

УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ ПОЛИАРИЛАТОВ С НОРБОРНИЛЕНОВЫМИ ЦИКЛАМИ В ЦЕПИ

Голенева Л. М., Аскадский А. А., Салимов М. А.

Методом межфазной поликонденсации бисфенолов с дихлорангидридом дициклопентадиенилдикарбоновой кислоты синтезированы полиарилаты с норборниленовыми циклами в цепи, структурирующиеся при нагревании по механизму диеновой поликонденсации.

Среди полиарилатов, представляющих собой один из типов теплостойких полимеров, значительный интерес вызывают термореактивные полиарилаты. Это связано с тем, что химическое структурирование позволяет существенно повысить теплостойкость и снизить скорость релаксационных процессов. В работах [1–3] способность полиарилатов к химическому структурированию определяли присутствием в полимерной цепи реакционноспособных функциональных групп, вводимых чаще всего в структуру одного из исходных мономеров. К их числу относятся аллильные, винильные, свободные спиртовые группы, эпоксигруппы и др.

Нами синтезированы полиарилаты, которые могут структурироваться качественно совершенно по иному механизму, без участия функциональных групп и спивающих агентов, часто отрицательно влияющих на свойства спицовых полиарилатов, например, на их способность к нехрупкому разрушению.

В настоящей работе приведены результаты исследований по синтезу поликонденсаций на границе раздела фаз полиарилатов на основе дихлорангидрида дициклопентадиенилдикарбоновой кислоты, содержащих в своей структуре дициклопентадиенильные ядра и способных к структурированию по механизму реакции полидиеновой конденсации.

Исходные реагенты. Дициклопентадиенилдикарбоновая кислота (ДЦДК) получена карбонированием циклопентадиенилнатрия углекислым газом [4, 5].

Дихлорангидрид дициклопентадиенилдикарбоновой кислоты (ХЦК) получен при взаимодействии ДЦДК с хлористым тионилом [6]; после перекристаллизации из петролейного эфира он имел т. пл. 61–62°. Хлористый метилен марки ч. предварительно сушили сульфатом магния, перегоняли в колбу с пятиокисью фосфора. Перед использованием отгоняли с P_2O_5 на ректификационной колонне с 30 теоретическими тарелками, пропуская дистиллят через колонну длиной 130 см и диаметром 35 см, заполненную молекулярными ситами 3 Å. Остальные растворители и реагенты очищены по известным методикам, и их характеристические параметры соответствовали литературным данным.

Полиарилаты синтезировали методом межфазной поликонденсации [7] при концентрации исходных растворов 0,1 моль/л; объемное соотношение фаз 1:1. Мольное соотношение ХЦК к бисфенолу 1:0,99. В соответствии с проведенными исследованиями оптимальная скорость перемешивания установлена 6000 об/мин.

Полиарилат ДЦ представляет собой продукт поликонденсации ХЦК с дифенилолпропаном (дианом), полиарилат ХДП соответственно с дихлордианом, полиарилат ПДЦ — с дизопропилдианом. Получены также смешанные полиарилаты: ДЦФ — полиарилат ХЦК, терефталевой кислоты (1:1) и диана; ДЦАД — полиарилат ХЦК, адипиновой кислоты (1:1) и диана.

Термическое структурирование линейных полиарилатов проводили в ампулах в атмосфере аргона. Ампулы предварительно обрабатывали парами диметиляхлорсилина. Ампулы с образцами выдерживали при 220° в течение 12 ч. Выход гель-фракции определяли экстракцией ТГФ. ИК-спектры были сняты на спектрофотометре UR-20 в таблетках с КBr.

Элементный состав определяли на CHN-анализаторе, модель 185 фирмы «Hewlett – Packard». Термографический анализ осуществляли на дериватографе при скорости нагревания 6–10 град/мин в атмосфере воздуха. Термомеханические кривые снимали на приборе УИП-70.

Было установлено влияние природы органической фазы на выход и величину приведенной вязкости полиарилата ДЦ. Из табл. 1 видно, что лучшие результаты по этим показателям достигаются при использовании хлористого метилена, хорошо растворяющего образующийся полимер.

Исследования по влиянию интенсивности перемешивания показали, что понижение скорости перемешивания с 6000 до 2000 об/мин вызывает уменьшение приведенной вязкости образующегося полимера и, как следствие, его температуры размягчения при менее заметном понижении выхода (табл. 2). Увеличивая продолжительность перемешивания, и при низких скоростях можно получить полимер с хорошим выходом и средней величиной ММ.

Как видно из рис. 1, приведенная вязкость полиарилата ДЦ чувствительна, как обычно, к нарушению эквивалентности исходных мономеров и понижается при избытке одного из них. Заметно также, что избыток ХЦК менее эффективен по влиянию на ММ полиарилата ДЦ, чем избыток диана. Подобное явление объясняют частичным гидролизом дихлорангидрида, неизбежным в условиях межфазной поликонденсации [8].

Все синтезированные полиарилаты после осаждения из раствора представляли собой белые порошкообразные вещества с большим удельным объемом. По данным рентгеноструктурного анализа, они обладают аморфной структурой, что можно объяснить присутствием в полимерной цепи объемистых норборниленовых циклов, обладающих зафиксированной некомплексной структурой и затрудняющих плотную упаковку макромолекул. Частичная замена звеньев дициклопентадиенкарбоновой кислоты на звенья терефталевой или адипиновой кислоты в смешанных полиарилатах улучшает ориентацию в полимере и несколько увеличивает степень упорядоченности.

Свойства синтезированных однородных и смешанных полиарилатов приведены в табл. 3. Все полиарилаты хорошо растворимы в хлорированных углеводородах (симметричном тетрахлорэтане, дихлорэтане, хлористом метилене, хлороформе), бензоле, ТГФ, ДМФ, ДМСО.

При исследовании химической структуры полученных полимеров методом ИК-спектроскопии (рис. 2) наблюдали уменьшение концентрации гидроксильных групп бисфенола, связанное с их участием в химическом

Таблица 1
Влияние природы органической фазы на выход и величину приведенной вязкости полиарилата ДЦ

Органическая фаза	Выход, %	$\eta_{\text{пр}}^*$, дL/g	Растворимость полимера в органической фазе
Метиленхлорид	94	0,19	Растворим
Бензол	92	0,16	»
CCl ₄	88	0,11	Нерастворим
Гексан	87	0,13	»
Диэтиловый эфир	75	0,08	»

* Приведенная вязкость 0,5%-ного раствора полимера в смеси тетрахлорэтана с фенолом (40 : 60 вес. ч.).

Таблица 2
Влияние интенсивности перемешивания на выход и приведенную вязкость полиарилата ДЦ
(Полимеры получены при соотношении диана к ХЦК, равном 0,99)

Скорость перемешивания, об/мин	Продолжительность перемешивания, мин	Выход, %	$\eta_{\text{пр}}$, дL/g	T° размягч (в капилляре)
6000	10	94	0,16	Не размягчается до 200°
4000	10	92	0,11	192–197
2000	10	75	0,05	88–90
2000	20	93	0,10	175–180

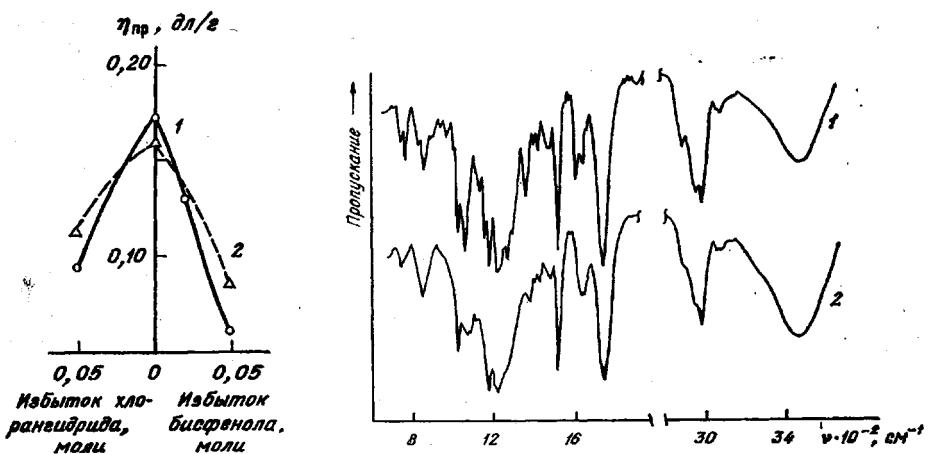


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости полиарилатов ДЦ (1) и ПДЦ (2) от мольного соотношения мономеров

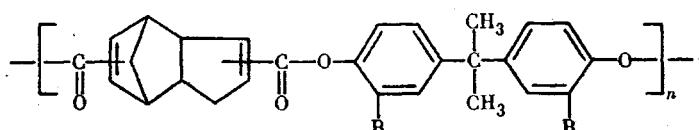
Рис. 2. ИК-спектры линейного полиарилата ДЦ (1) и после выдержки при 220° в течение 12 ч (2)

взаимодействии. Это проявилось в заметном относительном ослаблении широкой полосы поглощения в области 3200–3600 см⁻¹, обусловленной колебанием ОН-группы [9].

Образование сложного эфира подтверждается смещением полосы поглощения карбонильной группы в длинноволновую область (с 1760 у исходного дихлорангидрида к 1730 см⁻¹ у полимера) и появлением интенсивной «эфирной» полосы при 1210 см⁻¹.

Высокая концентрация ароматических ядер в диане и других использованных бисфенолах проявляется в наличии большого числа резких характеристических полос поглощения по всему анализируемому диапазону. Присутствие дициклопентадиенильных ядер идентифицируется по наличию поглощения в области 700–800 см⁻¹ – области деформационных колебаний двух несопряженных =CH-групп в дициклопентадиенильном ядре [10], в области 1600–1700 см⁻¹ (валентные колебания С=С ароматических и дициклопентадиенильных ядер); в области 2800–3000 см⁻¹ увеличение интенсивности поглощения вызвано суммированием поглощения алициклических CH- и CH₂-групп и ароматических CH-групп. Дублет 1458–1470 см⁻¹ можно отнести к деформационным колебаниям CH₂-групп в пентацикле и эндометиленового мостика дициклопентадиена [10].

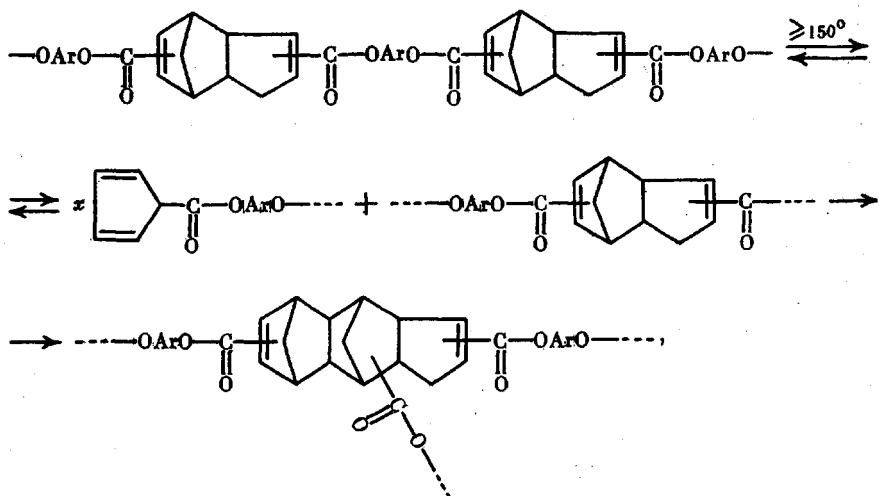
Таким образом, данные ИК-спектроскопии подтверждают образование при поликонденсации ХЦК с дианом и его аналогами полизифиров следующей химической структуры:



где R=H, Cl, CH(CH₃)₂.

Способность синтезированных полиарилатов к структурированию обусловливается присутствием в их составе дициклопентадиенильного ядра. Структурирование происходит по диеновому механизму полимеризации дициклопентадиена до трициклопентадиена [11], причем этому процессу предшествует процесс обратимого ретродиенового расщепления макромолекулы полиарилата по дициклопентадиенильному ядру с образованием звеньев, содержащих на концах циклопентадиенильные ядра. Последние присоединяются к норбориеновой связи нерасщепившегося бициклогептена с образованием трициклопентадиенильных ядер – узлов

пространственной сетки



где Ar – остаток бисфенола.

Механизм структурирования синтезированных полиарилатов аналогичен структурированию бисцикlopентадиенильных олигомеров, известных под названием «бисдиеновые смолы» [12]. В соответствии с описанной схемой структурирование по механизму полидиеновой поликонденсации происходит в отсутствие катализаторов без выделения побочных продуктов.

Термореактивность полиарилатов на основе ХЦК наглядно проявилась при термомеханических исследованиях в резком уменьшении деформируемости, когда полимер уже находится в вязкотекучем состоянии. Благодаря спшиванию и образованию полимерной сетки вязкое течение прекращается и возникают признаки высокоэластического состояния, проявляющиеся в формировании зоны высокоэластичности. Из рис. 3 видно, что

Таблица 3
Свойства однородных и смешанных полиарилатов

Условное обозначение полиарилата	Выход, %	$\eta_{\text{пр.}}$, дл/г	Т° размягч. определенная		Элементный состав, %			
			в капилляре		из термо-механической кри-вой	вычислено		найдено
			С	Н		С	Н	
ДЦ	94	0,17	Не размягчается до 220°	174	78,6	5,9	76,0	5,76
ПДЦ	85	0,16	155–165	118	79,5	7,7	74,3	6,75
ХДЦ	88	0,14	Не размягчается до 220°	172	67,1	5,0	65,7	4,44
ДЦАД	91	0,05	125–135	108	76,8	6,2	74,6	6,31
ДЦФ	99	0,18	Не размягчается до 220°	–	77,8	5,6	76,7	5,49

Таблица 4
Результаты термического структурирования полиарилатов на основе ХЦК

Полиарилат	Выход структурированного полиарилата, %	Найдено, %	
		С	Н
ДЦ	Количественный	76,9	5,65
ПДЦ	85	75,0	6,68
ХДЦ	98	64,3	4,37
ДЦАД	94	73,9	6,12
ДЦФ	95	76,5	5,36

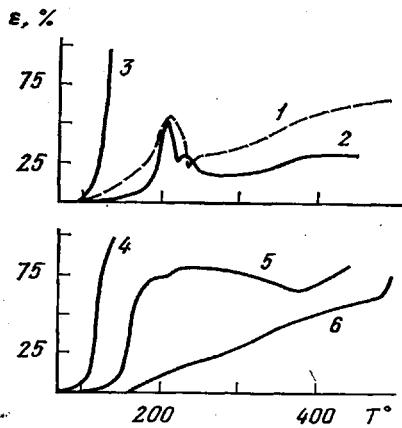


Рис. 3

Рис. 3. Термомеханические кривые линейных полиарилатов: 1, 2 – полиарилат ДЦ с молекулярной массой $M_1 < M_2$; 3 – полиарилат ПДЦ; 4 – ДЦАД; 5, 6 – ДЦФ с молекулярной массой $M_5 < M_6$

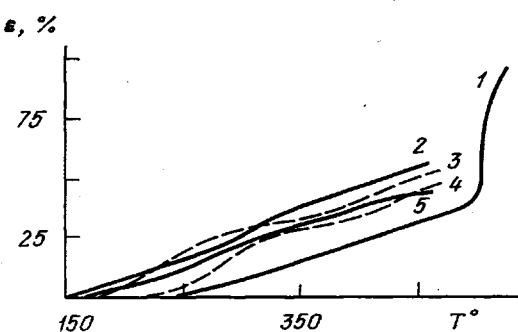


Рис. 4

Рис. 4. Термомеханические кривые структурированных полиарилатов ДЦ (1), ДЦАД (2), ХДЦ (3), ПДЦ (4), ДЦФ (5)

большинство синтезированных полиарилатов отверждается в области вязкого течения, т. е. в интервале 190–240° (кривые 1, 2, 5). Если температура размягчения превышает этот интервал, то полиарилат, линейный до испытания, ведет себя подобно сплющему полимеру (кривая 6), что также свидетельствует о прохождении в процессе термомеханического испытания реакции структурирования. По данным термогравиметрического анализа, потеря в весе до 300° не наблюдается.

Полиарилат диизопропилдиана и смешанный полиарилат, содержащий в макромолекуле звенья адициновой кислоты, имеют настолько низкую температуру размягчения и высокую скорость вязкого течения, что их структурирование при термомеханическом исследовании не происходит. После статического прогревания при 220° в течение 12 ч эти полиарилаты, как и все остальные, переходят в структурированное состояние, и их термомеханические кривые (рис. 4) становятся типичными для трехмерных полимеров. По данным экстракции (табл. 4), такого прогревания достаточно для образования полностью сплющенного полимера. Неполное отверждение полиарилата диизопропилдиана, возможно, связано с тем, что изопропильные группы, присутствующие в качестве боковых заместителей в ядре бисфенола, создают сферические препятствия сближению активных центров молекул и образованию сетчатых структур.

При сопоставлении ИК-спектров соответствующих линейных и структурированных полимеров прослеживается явное изменение химической структуры (рис. 2). Причем, по данным ИК-спектроскопии, после высокотемпературного прогревания сохраняется структура сложного полизифира с той же высокой концентрацией ароматических ядер, что и в исходном линейном полимере. Поэтому вполне допустим вывод, что наблюдаемое изменение ИК-спектров поглощения связано с химическим превращением дициклопентадиенильных ядер. Уменьшение концентрации дициклопентадиенильных ядер подтверждается заметным уменьшением интенсивности поглощения в области 760 cm^{-1} , относимой к деформационным неплоским колебаниям $-\text{CH}_2$ в группе $-\text{CH}=\text{CH}-$ пентацикла. Появление или изменение других полос, характеризующих превращение по Дильсу – Альдеру дициклопентадиенов в трициклопентадиен (980, 758, 1270, 1358, 1458 и 1480 cm^{-1}), проследить не удалось, так как их интенсивность значительно ниже интенсивности полосы 760 cm^{-1} , и они перекрываются соседними, более сильными полосами поглощения.

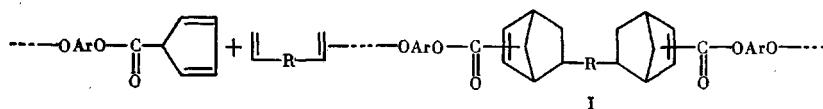
В соответствии с результатами термического отверждения полиарилатов на основе ХЦК (табл. 4) наблюдаемое по ИК-спектрам изменение их

химической структуры в результате высокотемпературного нагревания, приводящее к образованию полимерных сеток, происходит без изменения элементного состава. Это также свидетельствует о диеновом механизме отверждения.

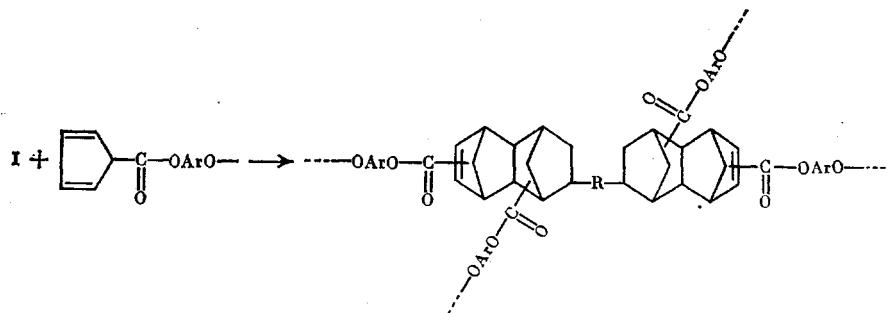
Полиарилаты, содержащие в линейной полимерной цепи дициклопентадиенильные ядра, должны также сополимеризоваться с мономерами, проявляющими диенофильную активность в реакциях диеновой конденсации с дициклопентадиеном [11]. При использовании диенофилов с функциональностью, равной или больше двух, следует ожидать образования пространственно-сшитых сополимеров.

Процессу взаимодействия с диенофилом также предпоследний ретродиеновое расщепление макромолекулы линейного полиарилата. Образование трехмерных структур происходит в результате последующего двухступенчатого взаимодействия по следующей схеме.

1. Диеновое присоединение к диенофилу олигомерного продукта ретродиенового расщепления полиарилата, содержащего на концах циклопентадиенильные ядра



2. Присоединение избыточного циклопентадиенильного олигомерса к норборненовой связи образовавшегося в предыдущем взаимодействии бициклогептенового кольца, которая также проявляется при высоких температурах диенофильный характер в диеновом присоединении [11], приводит к образованию полимерной сетки



В условиях блочной полимеризации все эти реакции протекают одновременно.

Для сополиконденсации с полиарилатом ДЦ были использованы аллиловые эфиры органических двухосновных кислот, триаллиловые эфиры циануровой и изоциануровой кислот и аллилакриламид. После 18-часового нагревания при 220° в атмосфере аргона композиций, составленных из полиарилата ДЦ и одного из аллиловых мономеров, были получены с хорошим выходом несплавки и нерастворимые продукты (табл. 5).

Таблица 5
Результаты сополимеризации полиарилата ДЦ с аллиловыми мономерами

Сополимер, №	Аллиловый сомономер	Весовое соотношение диенофил : ДЦ	Выход сополимера, %	Выход аллилового гомополимера, %
1	Диаллилфумарат	0,24	Количественный	Количественный
2	Диаллилдицинат	0,27	»	44
3	Диаллилазелайнат	0,33	»	73
4	Диаллилтерефталат	0,30	96	97
5	Аллилакриламид	0,13	Количественный	Не структурируется
6	Триаллилцианурат	0,30	»	82
7	Триаллилизоцианурат	0,30	97	Не структурируется

Результаты контрольного опыта по гомополимеризации используемых диенофилов в аналогичных условиях и в отсутствие инициаторов показали, что большинство из них могут в разной степени образовывать спицевые гомополимеры. Реакцию их гомополимеризации мы рассматриваем как конкурирующую с основной реакцией полидиеновой конденсации, и отверженный конечный продукт представляет собой смесь гомополимеров и сополимеров. Лишь триаллилизоцианурат и аллилакриламид в этих условиях не структурируются, однако их сополимеризация протекает с количественным выходом. Следовательно, эти диенофилы полностью участвуют в диеновой сополимеризации с полиарилатом ДЦ.

Термомеханические кривые структурированных полиарилатов и их сополимеров с аллиловыми мономерами (рис. 4, 5) показывают достаточ-

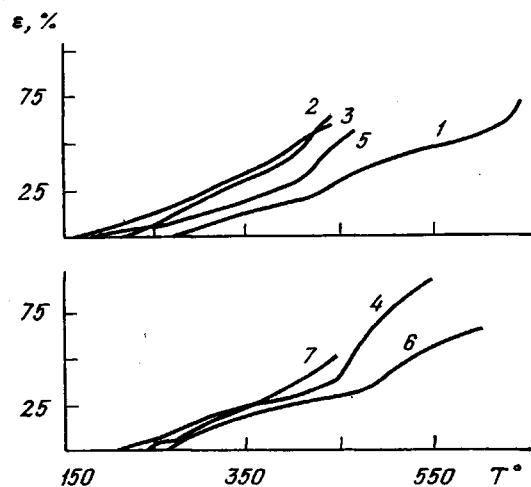


Рис. 5. Термомеханические кривые сополимеров полиарилата ДЦ с аллиловыми мономерами (цифры на кривых соответствуют порядковым номерам табл. 5)

но высокую деформационную теплостойкость, определяемую температурным интервалом перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Значение температуры стеклования, величина высокоэластических деформаций закономерно колеблются в зависимости от химического строения полимеров.

Среди структурированных полиарилатов наибольшую устойчивость к температурному нагружению проявляет полиарилат диана (рис. 4, кривая 1). Высокоэластические деформации в нем начинают развиваться под нагрузкой 0,1 МПа лишь около 250°. Влияние заместителей в ядре бисфенола, например в полиарилате дизопроцилдиана, проявляется в ослаблении межщечного взаимодействия, увеличении сегментальной подвижности макромолекул, понижении температуры стеклования и повышении деформируемости (рис. 4, кривая 5). Такой же эффект достигается и при введении в структуру спицового полимера гибких алифатических цепей в виде остатков адипиновой кислоты (рис. 4, кривая 2) или при сополимеризации полиарилата ДЦ с аллиловыми эфирами алифатических кислот (рис. 5, кривые 1–3). При сополимеризации полиарилата ДЦ с триаллилциануратом и с аллилакриламидом еще больше улучшается его деформационная устойчивость к нагружению в результате образования более плотной сетки (рис. 5, кривые 5, 6).

Приведенные данные характеризуют высокую теплостойкость полученных структурированных полимеров и возможность ее регулирования.

По данным термогравиметрического анализа (рис. 6, а), обсуждаемые в данной работе структурированные полиарилаты имеют температуру начала интенсивной термоокислительной деструкции в интервале 250–300°. При этом наивысшей точкой начала интенсивной термоокислительной деструкции обладает структурированный полиарилат диана (рис. 6, а,

кривая 1). Замещение в ароматическом ядре бисфенола водорода на аллифатические группы или галоген, как и введение аллифатических групп в основную полимерную цепь, несколько понижает стойкость полимера к термоокислению. Высокие значения температуры полураспада (50%-ная деструкция), лежащие в интервале 420–470°, характеризуют их повышенную термостабильность на воздухе, что связано со значительной концентрацией в полимере карбоциклических ядер.

Термическая стабильность сополимеров на воздухе изменяется в зависимости от химической структуры используемого диенофила. Причем это влияние проявляется преимущественно в понижении температуры начала

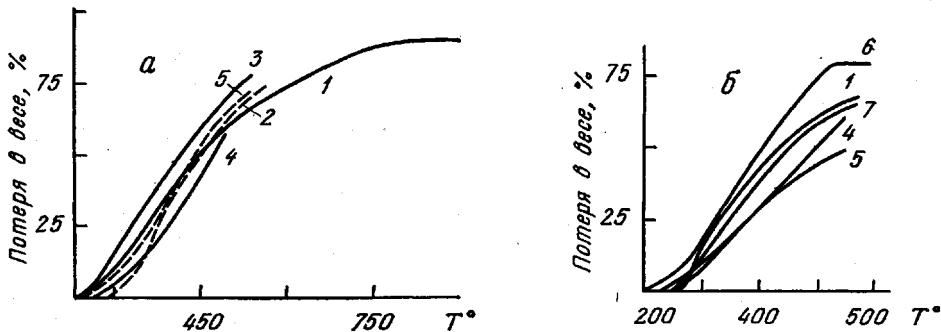


Рис. 6. Термогравиметрические кривые при нагревании на воздухе. а: 1 – ДЦ, 2 – ДЦАД, 3 – ХДЦ, 4 – ДЦФ, 5 – ПДЦ; б: сополимеры полиарилата ДЦ с аллиловыми мономерами (цифры на кривых соответствуют порядковым номерам табл. 5)

окисления, в то время как температура полураспада остается выше 400°. Наивысшей термической стабильностью к окислению отличаются сополимеры полиарилата с *n*-диаллилфталатом и триаллилциануратом. Из сравнения рис. 4, 6, а и 5, 6, б видно, что у полиарилата ДЦ и сополимеров его с триаллилциануратом, *n*-диаллилфталатом и диаллилфумаратом температура стеклования близка или даже превышает температуру начала интенсивной термоокислительной деструкции (рис. 5, 6, б).

ЛИТЕРАТУРА

- Коршак В. В., Виноградова С. В., Кульчицкий В. И. Высокомолек. соед., 1966, т. 8, № 6, с. 1080.
- Коршак В. В., Виноградова С. В., Валецкий П. В. А. с. 159982 (СССР). – Опубл. в Б. И., 1964, № 2, с. 54.
- Коршак В. В., Виноградова С. В., Валецкий П. М., Лавриненко Т. Г. А. с. 176404 (СССР). – Опубл. в Б. И., 1965, № 22, с. 58.
- Ziegler K., Froitzheim-Kühlhorn H., Hafner K. Chem. Ber., 1956, v. 89, № 2, p. 434.
- Романцевич М. К., Шологон Н. Ф., Сиренко Н. Н. Хим. пром-сть, 1965, № 1, с. 20.
- Peters D. J. Chem. Soc., 1960, № 4, p. 1832.
- Яровой Л. К., Голенева Л. М., Баскаков А. Н. А. с. 364226 (СССР). – Опубл. в Б. И., 1982, № 30, с. 296.
- Коршак В. В., Виноградова С. В. В кн.: Успехи химии полимеров / Под ред. Роговина З. А., Берлина А. А., Коршака В. В. М.: Химия, 1966, с. 389.
- Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, с. 135.
- Stepan V., Vodehnal J., Kössler J., Gaylord N. G. Collect. Czechosl. Chem. Commun., 1966, № 7, S. 2878.
- Онищенко А. С. Диеновый синтез. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 596.
- Renner A., Widmer F. Chimia, 1968, № 5, S. 219.

Московский инженерно-строительный
институт им. В. В. Куйбышева

Поступила в редакцию
19.IV.1982

SYNTHESIS OF POLYARYLATES WITH NORBORNYLENE CYCLES IN THE CHAIN

Goleneva L. M., Askadskii A. A., Salimov M. A.

Summary

Polyarylates with norbornylene cycles in the chain being structurized under heating following the mechanism of diene polycondensation have been synthesized by interphase polycondensation of bisphenols with dichloride of dicyclopentadienylcarboxylic acid.