

УДК 541.64:539.2

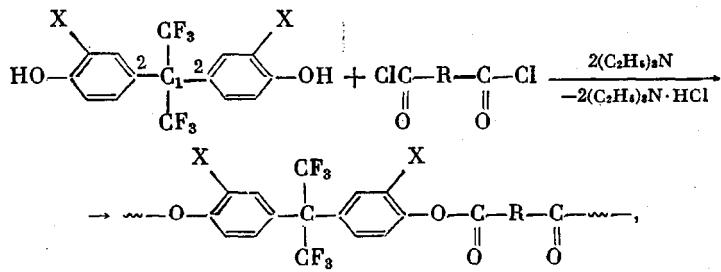
**ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИАРИЛАТОВ НА ОСНОВЕ  
БИСФЕНОЛОВ С ГЕКСАФТОРИЗОПРОПИЛИДЕНОВОЙ  
ГРУППИРОВКОЙ**

*Коршак В. В., Васнев В. А., Виноградова С. В.,  
Бабчиницер Т. М., Джанагишили М. М.,  
Генин Я. В., Кешелава Р. Г.*

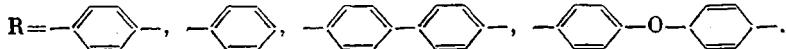
Изучение влияния химического строения исходных соединений (бисфенолов и дихлорангидридов дикарбоновых кислот) и условий проведения акцепторно-катализитической полиэтерификации на структуру и свойства полиарилатов показало, что замена в молекуле бисфенола изопропилиденовой группировкой на гексафторизопропиленовую влияет на способность полимеров к образованию кристаллических структур. Это различие особенно заметно в случае *o,o'*-дихлорзамещенных бисфенолов. Установлено, что политефталаты дихлоргексафтордиана кристаллизуются в процессе синтеза заметно хуже политефталатов дихлордиана и требуется создание особых условий проведения реакции для получения указанных полимеров с кристаллической структурой.

Ранее нами было показано, что на пространственную микроструктуру полиарилатов, синтезированных акцепторно-катализитической полиэтерификацией, заметное влияние оказывают природа, количество и взаимное расположение заместителей в молекуле *n,n'*-дифенололпропана-2,2 (диана) [1].

Представляло интерес ввести заместители в изопропилиденовую группировку бисфенола, что должно увеличить заторможенность вращения вокруг связей C<sub>1</sub>—C<sub>2</sub> и соответствующим образом повлиять на способность полимеров к кристаллизации. С этой целью в данной работе для синтеза полиарилатов методом акцепторно-катализитической полиэтерификации были использованы *n,n'*-дифенилгексафторпропан-2,2 (гексафтордиан) (I) и ранее не описанный *o,o'*-дихлорзамещенный гексафтордиан (дихлоргексафтордиан) (II).



где X = H (I), Cl (II);



Синтезированные нами полиарилаты на основе гексафтордиана и ди-

хлоргексафтордиана были сопоставлены с ранее описанными полиарилатами на основе диана и дихлордиана [2–5].

Дихлоргексафтордиан получили по следующей методике: в трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром и отводной трубкой, соединенной со склянкой Дрекселя, содержащей раствор для поглощения выделяющихся газов, внесли 0,41 г (0,0012 моль/л) гексафтордиана в 2,5 мл хлороформа и 0,25 мл (0,003 моль/л) хлористого сульфурила, перемешивали 1 ч при 50° и 6 ч при 67°, после чего из реакционной смеси упаривали хлороформ. Дважды перекристаллизованный из 30%-ной уксусной кислоты с добавкой активированного угля продукт имел т. пл. 117–118°.

Найдено, %: C=44,57; H=2,14; F=27,83; Cl=17,44,  $C_{12}H_8F_6Cl_2O_2$ . Вычислено, %: C=44,44; H=2,02; F=28,15, Cl=17,53.  $R_f$ =0,348 (тонкослойная хроматография на пластинах «Силуфол», элюент ацетон: бензол в объемном соотношении 1:5).

Остальные исходные соединения были получены и очищены по уже описанным методикам; их константы соответствовали литературным данным.

Синтез полиарилатов проводили методом акцепторно-катализитической полизетерификации в течение 1 ч при 30° в различных органических растворителях в присутствии триэтиламина [1]. Исходные соединения вводили в реакционный раствор в следующей последовательности (в скобках указана концентрация реагентов в моль/л): бисфенол (0,2); третичный амин (0,4), дихлорангидрид дикарбоновой кислоты (0,2).

Структурные исследования полимеров проводили на дифрактометре ДРОН-1 с  $CuK\alpha$ -излучением и на приборе УРС-60.

Термомеханические кривые полимеров сняты в лаборатории физики полимеров ИНЭОС АН СССР на приборе Цетлина [6]. Для испытания из полимеров готовили таблетки диаметром 4,5 мм и толщиной 2 мм. Давление на штанген диаметром 4 мм соответствовало 100 г. Температуру поднимали со скоростью 70–80 град/ч. Температуру размягчения находили по точке пересечения касательных к ветвям термомеханической кривой в области начала деформации.

Результаты синтеза и исследований некоторых свойств полиарилатов на основе диана и гексафтордиана приведены в табл. 1. Анализ данных таблицы показывает, что полите- и полизофталаты диана независимо от того, в какой органической среде они были получены (в дихлорэтане или ацетоне), являются кристаллическими полимерами (табл. 1 и 2).

Политефталаты гексафтордиана, так же как политефталаты диана, в начале реакции выпадают из раствора и имеют кристаллическую структуру (табл. 1, образец 1). Напротив, полизофталаты гексафтордиана аморфны (табл. 1, образец 2). Одна из причин формирования неупорядоченной структуры этих полимеров могла быть связана с тем, что макромолекулы растут в растворе (в гомогенной системе). В самом деле, ранее было показано, что при проведении акцепторно-катализитической полизетерификации в гомогенной системе по сравнению с гетерогенной создаются менее благоприятные условия для формирования кристаллической структуры полимера [5, 7].

На основании этих данных был проведен поиск условий синтеза полизофталата гексафтордиана в гетерогенной системе. Использование различных органических сред показало, что при синтезе полиарилата в смеси ацетона с гептаном полимер выпадает из раствора. Для сопоставления результатов наряду с полизофталатом гексафтордиана в этой же среде был получен и полизофталат диана, который также в ходе синтеза количественно выпадает из реакционного раствора. Однако, оказалось, что образующиеся полиарилаты имеют различные структуры: полизофталат диана – кристаллический полимер, а полизофталат гексафтордиана – аморфный (табл. 1, образец 2). Таким образом, несмотря на то что были подобраны достаточно благоприятные условия для формирования у полимеров упорядоченной структуры, не удалось получить кристаллический полизофталат гексафтордиана. Оказалась неэффективной и попытка кристаллизации этого полимера при вторичной обработке: при отжиге полиарилата в течение 7–8 ч при температуре на 20–30° ниже его температуры размягчения с последующим медленным (в течение 2–3 ч) охлаждением образца до комнатной температуры. После указанной обработки полиарилат остался аморфным.

Переход от одноядерных к биядерным дикарбоновым кислотам показал, что по своей способности образовывать упорядоченные структуры

Таблица 1

## Результаты синтеза и некоторые свойства полиарилатов на основе диана и гексафтордиана \*

Образец	Повторяющееся звено полимера	Реакционная среда	Поведение полимера в ходе синтеза **	$\eta_{\text{пр.}}$ , дЛ/г***	$T^{\circ}$ размягч	Кристалличность
1		ДХЭ	ос	0,73	350	45%
			ос	Не растворяется	310	Кристаллический
		Ацетон	ос	0,38	360	50%
			ос	0,48	290	Кристаллический
2		ДХЭ	ос	0,99	280	45%
			ос	0,49	210	Аморфный
		Ацетон	ос	0,28	300	55%
			р	0,89	220	Аморфный
		Ацетон : <i>n</i> -гептан = 50 : 50 об. %	ос	0,18	280	Кристаллический
			ос	0,70	200	Аморфный
3		ДХЭ	р	0,79	370	Мезаморфный
			р	1,31	260	Мезаморфный
		Ацетон	ос	0,61	360	Мезаморфный
			ос	0,66	340	Кристаллический
4		ДХЭ	р	0,40	180	Аморфный
			р	1,41	220	Аморфный
		Ацетон	р	1,21	190	Аморфный
			р	2,07 ****	220	Аморфный

\* В числителе данные для полиарилатов диана, в знаменателе — для гексафтордиана.

\*\* Здесь и в табл. 2 и 3 ос — полимер в процессе синтеза выпадает из раствора, а р — остается в реакционном растворе, после окончания полиэтерификации высажен метанолом.

\*\*\* Приведенные вязкости растворов 0,05 г полимера в 10 мл тетрахлорэтила измерены при 25°.

\*\*\*\* Выход 87%, из реакционного раствора выпадает полимер с  $\eta_{\text{пр.}} = 0,83$  дЛ/г и выходом 11%, в остальных случаях выход полимеров составляет 97 — 99%.

Примечание.  $\Phi = -O-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Y}_2)-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Y}_2)-O-C(=O)-$ , где  $\text{Y} = \text{H}$  (диан) и  $\text{F}$  (гексафтордиан).

Таблица 2

## Результаты синтеза и некоторые свойства полиарилатов на основе дихлордиана и дихлоргексафтордиана \*

Образец, №	Повторяющееся звено полимера	Реакционная среда	Поведение полимера в ходе синтеза	$\eta_{\text{пр}}(\text{тетрахлорэтан}), \text{дл/г}$	$T^{\circ}\text{размягч}$	Кристалличность
1	$\Phi' - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(=\text{O}) -$	ДХЭ	p	1,70	230	Аморфный
			p	1,06	250	Аморфный
		Ацетон	ос	1,20	290	35%
			р	0,79	240	Аморфный
2	$\Phi' - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(=\text{O}) -$	ДХЭ	p	0,68	240	Аморфный
			ос	0,30	170	Кристаллический
		Ацетон	ос	0,68	220	35%
			ос	0,18	170	Кристаллический
3	$\Phi' - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(=\text{O}) -$	ДХЭ	p	0,59	220	Аморфный
			p	1,93	260	Кристаллический
		Ацетон	ос	0,74	300	Аморфный
			ос	1,64 **	250	Кристаллический
4	$\Phi' - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(=\text{O}) -$	ДХЭ	p	0,93	210	Аморфный
			p	0,84	190	Аморфный
		Ацетон	ос	1,57	220	Аморфный
			ос	1,25 **	220	Аморфный

\* Выход 86%, из реакционного раствора высажен кристаллический полимер с  $\eta_{\text{пр}} = 0,36 \text{ дл/г}$  и выходом 10%.\*\* Выход 87%, из реакционного раствора высажен аморфный полимер с  $\eta_{\text{пр}} = 0,44 \text{ дл/г}$  и выходом 10%.

Примечание.  $\Phi' = -\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})_2-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CY}_2)_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ , где  $\text{Y} = \text{H}$  (дихлордиан) и  $\text{F}$  (дихлоргексафтордиан).

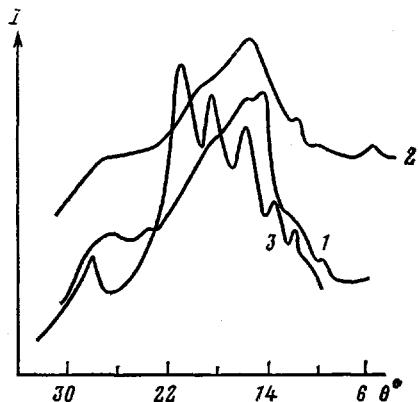
полиарилаты на основе диана и гексафтордиана мало отличаются друг от друга. Так, при использовании дихлорангидрида 4,4'-дифенилдикарбоновой кислоты образуются, как правило, полимеры с мезоморфной структурой (табл. 1, образец 3), а в случае дихлорангидрида 4,4'-дифенилоксиддикарбоновой кислоты — с аморфной (табл. 1, образец 4). Варьирование условиями синтеза (постепенная дозировка дихлорангидрида 4,4'-дифенилоксиддикарбоновой кислоты, осуществление полиэтерификации в гетерогенной системе в бинарной смеси растворителей) и проведение вторичной обработки полимера не привело к получению кристаллических полиарилатов.

Вся совокупность изложенных выше результатов позволяет заключить, что замена мостиковой группировки в бисфенольном фрагменте звена полиарилата, а именно изопропилиденовой на гексафтозопропилиденовую, приводит к тому, что способность полиарилатов к образованию кристаллической структуры в ходе акцепторно-кatalитической полиэтерификации в ряде случаев заметно уменьшается. Полизофтальат гексафтордиана не удалось получить кристаллическим ни в процессе синтеза, ни при вторичной обработке. В частности, даже выпадение полизофтальата гексафтордиана из раствора в ходе синтеза не приводит к образованию полимера с кристаллической структурой.

Более существенное различие в способности полимеров образовывать упорядоченные структуры, как будет показано ниже, было найдено при сопоставлении полиарилатов на основе *o,o'*-дихлорзамещенных бисфенолов: дихлордиана и дихлоргексафтордиана (табл. 2).

В результате синтеза и исследования свойств полиарилатов на основе дихлордиана и дихлоргексафтордиана было установлено, что политефталат дихлордиана, полученный в гомогенной системе (в дихлорэтане) имеет аморфную структуру, в то время как проведение реакции в гетерогенной системе (в ацетоне) приводит к получению кристаллического полимера (табл. 2, образец 1; рисунок, кривая 3).

Политефталат дихлоргексафтордиана, полученный в тех же средах, что и политефталат дихлордиана, был аморфным (табл. 2, образец 1; рисунок, кривые 1, 2). Анализируя причины этого различия, следует принять во внимание тот факт, что замена метильной группы на электроноакцепторную гексафторметильную в изопропилиденовом мостике существенно (более чем на два порядка) повышает кислотность бисфенолов. Так, методом ЯМР [8] было установлено, что АрК<sub>1</sub> (в изопропиловом спирте) диана, дихлордиана, гексафтордиана и дихлоргексафтордиана соответственно равны 5,92; 4,40; 3,50 и 1,35. Полученные значения позволяют заключить, что акцепторно-катализическая полиэтерификация фторсодержащих бисфенолов по сравнению с нефторированными аналогами будет протекать с более высокой скоростью [9]. В то же время, как было показано нами ранее [10], ускорение реакции препятствует выпадению из раствора низкомолекулярных кристаллических полимеров, которые и определяют упорядоченность физической структуры образующихся полиарилатов. Были предприняты попытки повысить кристалличность политефталата дихлоргексафтордиана, замедлив скорость полиэтерификации. С этой целью раствор дихлорангидрида терефталевой кислоты постепенно



Дифрактограммы политефталатов дихлоргексафтордиана, полученных в дихлорэтане (1) и ацетоне (2), а также политефталата дихлордиана, полученного в ацетоне (3)

(в течение 15 мин) вводили в сферу реакции (табл. 3). Оказалось, что при проведении реакции в ацетоне часть политефталата дихлоргексафтордиана выпадает из раствора и имеет несколько более упорядоченную структуру (два кристаллических рефлекса на дебаеграмме) по сравнению с аморфной структурой политефталата дихлоргексафтордиана, остающейся в растворе.

Варырование составом органической среды позволило усилить этот эффект. Действительно, проведение полиэтерификации в смеси ацетона с *n*-гептаном (50:50 об. %) позволило получить полиарилаты с высокой степенью кристалличности (табл. 3). При этом и политефталат, выпав-

Таблица 3

**Результаты синтеза и исследования политефталата дихлоргексафтордиана \***

Реакционная среда	Поведение полимера в ходе синтеза	Выход, %	$\eta_{\text{пр}} \text{ (тетрахлорэтан), дл/г}$	Кристалличность
Ацетон	р ос	34 62	0,62 0,84	Аморфный Слабокристаллический
Бензол	р ос	68 20	0,40 0,23	Аморфный Аморфный
Диоксан	р ос	21 68	0,32 0,28	Аморфный Аморфный
Бензол : <i>n</i> -гексан = = 30 : 70 об. %	ос	96	0,26	Аморфный
Ацетон : <i>n</i> -гептан = = 50 : 50 об. %	р ос	67 30	0,13 0,28	Кристаллический Кристаллический

\* К 20 мл раствора дихлоргексафтордиана (0,25 моль/л) и триэтиламина (0,50 моль/л) при 30° в течение 15 мин добавляли 5 мл раствора дихлорангидрида (1 моль/л), после чего реакцию продолжали в течение 1 ч.

ший в осадок в первые же минуты синтеза, и политефталат, оставшийся в растворе и после окончания синтеза высаженный метанолом, имели ярко выраженную кристаллическую структуру (на дебаеграмме четыре кристаллических рефлекса) (табл. 3).

Были предприняты попытки увеличить упорядоченность политефталата дихлоргексафтордиана вторичной обработкой. Для этого использовали различные способы вторичной обработки, в том числе и те, которые ранее позволили закристаллизовать политефталат дихлордиана [7]. Однако структура политефталата дихлоргексафтордиана в большинстве случаев оставалась неизменной. Закристаллизовать этот полиарилат удалось только его растворением в диоксане или в бензоле и последующим медленным испарением растворителя. Таким образом, несмотря на то что по сравнению с политефталатами дихлордиана политефталаты дихлоргексафтордиана проявляют значительно меньшую способность к образованию упорядоченных структур, можно, варьируя условиями проведения синтеза и вторичной обработки, получить их в кристаллическом виде.

Замена дихлорангидрида терефталевой кислоты на дихлорангидрид изофтальевой кислоты в случае полиарилатов на основе дихлордиана фактически не приводит к изменению наблюдаемой закономерности. Как и политефталаты, полизофтальаты дихлордиана, полученные в гомогенной среде (в дихлорэтане), аморфны, а в гетерогенной (в ацетоне) — кристаллически (табл. 2, образец 2).

По-другому ведут себя полизофтальаты дихлоргексафтордиана. В от-

личие от политетрафталатов полизофтальаты дихлоргексафтордиана получаются в дихлорэтане и ацетоне, в самом начале реакции выпадают из раствора, имея ярко выраженную кристаллическую структуру (табл. 2, образец 2).

Переход от одно- к двухъядерным дикарбоновым кислотам сохраняет различную способность к образованию упорядоченных структур у поли-арилатов на основе дихлордиана и дихлоргексафтордиана. Так, если поли-арилаты на основе дихлордиана и дихлорангидрида 4,4'-дифенилдикарбоновой кислоты, полученные в гомогенной среде (в дихлорэтане), имеют аморфную структуру, а в гетерогенной (в ацетоне) — мезоморфную, то полиарилаты на основе дихлоргексафтордиана и дихлорангидрида 4,4'-дифенилдикарбоновой кислоты независимо от того, в какой среде (в дихлорэтане или ацетоне) они получены, кристалличны (табл. 2, образец 3). Интересно отметить, что полиарилат на основе дихлоргексафтордиана и дихлорангидрида 4,4'-дифенилдикарбоновой кислоты, получаемый в дихлорэтане, в ходе синтеза остается в растворе. Высаженный из раствора метанолом, этот полимер имеет хотя и слабо выраженную, но упорядоченную структуру. Полиарилат дихлоргексафтордиана, получаемый в гетерогенной среде (в ацетоне), в начале процесса частично выпадает из раствора, но большая его часть остается в растворе. Как выпавший полиарилат, так и полиарилат, оставшийся в растворе и далее высаженный из раствора метанолом, имеют кристаллическую структуру, причем выраженную более четко, чем для полиарилата, полученного в дихлорэтане.

В случае дихлорангидрида 4,4'-дифенилоксиддикарбоновой кислоты полиарилаты как на основе дихлордиана, так и на основе дихлоргексафтордиана независимо от типа органической среды имеют аморфную структуру (табл. 2, образец 4).

Таким образом, замена в молекуле бисфенола изопропилиденовой группировки на гексафторпропилиденовую влияет на способность полиарилатов кристаллизоваться в процессе полиэтерификации. Это, по-видимому, связано не только с различной реакционной способностью бисфенолов, но и с различной заторможенностью вращения вокруг связей C<sub>1</sub>—C<sub>2</sub> в этих мономерах. Замена изопропилиденовой группировки на гексафторизопропилиденовую повышает устойчивость образующихся поворотных изомеров бисфенольного фрагмента в макромолекулах, что увеличивает конформационную стабильность полиарилатов дихлоргексафтордиана. С одной стороны, это приводит к повышению стереотактичности и степени кристалличности конформационно-регулярных полимеров [2—4], получаемых акцепторно-кatalитической полиэтерификацией дихлоргексафтордиана и дихлорангидрида изофтальевой или 4,4'-дифенилдикарбоновой кислот, с другой — затрудняет кристаллизацию аморфных атактических политетрафталатов дихлоргексафтордиана вторичной обработкой.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Васнеев В. А., Джанашвили М. М., Бабчинциер Т. М., Генин Я. М., Виноградова С. В., Коршак В. В., Цванкин Д. Я. Особенности кристаллизации полиарилатов на основе полизамещенных бисфенолов. — Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 8, с. 1813.
2. Коршак В. В., Бабушкина Т. А., Васнеев В. А., Виноградова С. В., Васильев А. В., Семин Г. К. О кристаллических формах полиарилатов бис-(4-окси-3-хлорфенил)-2,2-пропана. — Изв. АН СССР. Серия химич., 1970, № 8, с. 1921.
3. Коршак В. В., Слонимский Г. Л., Виноградова С. В., Аскадский А. А., Васильев А. В., Васнеев В. А., Бычко К. А. О поворотных изомерах в полиарилатах на основе дихлордиана. — Докл. АН СССР, 1971, т. 199, № 3, с. 607.
4. Коршак В. В., Виноградова С. В., Васнеев В. А., Васильев А. В., Аскадский А. А., Бабушкина Т. А., Слонимский Г. Л., Семин Г. К., Годовский Ю. К., Облонкова Е. С. О поворотной изомерии в полиарилатах, полученных низкотемпературной полиэтерификацией. — Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 2, с. 291.
5. Кешелава М. Г. Синтез и исследование полиарилатов различной пространственной микроструктуры: Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1976, 126 с.

6. Петлин Б. Л., Гаврилов В. И., Великовская Н. А., Кочкин В. В. Прибор для исследования термомеханических характеристик полимеров.—Заводск. лаб., 1956, т. 22, № 3, с. 352.
7. Коршак В. В., Цванкин Д. Я., Бабчинцер Т. М., Горшков А. П., Васнеев В. А., Васильев А. В., Виноградова С. В. Кристаллизация политефталатов бис-(4-окси-3-хлорфенил)-2,2-пропана.—Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 6, с. 1259.
8. Микитаев А. К., Васнеев В. А., Мусаев Ю. И., Мусаева Э. Б., Виноградова С. В. Оценка кислотности бисфенолов методом спектроскопии ПМР.—Изв. АН СССР. Серия химич. 1976, № 9, с. 2133.
9. Васнеев В. А., Виноградова С. В. Успехи в области акцепторно-катализитической полистерификации.—Успехи химии, 1979, т. 48, № 1, с. 30.
10. Коршак В. В., Васнеев В. А., Горшков А. А., Виноградова С. В., Бабчинцер Т. М., Цванкин Д. Я. Некоторые закономерности кристаллизации полиарилатов.—Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 3, с. 167.

Институт элементоорганических  
соединений им. А. Н. Несмеянова  
АН СССР

Поступила в редакцию  
21.VIII.1980

## FEATURES OF CRYSTALLIZATION OF POLYARYLATES ON THE BASIS OF *bis*-PHENOLS WITH HEXAFLUOROISOPROPYLIDENE FRAGMENT

*Korshak V. V., Vasnev V. A., Vinogradova S. V.,  
Babtchinitscher T. M., Dzhanashvili M. M., Genin Ya. V.,  
Keshelava R. G.*

### Summary

The influence of chemical structure of initial compounds (*bis*-phenols and dicarboxylic dichlorides) and reaction conditions of acceptor-catalytic polyesterification on the structure and properties of polyarylates has been studied. The effect of the substitution of isopropylidene residue in *bis*-phenol molecule by hexafluoroisopropylidene one on the capacity of polymers to form crystalline structures is shown. This difference is especially pronounced for *o,o'*-dichloro-substituted *bis*-phenols. The worse crystallization of dichlorohexafluorodiane polyterephthalates in the process of synthesis comparing with dichlorodiane polyterephthalates was found. The formation of these polymers with crystalline structure requires special conditions of synthesis.