

УДК 678.674

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР В. В. КОРШАК, С. В. ВИНОГРАДОВА,
С. Н. САЛАЗКИН, А. А. КУЛЬКОВ

КАРДОВЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ ПРОСТЫЕ ПОЛИЭФИРЫ

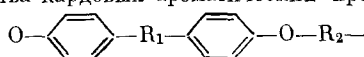
Среди термостойких полимеров большой интерес представляют ароматические простые полиэфиры. Эти полимеры отличаются высокой термостойкостью, химической стойкостью, легко перерабатываются в различные изделия ⁽¹⁾. Однако ароматические простые полиэфиры, синтезированные к настоящему времени реакцией нуклеофильного замещения, отличаются в большинстве случаев сравнительно невысокой температурой стеклования ⁽²⁾. На примере ряда гетероцепных полимеров ⁽³⁻⁶⁾ было показано, что их теплостойкость заметно повышается при наличии в их макромолекулах кардовых группировок (боковых группировок, в которых по крайней мере один из атомов входит также в состав основной полимерной цепи), таких как фталидная, флуореновая, фталимидиновые, антроновая.

Синтез ароматических простых полиэфиров кардового типа был осуществлен нами взаимодействием фенолятов бисфенолов, имеющих в своем составе упомянутые группировки с дигалоиддиарилипроизводными, такими как 4,4'-дихлор (или 4,4'-дифтор)-дифенилсульфон (А); 4,4'-дифторбензофенон (Б); 1,5-дихлор (или 1,5-дифтор)-антрахинон (В) в диметилсульфоксиде при 165—185°С. В табл. 1 приведены данные о вязкостях и температурах размягчения полученных полимеров.

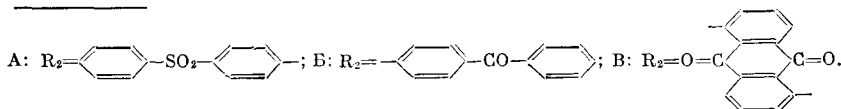
Ароматические полиэфиры на основе фенолфталеина, несмотря на способность фенолфталеина в щелочной среде образовывать хиноидную структуру, имеют в своем составе лактонный цикл фталидной группировки (по данным и.-к. спектров). О том, что в выбранных условиях синтеза активированный атом галоида практически не взаимодействует с солевой группировкой COONa в раскрытом лактонном цикле фенолфталеина, свидетельствуют данные и.-к. спектров и исследования модельной реакции бис-(4-оксифенил)-2'-карбоксифенилметана с 4,4'-дифтордифенилсульфоном. В отличие от этого, при поликонденсации имида фенолфталеина с 4,4'-дифтордифенилсульфоном, наряду с основным процессом, приводящим к синтезу полиэфира, имеет место побочная реакция по подвижному водороду у азота во фталимидиновом цикле, которая приводит к образованию полимера трехмерной структуры (в продукте реакции содержится значительная доля нерастворимой фракции). Протекание этого процесса было подтверждено изучением взаимодействия 3,3-дифенилфталимида с 4,4'-дифтордифенилсульфоном.

Синтезированным нами простым ароматическим полиэфирам свойственна аморфная структура, за исключением полимера на основе фенолфлуорена и 4,4'-дифтордифенилсульфона, который несмотря на громоздкий боковой заместитель обнаруживает склонность к упорядочению структуры, что, по-видимому, обусловлено симметричностью формы флуореновой группировки. Аморфизация и упорядочение структуры этого полимера могут быть достигнуты путем его соответствующей обработки, например: аморфизация — при переосаждении из его растворов в N-метилпирролидоне или тетрахлорэтаноле в метанол или серный эфир, упорядочение — при обработке метиленхлоридом, хлороформом, дихлорэтаном и другими растворителями или их парами.

Некоторые свойства кардовых ароматических простых полиэфиров



Бисфенол	Дигалоидпроизводное					
	А		Б		В	
	$\eta_{\text{пр}}^{25^\circ}$ * в CHCl_3 , дл/г	т. разм. из термомеханической кривой, $^\circ\text{C}$	$\eta_{\text{пр}}^{25^\circ}$ * в CHCl_3 , дл/г	т. разм. из термомеханической кривой, $^\circ\text{C}$	$\eta_{\text{пр}}^{25^\circ}$ * в CHCl_3 , дл/г	т. разм. из термомеханической кривой, $^\circ\text{C}$
Диан	0,88	190	1,0	170	0,36	220
Фенолфталеин	1,20	260	1,0	230	0,33	280
Имид фенолфталеина	1,4 **	295	—	—	—	—
Анилид фенолфталеина	0,3	260	—	—	—	—
Фенолантрон	0,65	265	0,4	240	0,23	300
Фенолфлуорен	0,36	270	0,26	240	0,25	285



* Концентрация растворов полимеров 0,2 дл/г.

** Вязкость определена для растворимой части в N-метилпирролидоне.

Из данных табл. 1 видно, что введение в состав ароматических простых полиэфиров кардовых группировок приводит к существенному повышению их температур размягчения. Так, температуры размягчения полимеров на основе бисфенолов с кардовыми группировками на $60-100^\circ$ выше температур размягчения аналогичных полимеров 2,2-бис-(4-оксифенил)-пропана. Все синтезированные нами простые ароматические полиэфиры обладают высокой термостойкостью. Согласно данным термогравиметрического анализа, потери в весе на воздухе начинаются при $450-500^\circ$ при скорости подъема температуры 4 град/мин. Полимеры растворимы в хлороформе, метиленхлориде, тетрахлорэтано, нитробензоле, о-дихлорбензоле, N-метилпирролидоне из растворов, в которых дают прочные прозрачные пленки (прочность $600-850 \text{ кг/см}^2$). Плотность данных полимеров составляет $1,20-1,35 \text{ г/см}^3$. Кардовые простые ароматические полиэфиры обладают высокой химической и гидролитической устойчивостью, значительно превосходя в этом сложные полиэфиры (полиарилаты). Так, они устойчивы к действию воды при $200-250^\circ$, концентрированных щелочей (40%) при 100° , 27% раствора аммиака и 36% раствора соляной кислоты при 150° . Полимеры, содержащие в основной цепи $-\text{CO}-$ группы, обладают большей гидролитической устойчивостью по сравнению с полимерами с $-\text{SO}_2-$ группами, что обусловлено меньшей электроотрицательностью группы $-\text{CO}$. Наличие в полученных полимерах таких реакционноспособных групп, как кетонная, фталидная, фталимидиновая, антрахиноновая открывает возможности для химической модификации этих полимеров.

Московский химико-технологический институт
им. Д. И. МенделееваПоступило
25 V 1972Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. S. Hay, Adv. Polymer Sci., 4, 469 (1967). ² R. N. Johnson, A. G. Farnham et al., J. Polymer Sci., A-1, 5, 2375 (1967). ³ В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Высокомолек. соед., 4, 339 (1962). ⁴ В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, ДАН, 181, 1393 (1968). ⁵ В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Д. Р. Тур, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 439. ⁶ В. В. Коршак, С. В. Виноградова и др., Высокомолек. соед., A10, 2058 (1968).