих полимеров немногочисленны. Лишь в немногих работах проводили изучение влияния химического строения на склонность полиярилатов к кристаллизации и установлены некоторые принципы регулирования кристалличности этих полимеров [2—4].

В настоящей работе исследовано влияние строения бисфенолов на кристалличность и некоторые свойства полиярилатов, получаемых акцепторно-катализитической полиэтерификацией в присутствии триэтиламина в среде ацетона (осадителя полимеров) или дихлорэтана (растворителя полимеров). В качестве исходных бисфенолов были использованы ди- и тетразамещенные 4,4'-дифенилолпропаны-2,2, содержащие в бензольных ядрах полярные (Cl) и малополярные ( $\text{CH}_3$ ) группы



где  $\text{R}' = -\text{C}_6\text{H}_4-$  (a);  $-[\text{C}_6\text{H}_4]_2-$  (б);  $-[\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4]-$  (в);  $-[\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4]-$  (г);





**2,2-Бис-(4-окси-3-метил-5-хлорфенил)пропан** (диметилдихлордиан) получен хлорированием **2,2-бис-(4-окси-3-метилфенил)пропана** (диметилдиана) хлористым сульфурилом [5]; температура плавления перекристаллизованного из 35%-ной уксусной кислоты продукта 103–103,5°; по лит. данным [5], т. пл. 103–103,5°. **2,2-Бис-(4-окси-3,5-метилфенил)пропан** (тетраметилдиан) получен конденсацией 2,6-диметилфенола с ацетоном при насыщении реакционной смеси сухим HCl. Перекристаллизованный из хлорбензола бисфенол имеет т. пл. 163–164°; по лит. данным [6] т. пл. 164–165°.

Остальные исходные соединения и растворители были очищены по известным методикам и имели константы, соответствующие литературным данным.

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.

Приведенную вязкость растворов 0,05 г полимера в 10 мл симм-тетрахлорэтана определяли при 25°.

Температуры размягчения полимеров определены из термомеханических кривых, снятых при нагрузке 0,8 кГ/см<sup>2</sup> и скорости подъема температуры 70–80 град/час [7]. Температуры размягчения находили по точке пересечения касательных к ветвям термомеханической кривой в области начала деформации.

Рентгенограммы образцов полимеров получены в камере РКД-57 на установке УРС-60. Дифрактограммы порошкообразных или прессованных образцов сняты на дифрактометре ДРОН-1 с CuK<sub>α</sub>-излучением.

Полученные результаты приведены в табл. 1 и 2. Их сопоставление позволяет заключить, что растворяющая способность реакционной среды влияет на структуру образующихся полимеров. Проведение полиэтерификации в гетерогенной системе (в среде осадителя — ацетона) способствует формированию у полимеров кристаллической структуры, тогда как синтез в гомогенной системе (в среде растворителя — дихлорэтана) приводит к образованию аморфных полимеров. Подобное явление наблюдали ранее Соколов с сотр. при синтезе ароматических полиамидов [8].

Большое влияние на структуру полиарилатов оказывает строение дикарбоновой кислоты. Как видно из табл. 1 и 2, все полимеры на основе дихлорангидридов терефталевой или изофталевой кислот могут быть получены в процессе синтеза как в аморфном, так и в кристаллическом виде. Исключение составляют полиарилаты Va — Vg на основе тетраметилдиана, которые со всеми использованными в работе дихлорангидридами дикарбоновых кислот дают полимеры аморфной структуры. Синтез полиарилатов на основе дихлорангидрида 4,4'-дифенилдикарбоновой кислоты приводит к получению полимеров либо газокристаллической (полиарилаты на основе бисфенолов I и II), либо аморфной структуры (полиарилаты на основе бисфенолов III и IV). В случае дихлорангидрида 4,4'-дифенилоксиддикарбоновой кислоты в процессе синтеза были получены полиарилаты только аморфной структуры. Вышеприведенные результаты позволяют заключить, что конформационная жесткость остатка терефталевой и изофталевой кислот способствует кристаллизации полиарилатов в процессе синтеза [4].

Сопоставление результатов по синтезу полиарилатов на основе дихлорангидридов терефталевой и изофталевой кислот и полизамещенных бисфенолов различного строения позволило проследить влияние строения последних на способность полимеров к кристаллизации в процессе их синтеза. Способность полиарилатов к кристаллизации в зависимости от химического строения бисфенола уменьшается в следующем ряду бисфе-

Таблица 1

## Некоторые свойства полиарилатов на основе дихлор- и тетрахлордианов

Полимер	Реакционная среда *	$\eta_{\text{пр}}$ , дЛ/г	Степень кристалличности, %	Т. размягч., °C
Ia	ДХЭ **	1,70	Аморфный	230
	Ацетон	1,20	35	290
IIa	ДХЭ	н. р ***	Кристаллический	360
	Ацетон		То же	320
Ib	ДХЭ	0,68	Аморфный	190
	Ацетон	0,69	35	220
IIb	ДХЭ	0,86	Аморфный	220
	Ацетон	0,65	Кристаллический	220
Ib	ДХЭ	0,59	Аморфный	220
	Ацетон	0,74	Газокристаллический	300
IIb	ДХЭ	0,92	Аморфный	290
	Ацетон	0,80	Газокристаллический	290
Ig	ДХЭ	0,93	Аморфный	210
	Ацетон	1,57	То же	220
IIg	ДХЭ	1,34	Аморфный	—
	Ацетон	1,10	То же	210

\* При проведении полиэтерификации в дихлорэтане образующиеся полимеры остаются в растворе, кроме полимера IIa, который при проведении синтеза в ацетоне в начале реакции выпадает из раствора.

\*\* Дихлорэтан.

\*\*\* Не растворим.

Таблица 2

## Некоторые свойства полиарилатов на основе диметилдиана, диметилдихлордиана и тетраметилдиана

Полимер	Реакционная среда	$\eta_{\text{пр}}$ , дЛ/г	Степень кристалличности, %	Т. размягч., °C
IVa	ДХЭ	2,20	Аморфный	180
	Ацетон	0,66	Кристаллический	240
IIIa	ДХЭ	0,90	Аморфный	240
	Ацетон	0,56	30	250
Va	ДХЭ	0,18	Аморфный	250
	Ацетон	0,18	То же	260
IIb	ДХЭ	0,65	Аморфный	210
	Ацетон	0,62	Кристаллический	220
Vb	ДХЭ	0,18	Аморфный	220
	Ацетон	0,17	То же	240
IIIg	ДХЭ	0,63	Аморфный	210
	Ацетон	0,62	То же	210
Vg	ДХЭ	0,20	Аморфный	240
	Ацетон	0,35	То же	260
IIIb	ДХЭ	0,94	Аморфный	270
	Ацетон	1,70	То же	280

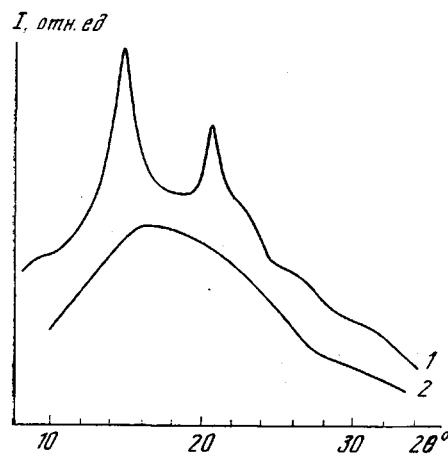
нолов: тетрахлордиан (II) > дихлордиан (I) > диметилдихлордиан (III) ≈ диметилдиан (IV) > тетраметилдиан (V).

Наиболее выраженной способностью к кристаллизации обладают полиарилаты IIa на основе тетрахлордиана и терефталевой кислоты, которая проявляется уже в процессе их синтеза и не зависит от типа использованного растворителя (табл. 1). Эти полимеры имеют отчетливо выраженную кристаллическую структуру.

Полиарилаты Iа, IIIа, IVа в процессе синтеза могут быть получены как с кристаллической (синтез в осадителе), так и с аморфной (синтез в растворителе) структурой (табл. 1 и 2).

В отличие от политетерефталатов полизофталаты тетрахлордиана и дихлордиана в зависимости от растворяющей способности реакционной среды являются аморфными (дихлорэтан) или кристаллическими (ацетон). Полизофталатам IIIб и IVг, полученным в гетерогенной системе (ацетоне), свойственна только слабокристаллическая структура.

Вышеприведенные данные позволяют заключить, что наличие в молекуле бисфенола полярных заместителей (Cl) по сравнению с малополярными заместителями ( $\text{CH}_3$ ) положительно сказывается на способности полиарилатов к кристаллизации в процессе синтеза полимеров. В случае полярных заместителей заметное влияние на кристаллизуемость полимеров оказывает симметричность их расположения. Так, способность к кристаллизации полиарилатов увеличивается при переходе от полиарилатов диметилдихлордиана и дихлордиана к полиарилатам тетрахлордиана. Симметричность расположения в молекуле бисфенола малополярных заместителей оказывает, по-видимому, меньшее влияние, чем гибкость цепи, вследствие чего все полученные в настоящей работе полимеры на основе тетраметилдиана имеют аморфную структуру.



Дифрактограммы политетерефталата диметилдихлордиана, полученного в ацетоне (1) и дихлорэтане (2)

Дифрактограммы политетерефталатов диметилдихлордиана, синтезированных в среде осадителя и в среде растворителя полимера. В первом случае (кривая 1) дифрактограмма полимера имеет два кристаллических рефлекса с центром  $2\theta=14,5^\circ$  и  $2\theta=20,5^\circ$ . Во втором случае (кривая 2) на дифрактограмме имеется только аморфное гало. Расчет показал [9], что полимер, полученный в среде осадителя, имеет степень кристалличности  $\sim 30\%$ . Качественная оценка дифрактограмм полимеров на основе терефталевой кислоты и тетрахлордиана показывает, что степень их кристалличности также составляет  $\sim 30-40\%$ .

Для более полной оценки характера влияния строения полизамещенных бисфенолов на кристаллизацию полиарилатов была исследована способность полимеров к изменению их структуры после синтеза в процессе вторичной обработки. Однако оказалось, что отжиг полиарилатов в течение 7–8 час. при температурах на  $20-30^\circ$  ниже их температуры размягчения с последующим медленным (2–3 часа) охлаждением образцов до комнатной температуры не влияет на их структуру. В частности, степень кристалличности полимеров IIа, IIб и IIв (табл. 1) и полимеров IVа, IIIа и IIIб (табл. 2) не увеличилась. Этот факт свидетельствует о том, что кристаллизация таких жесткоцепных полимеров значительно легче происходит в процессе роста их макромолекул при поликонденсации, чем при вторичной термообработке после синтеза. Причина этого, вероятно, заключается в том, что при проведении поликонденсации в среде осадителя на начальных стадиях процесса выпадают олигомеры, обладающие, как правило, высокой способностью к кристаллизации [9]. Существенным является то обстоятельство, что образование кристаллических структур не исключает

чает в принципе дальнейший рост макромолекул выпавшего полимера.

В заключение следует подчеркнуть, что возможность получения одного и того же полиарилата в аморфном или в кристаллическом виде позволяет варьировать его свойства. Как видно из табл. 1 и 2, теплостойкость кристаллических полимеров по сравнению с аморфными того же строения в ряде случаев заметно выше. С другой стороны, переход к аморфным полимерам повышает их растворимость, что может быть использовано при переработке в изделия.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
19 VII 1978

#### 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, ВНИТИ, Деп. № 698-75, 1975; РЖХим., 1975, 17C97.
3. В. В. Коршак, В. А. Васнецов, А. П. Горшков, С. В. Виноградова, Т. М. Бабчинцер, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., Б21, 167, 1979.
4. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Т. М. Бабчинцер, М. Г. Кешелава, В. А. Васнецов, Ц. А. Гогуадзе, Д. А. Цванкин, Высокомолек. соед., А18, 2103, 1976.
5. А. М. Серебрянныи, И. М. Билик, Н. М. Миронова, Методы получения химических реагентов и препаратов, НИИТЭХим, вып. 20, 1969, стр. 30.
6. R. F. Curtis, J. Chem. Soc., 1962, 415.
7. Б. Л. Цетлин, В. И. Гаврилов, М. А. Веселовская, В. В. Кочкин, Заводск. лаб., 22, 352, 1956.
8. Л. Б. Соколов, В. Д. Герасимов, В. М. Савинов, В. К. Беляков, Термостойкие ароматические полiamиды, «Химия», 1975.
9. В. В. Коршак, Д. Я. Цванкин, Т. М. Бабчинцер, А. П. Горшков, В. А. Васнецов, А. В. Васильев, С. В. Виноградова, Высокомолек. соед., А18, 1259, 1976.

---

#### SPECIFIC FEATURES OF THE CRYSTALLIZATION OF POLYARYLATES BASED ON POLYSUBSTITUTED BISPHENOLS

Vasnev V. A., Dzhanashvili M. M., Babchinits T. M.,  
Gentn Ya. V., Vinogradova S. V., Korshak V. V.,  
Tsvankin D. Ya.

#### Summary

Using the method of acceptor catalytic polyetherification, polyarylates have been synthesized on the basis of polysubstituted bisphenols and their ability to crystallization has been determined both under the conditions of polycondensation process and also at the secondary treatment. It is found that polar substituents (Cl) in a bisphenol macromolecule, as compared to low polar substituents ( $\text{CH}_3$ ), positively affect the crystallizability of polyarylates. In case of polar substituents, a noticeable effect of the crystallizability of polymers exerts the symmetry of their disposition. The carrying out of acceptor catalytic polyetherification in a heterogeneous system when at the very beginning of reaction low molecular polymers precipitate from solution, promotes to increase of the crystallinity degree of polyarylates.