

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXVI

1984

№ 1

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64:542.954:547.544

О ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИАРИЛАТОВ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ В КАЧЕСТВЕ РЕАКЦИОННОЙ СРЕДЫ ДИАРИЛСУЛЬФОНОВ

Земскова З. Г., Гилева Н. Г., Ибрагимова Э. Р., Еоган А. С.,
Ткаченко А. С., Рафиков С. Р., Салаэкин С. Н.

Исследована высокотемпературная поликонденсация хлорангидридов дикарбоновых кислот с бисфенолами в среде диарилсульфонов или их смеси с жидкими полихлорбензолами. Установлено, что последний вариант поликонденсации является эффективным новым способом осуществления высокотемпературной поликонденсации, обеспечивающим стабильное получение полиарилатов высокой молекулярной массы и простое выделение чистого полимера из реакционной массы путем экстракции из нее реакционной среды.

Высокотемпературная поликонденсация — один из основных методов получения полиарилатов, который осуществляют при использовании в качестве реакционных сред самых различных органических соединений [1–3].

Поликонденсация в совокупности (хлорированном дифениле с содержанием хлора 52–54%) обеспечивает определенные преимущества на стадии выделения полимера из реакционной массы (экстракция вместо переосаждения) [4, 5]. С точки зрения упрощения

Синтез полиарилатов на основе фенолфталеина в среде диарилсульфонов или их смеси с жидкими полихлорбензолами^a

Опыт, №	Хлорангидрид дикарбоновой кислоты	Реакционная среда ^b и ее состав, вес. ч.	$\eta_{\text{ппр}}$, дл/г
1	Изофталевой	ДФС	0,20–0,40 ($\eta_{\text{ппр}}^{\text{макс}}=0,46$)
2	Терефталевой	»	0,10–0,30
3	»	ДХДФС	0,09
4	»	ДТС	0,20–0,30 ($\eta_{\text{ппр}}^{\text{макс}}=0,56$)
5	Изофталевой	ДФС : ПХ-1=97 : 3	0,68
6 ^c	»	ДФС : ПХ-1=97 : 3	0,93
7	Терефталевой	ДФС : о-ДХБ=80 : 20	0,70
8	»	ДФС : ТХБ=90 : 10	1,52
9	»	ДФС : ПХ-1=99 : 1	0,65
10	»	ДФС : ПХ-1=98 : 2	0,96
11	»	ДФС : ПХ-1=97 : 3	1,30
12	»	ДФС : ПХ-1=80 : 20	0,80
13	»	ДХДФС : ПХ-1=80 : 20	0,87
14	»	ДТС : ПХ-1=80 : 20	0,90
15 ^d	Изофталевой : терефталевой (0,85 : 0,15, моли)	ДФС : ПХ-1=80 : 20	0,56

^a Синтез осуществлен при концентрации каждого мономера 2 моль в 1 л растворителя и следующем температурном режиме: подъем температуры от 160 до 220° за 2–3 ч, выдержка при 220° 12 ч.

^b ДФС — дифенилсульфон (т. пл. 126–128°), ДХДФС — 4,4'-дихлордифенилсульфон (т. пл. 148°), ДТС — 4,4'-дитолилсульфон (т. пл. 158°); о-ДХБ — о-дихлорбензол, ТХБ — 1,2,4-трихлорбензол; ПХ-1 — жидккая смесь полихлорбензолов сложного состава с т. кип. 175–181° (в основном состоит из смеси изомерных дихлорбензолов и трихлорбензолов).

^c Приведенная вязкость измерена при 25° для растворов концентрации 0,5 г полимера в 100 мл симм-тетрахлорэтана.

^d Синтез осуществлен при концентрации 2,5 моль/л.

^e Полиарилат на основе диана.

щения стадии выделения полимера, на наш взгляд, представляло интерес использование в качестве реакционной среды для поликонденсации диарилсульфонов.

Имеющееся в литературе сообщение о синтезе полиарилатов в дифенилсульфоне [6] не позволяло получить определенное представление о возможностях этого метода (низкие значения приведенной вязкости образующегося полимера и отсутствие данных о возможности выделения полимера экстракцией из него дифенилсульфона).

Было предпринято исследование синтеза полиарилатов методом высокотемпературной поликонденсации в среде диарилсульфонов (дифенилсульфон, 4,4'-дихлордифенилсульфон и 4,4'-дитолидисульфон) или их смеси с жидкими полихлорбензолами.

Полиарилаты синтезировали по обычной методике осуществления высокотемпературной поликонденсации [4, 7].

Полученные результаты свидетельствуют о том, что при поликонденсации в среде диарилсульфонов (таблица, опыты 1–4) не удается стабильно синтезировать полиарилаты с высокой ММ (большой разброс результатов и невысокие значения η_{sp}). Однако этот недостаток может быть очень легко устранен при осуществлении поликонденсации в смеси диарилсульфонов с небольшими количествами жидких полихлорбензолов (таблица, опыты 5–15). Достигнутый эффект обусловлен тем, что использование даже небольших количеств жидких полихлорбензолов в сочетании с диарилсульфонами позволяет практически полностью устраниить возгонку диарилсульфонов (имеющих т. пл. выше 100°) и обусловленный этим совместный унос мономеров из зоны реакции, приводящий к нарушению стехиометрии в соотношении мономеров и образованию полимеров недостаточно высокой ММ (более строго следует указывать не на устранение возгонки, а на возврат уносимых веществ в зону реакции). Существенно и то, что из реакционной массы, получаемой при поликонденсации в смеси диарилсульфонов с небольшими количествами полихлорбензолов, экстракцией органическими растворителями (ацетон, метилэтилкетон, бензол, толуол) может быть легко удалена реакционная среда и получен чистый полиарилат.

Полиарилаты, получаемые предлагаемым способом, аналогичны полиарилатам, получаемым высокотемпературной поликонденсацией другими способами, например поликонденсацией в соловоле. Так, при поликонденсации в смеси дифенилсульфона со смесью полихлорбензолов ПХ-1 (97 : 3) получены полиарилаты со следующими свойствами. Для полиарилата Ф-1 $\eta_{sp}=0,92$ дL/g, температура размягчения из термомеханической кривой 280°, температура начала разложения на воздухе из ТГА 420°, для пленок $\sigma=75$ МПа, $\varepsilon=20\%$; для полиарилата Ф-2: $\eta_{sp}=0,95$ дL/g, температура начала разложения на воздухе из ТГА 415°, для пленок $\sigma=89$ МПа, $\varepsilon=44\%$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В., Виноградова С. В. Полиариаты. М.: Наука, 1964. 68 с.
2. Коршак В. В., Виноградова С. В. Неравновесная поликонденсация. М.: Наука, 1972.
3. Аскадский А. А. Физикохимия полиарилатов. М.: Химия, 1968.
4. Салазкин С. Н. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1965. 192 с.
5. Коршак В. В., Виноградова С. В., Салазкин С. Н., Выгодский Я. С. А.с. 170661 (СССР). – Опубл. в Б. И. 1965, № 9, с. 67.
6. Валецкий П. М., Ляменкова Е. К., Виноградова С. В., Станко В. И., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 2, с. 305.
7. Салазкин С. Н., Коршак В. В., Виноградова С. В., Беридзе Л. А. Рукопись деп. в ВНИТИ. Деп. № 698-75. – Опубл. в РЖХим, 1975, 17 С97.

Институт химии Башкирского филиала
АН СССР

Поступила в редакцию
25.IX.1982

ON POSSIBILITY OF SYNTHESIS OF POLYARYLATES USING DIARYLSULFONES AS REACTION MEDIUM

Zemskova Z. G., Gileva N. G., Ibragimova E. R., Kogan A. S.,
Tkachenko A. S., Rafikov S. R., Salazkin S. N.

Summary

The high-temperature polycondensation of dicarboxylic acids chlorides with bisphenols in the medium of diarylsulfones or their mixtures with liquid polychlorobenzenes has been studied. The last case of polycondensation is found to be a new method of high-temperature polycondensation providing the stable preparation of polyarylates of high molecular mass and simple separation of pure polymer from reaction mass by means of extraction of reaction medium from it.