

УДК 541.64:542.954

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ СИНТЕЗА ПОЛИАРИЛАТА НА ОСНОВЕ  
1,1-ДИХЛОР-2,2-ДИ-(*n*-КАРБОКСИФЕНИЛ)ЭТИЛЕНА  
МЕТОДОМ АКЦЕПТОРНО-КАТАЛИТИЧЕСКОЙ  
ПОЛИЭТЕРИФИКАЦИИ И ИССЛЕДОВАНИЕ  
ЕГО СВОЙСТВ**

*Микитаев А. К., Кехарсаева Э. Р., Шустов Г. Б.,  
Дорофеев В. Т., Коршак В. В.*

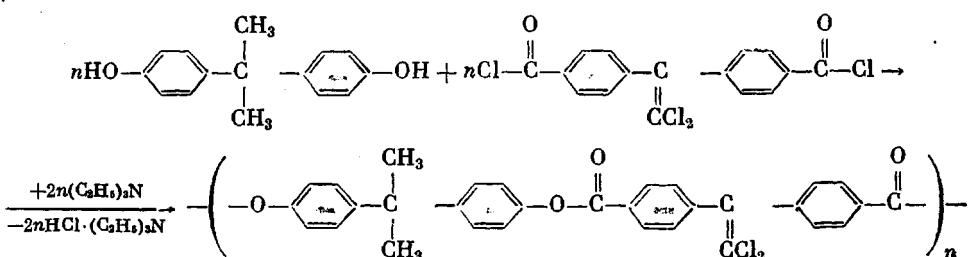
Изучено влияние различных факторов на процесс акцепторно-катализитической полиэтерификации при синтезе полиарилата на основе дихлорангидрида 1,1-дихлор-2,2-ди(*n*-карбоксифенил)этолена и 2,2-ди(4-оксифенил)пропана. Найдены оптимальные условия получения нового полиарилата и подробно исследованы его физико-механические, диэлектрические, термические и другие свойства.

Методом акцепторно-катализитической полиэтерификации синтезировано большое число разнообразных полиарилатов и изучены закономерности их синтеза [1–6].

В литературе [7, 8] имеются данные о том, что полиарилаты на основе 2,2-ди(4-оксифенил)-1,1-дихлорэтолена и дихлорангидридов изо- и терефталевой кислот обладают рядом ценных свойств (высокая тепло- и термостойкость, хорошие диэлектрические характеристики и др.).

Настоящая работа посвящена изучению закономерностей и выбору оптимальных условий синтеза не описанного ранее полиарилата на основе дихлорангидрида 1,1-дихлор-2,2-ди(*n*-карбоксифенил)этолена и 2,2-ди(4-оксифенил)пропана (диан) методом акцепторно-катализитической полиэтерификации, а также изучению свойств этого полимера.

Полиэтерификация протекала по схеме



Триэтиламин (ТЭА) очищали по методике работы [9], растворители — по методике работы [10]. Дихлорангидрид 1,1-дихлор-2,2-ди(*n*-карбоксифенил)этолена (I) получали по методике работы [11]. Перекристаллизованный из гексана продукт имел  $T_{\text{пл}}=375$  К; содержание хлора 37,80 и 37,83% (вычислено 37,91%). Диан использовали реактивный без дополнительной очистки.

При полиэтерификации в гомогенных условиях полимер осаждали из раствора изо-пропанолом, предварительно промыв водой до исчезновения реакции на хлор-ионы. Приведенную вязкость определяли для 0,5%-ных растворов полимеров в хлороформе при 293 К.

Зависимость приведенной вязкости синтезированного полиарилата (ПА) от концентрации мономеров имеет вид кривой с одним максимумом при концентрации диана 0,6 моль/л (рис. 1) и при времени синтеза 60 мин. В то же время из рис. 2, а видно, что ПА с достаточно высокой

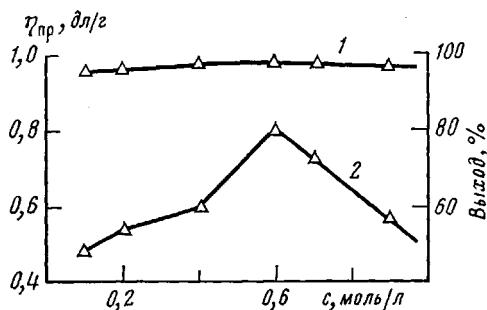


Рис. 1

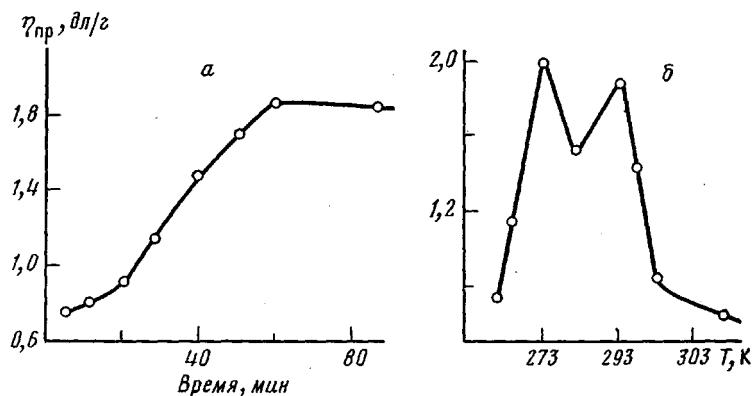


Рис. 2

вязкостью образуется уже через 10 мин. Это свидетельствует о высокой скорости реакции полиэтерификации диана с дихлорангидридом I.

На приведенную вязкость и выход ПА большое влияние оказывает природа растворителя. Величины, приведенные в табл. 1, дают основание предположить, что одна из основных характеристик при выборе растворителя — диэлектрическая проницаемость: чем выше ее значение, тем выше приведенная вязкость ПА. Исключение составляет ацетон, который более полярен, чем дихлорэтан, но приведенная вязкость ПА в нем меньше, чем в дихлорэтане. Это, по-видимому, вызвано специфической сольватирующей способностью ацетона [5] и тем, что ПА не растворяется, а лишь набухает в нем.

Успешное протекание акцепторно-катализитической полиэтерификации дихлорангидрида I с дианом также предполагает и то, что растворитель должен растворять хотя бы одно из исходных соединений. Так, при проведении полиэтерификации в гексане, в котором нерастворим ПА и мономеры, получено лишь незначительное количество (30%) низкомолекулярного ПА. А толуол, имеющий невысокую диэлектрическую проницаемость

Таблица 1

Зависимость выхода и приведенной вязкости ПА от природы растворителя  
(Температура реакции 293 К, время синтеза 60 мин, концентрация реагентов 0,6 моль/л, дихлорангидрид добавляли в твердом виде)

Растворитель	$\epsilon$	Растворимость 0,1 моля вещества в 1 л растворителя при 293 К			Выход, %	$\eta_{\text{пр}}$ , дл/г
		диан	I	ПА		
Ацетон	20,7	Растворим	Растворим	Набухает	97	0,92
Дихлорэтан	10,4	Растворим *	»	Растворим	98	1,86
Хлороформ	4,7	»	»	»	98	1,30
Толуол	2,4	»	»	»	97	1,0
Гексан	1,9	Не растворим	Не растворим	Не растворим	30	0,20

\* При добавлении ТЭА.

Таблица 2

**Влияние порядка введения реагентов на выход и  
приведенную вязкость ПА**

(Здесь и в табл. 3: концентрация реагентов в дихлорэтане 0,6 моль/л, время синтеза 60 мин, 293 К)

Порядок введения реагентов	Выход, %	$\eta_{\text{пр.}}$ , дЛ/г
Диан + ТЭА + I (твердый)	98	1,68
Диан + I + ТЭА	97	0,68
I + ТЭА + диан	97	0,60
Диан + ТЭА + I (в растворе)	97	0,60

Таблица 3

**Зависимость выхода и приведенной вязкости ПА от типа третичного амина и его количества**

Третичный амин	Мол. соотноше- ние I : амин	Выход, %	$\eta_{\text{пр.}}$ , дЛ/г
Триэтиламин	1 : 2	98	1,86
Пиридин	1 : 2	83	0,10
	1 : 4	89	0,16
	1 : 6	90	0,24
	1 : 8	90	0,15

Таблица 4

**Изменение приведенной вязкости и растворимости ПА в процессе термостарения при 473 К**

Время выдержки, ч	$\eta_{\text{пр.}}$ , дЛ/г	Гель-фракция, %	Время выдержки, ч	$\eta_{\text{пр.}}$ , дЛ/г	Гель-фракция, %
0	1,24	0	550	1,10	48
120	1,66	0	800	0,60	52
360	1,58	0,5	1000	0,60	52

в сравнении с ацетоном, позволяет получать полиа哩ат с высоким выходом и приведенной вязкостью, так как полиа哩ат растворим в толуоле.

При изучении влияния температуры синтеза на приведенную вязкость и выход ПА было найдено, что в дихлорэтане в присутствии ТЭА зависимость приведенной вязкости ПА от температуры имеет вид кривой с двумя максимумами. Температуры этих максимумов оказались равными 273 и 293 К (рис. 2, б).

Одной из причин, наблюдаемой нами аналогичной сложной зависимости приведенной вязкости ПА от температуры полиэтирификации, по мнению авторов работ [3–5], может быть отсутствие аррениусовской зависимости между константой скорости роста цепи макромолекул и температурой реакции, так как температура в подобных сложных реакциях по-разному влияет на скорость каждой отдельной стадии.

Кроме того, вид кривой на рис. 2, б может быть обусловлен тем, что побочные реакции в условиях акцепторно-катализитической полиэтерификации в зависимости от температуры в различной степени влияют на величину приведенной вязкости ПА.

Особенно благоприятные условия для протекания побочных реакций наблюдали при добавлении диана к раствору дихлорангидрида I в дихлорэтане, а также при добавлении триэтиламина к раствору диана и дихлорангидрида I в дихлорэтане. Введение дихлорангидрида I в реакционную смесь в твердом виде приводило к повышению приведенной вязкости образующегося ПА в ~3 раза (табл. 2). На выход ПА (97–98%) ни температура, ни порядок введения веществ практически не влияли.

Результаты, приведенные выше, получены при исследовании акцепторно-катализитической полимерификации диана и дихлорангидрида I в присутствии ТЭА. Максимальная приведенная вязкость ПА при использовании пиридина 0,24 дL/g, а оптимальное количество пиридина при этом превышает оптимальное количество ТЭА в 3 раза (табл. 3).

В результате проведенных исследований были определены оптимальные условия для получения ПА методом акцепторно-катализитической полимерификации (дихлорангидрид I лучше вводить в реакцию в твердом виде): растворитель — дихлорэтан; 293 K; время синтеза 60 мин; концентрация дихлорангидрида и диана 0,6 моль/л; третичный амин — триэтиламин.

Строение и состав полученного ПА подтверждают данные ИК-спектров и элементный анализ.

В ИК-спектре ПА обнаружены полосы при 1735 (C=O) и при 1260 см<sup>-1</sup> (C—O—C), которые характерны для ароматической сложноэфирной группы. Полосы поглощения в области 1600–1400 см<sup>-1</sup> соответствуют ароматическому ядру, а полосы поглощения при 2962 и 2872 см<sup>-1</sup> можно отнести к валентным колебаниям метильной группы. Сильная полоса при 980 см<sup>-1</sup> может быть отнесена к двойной связи с заместителями Cl<sub>2</sub>C=C(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. В процессе длительного нагревания ПА при 473 K интенсивность этих полос заметно падает, по-видимому, вследствие структурирования по двойным связям, что согласуется с увеличивающимся значением приведенной вязкости 0,5%-ного раствора в хлороформе и затем частичной потерей растворимости (табл. 4).

Пленки, полученные из раствора в хлороформе, прозрачны, прочны ( $\sigma_p=64,6$  МПа,  $\varepsilon=80\%$ ), обладают невысокой газопроницаемостью по отношению к азоту и кислороду, имеют влагопоглощение за 7 сут 0,02% и коэффициент влагопроницаемости  $3 \cdot 10^{-8}$  г/см·ч·мм рт. ст. Рентгеноструктурный анализ показал, что ПА — аморфный полимер.

Термомеханические испытания пленочных образцов, снятые при постоянном растягивающем напряжении 0,05 МПа и скорости нагревания 4 град/мин, показали, что температура стеклования полученного ПА выше, чем у полиарилатов на основе диана и дихлорангидридов 4,4'-бензофенондикарбоновой кислоты или смеси изо- и терефталевой кислоты и равна 491 K, а температура размягчения 549 K. Это можно объяснить наличием в полимерной цепи группы  $>\text{C}=\text{CCl}_2$ , которая приводит к проявлению более сильного межмолекулярного взаимодействия [12]. В результате термообработки пленки полученного ПА при 473 K в течение 800 ч температуры стеклования и размягчения повысились до 553 и 593 K соответственно.

Согласно данным динамического ТГА, в атмосфере воздуха при скорости нагревания 5 град/мин термостойкость полученного ПА сравнима с термостойкостью известных ПА на основе диана и дихлорангидридов ароматических дикарбоновых кислот [13]. Деструкция ПА начинается при 618 K, а интенсивный процесс разложения ПА наблюдается в интервале 750–800 K. Исследование термических свойств ПА в изотермических условиях при 473 K показало, что он за 1000 ч теряет в весе  $\sim 1\%$ .

ПА обладает высокими диэлектрическими характеристиками, которые сохраняются в широком интервале температур. Изменение этих характеристик в зависимости от температуры при 10<sup>6</sup> Гц приведено ниже.

T, K	293	323	373	423	473	523
$\text{tg } \delta$	0,014	0,012	0,008	0,006	0,0038	0,0035
$\rho_v \cdot 10^{15}, \text{Ом} \cdot \text{см}$	8	8	8	0,8	0,25	0,15
$E_{\text{пп}}, \text{kV/mm}$	67,7					

Тангенс угла диэлектрических потерь ПА в интервале температур 293–523 K при частоте 10<sup>6</sup> Гц составляет  $(14\text{--}3,5) \cdot 10^{-3}$ , удельное объемное электрическое сопротивление изменяется от  $8 \cdot 10^{15}$  до  $1,5 \cdot 10^{14}$  Ом·см.

Синтезированный ПА характеризуется повышенной огнестойкостью: при внесении пленочного образца в пламя он не горит и не поддерживает горение, а только обугливается.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В., Виноградова С. В., Васильев А. В., Васнецов В. А. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 11, с. 56.
2. Коршак В. В., Васнецов В. А., Виноградова С. В., Васильев А. В. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 3, с. 502.
3. Васнецов В. А., Виноградова С. В. Успехи химии, 1979, т. 48, № 1, с. 30.
4. Васнецов В. А., Тарасов А. И., Виноградова С. В., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 4, с. 721.
5. Тарасов А. И. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1973. 23 с.
6. Коршак В. В., Турска Э., Васильев А. В., Синярска-Капустина М., Виноградова С. В., Васнецов В. А. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 6, с. 1267.
7. Brzozowski Z. K., Kielkiewicz J., Goclawski Z. Angew. Makromolek. Chemie, 1975, v. 44, № 618, p. 1.
8. Kielkiewicz J., Porejko S. Angew. Makromolek. Chemie, 1979, v. 78, № 1062, p. 75.
9. Коршак В. В., Виноградова С. В., Васнецов В. А. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 6, с. 1329.
10. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976, с. 437.
11. Соколенко В. Н., Дорофеев В. Т. А. с. 595289 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1978, № 8, с. 91.
12. Аскадский А. А., Колмакова Л. К., Тагер А. А., Слонимский Г. Л., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 5, с. 1004.
13. Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, 1974, т. 2, с. 759.

Институт высокомолекулярных соединений  
при Кабардино-Балкарском  
государственном университете

Поступила в редакцию  
15.X.1982

#### REGULARITIES OF SYNTHESIS OF POLYARYLATE ON THE BASIS OF 1,1-DICHLORO-2,2-DI-(*n*-CARBOXYPHENYL)ETHYLENE BY THE METHOD OF ACCEPTOR-CATALYTIC POLYESTERIFICATION AND STUDY OF ITS PROPERTIES

*Mikitaev A. K., Kekharsaeva E. R., Shustov G. B.,  
Dorofeev V. T., Korshak V. V.*

#### Summary

The influence of various factors on the process of acceptor-catalytic polyesterification during the synthesis of polyarylate on the basis of dichloride of 1,1-dichloro-2,2-di-(*n*-carboxyphenyl)ethylene and 2,2-di-(4-oxyphenyl)propane has been studied. The optimal conditions of preparation of new polyarylate were found and its physico-mechanical, dielectrical, thermal and other properties were studied.