

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИАМИДОВ
И ПОЛИАРИЛАТОВ НА ОСНОВЕ ХЛОРАНГИДРИДА
4-ВИНИЛИЗОФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

Г. М. ПОГОСЯН, М. А. ХАЧАТРЯН, В. Б. ГАВАЛЯН,
М. В. ШАКАРЯՆՇ և Բ. Ժ. ԴԱՆԻԵԼՅԱՆ

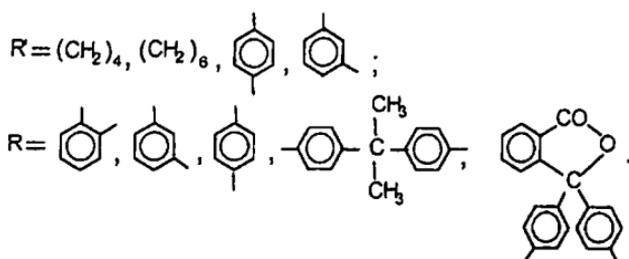
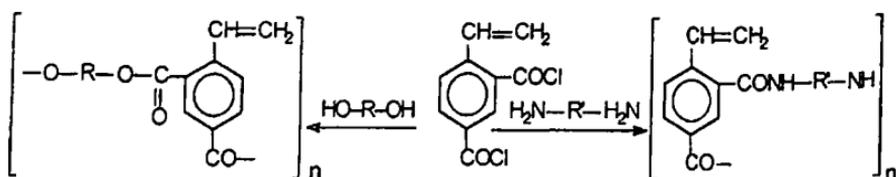
Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 5 XII 1995

В связи с проблемой создания термостойких, ударопрочных стирольных полимеров и сополимеров, а также для получения ионообменных смол и композиционных материалов, обладающих комплексом ценных свойств, наибольший научный и практический интерес могут представить мономеры стирольного ряда, которые наряду с винильной группой одновременно содержат функциональные группы, способные вступать в реакцию поликонденсации. Такие мономеры способны за счет винильной группы полимеризоваться с образованием карбоцепных полимеров, а за счет других функциональных групп — поликонденсационных гетероцепных полимеров. С этой целью нами разработан метод синтеза 4-винилизофталевой кислоты на основе доступного β -фенилэтилового спирта [1].

В настоящей работе осуществлен синтез полиамидов и полиарилатов на основе 4-винилизофталевой кислоты и изучены некоторые свойства полученных полимеров. Учитывая, что метод межфазной поликонденсации обладает рядом преимуществ по сравнению с другими методами [2,3] (низкие температуры, высокая скорость, короткое время полимеризации, простота аппаратного оформления и др.), мы нашли целесообразным осуществ-

вить синтез полиамидов и полиарилатов взаимодействием хлорангирида 4-винилизофталевой кислоты с различными диаминами и бис-фенолами методом межфазной поликонденсации в системе органический растворитель:вода. Синтез указанных полимеров осуществляли по схеме:



Межфазную поликонденсацию проводили в системе несмешивающийся с водой органический растворитель:вода прибавлением раствора хлорангирида в органическом растворителе к раствору диамина (бис-фенола) в воде, содержащему акцептор хлористого водорода.

Предварительными опытами было показано, что оптимальными условиями при синтезе полиамидов и полиарилатов на основе хлорангирида 4-винилизофталевой кислоты являются: продолжительность реакции — 20-30 мин, скорость перемешивания — 1500-2000 об/мин, концентрация исходных реагентов — 0,1 моль/л, применение в качестве органического растворителя — бензола и акцептора хлористого водорода — едкого натра с 10% избытком.

Выходы и некоторые свойства полученных таким способом полиамидов и полиарилатов представлены в таблице. Их свойства и строение подтверждены данными элементного анализа и ИК спектроскопии. Все полученные полимеры представляют собой порошки белого или светло-желтого цвета; полиамиды растворяются в м-крезоле, серной кислоте и не растворяются в обычных органических растворителях, а полиарилаты, кроме амидных растворителей, растворяются также в некоторых обычных органических растворителях.

**Выходы и некоторые свойства полиамидов и полиарилатов на основе хлорангидрида
4-винилизофталевой кислоты и некоторых диаминов и бис-фенолов**

Диамин или бис-фенол	Выход, %	Т. разм., °C	Найдено, %			Вычислено, %			[η], дЛ/г	Мол. масса	ИКС, ν, см ⁻¹
			С	Н	N	С	Н	N			
Тетрамтилендиамин	84	250-260	67,0	6,23	11,50	68,65	6,55	11,47	1,22	38510	СОамид. 1650, СОсопр. 1700, винил. 905,980
Гексаметилендиамин	85	250-260	70,39	7,25	10,33	70,58	7,35	10,29	1,21	38194	СОамид. 1650, СОсопр. 1700, винил. 905,980
л-Фенилендиамин	95	350-360	72,85	4,63	10,75	72,72	4,54	10,6	1,12	35416	СОамид. 1650, СОсопр. 1700, винил. 905,980
м-Фенилендиамин	95	350-360	72,65	4,66	10,35	72,72	4,54	10,6	0,97	30618	СОамид. 1650, СОсопр. 1700, винил. 905,980
Пирокатехин	73	250-260	72,35	3,49	—	72,18	3,76	—	0,08	—	СОсопр. 1720, винил. 940,980; 1,2,4 зам.ар. 805,840,885
Резорцин	99	270-280	72,38	3,59	—	72,18	3,76	—	0,24	—	СОсопр. 1720, винил. 940,980; 1,2,4 зам.ар. 805,840,885
Гидрохинон	89	250-260	72,26	3,53	—	72,18	3,76	—	0,13	—	СОсопр. 1720, винил. 940,980; 1,2,4 зам.ар. 805,840,885
Диан	93	230-240	78,34	5,40	—	78,12	5,21	—	0,14	—	СОсопр. 1720, винил. 940,980; 1,2,4 зам.ар. 805,840,885
Фенолфталеин	90	240-250	76,11	3,68	—	75,95	3,79	—	0,95	—	СОсопр. 1720, винил. 940,980; 1,2,4 зам.ар. 805,840,885

Вязкость растворов полимеров определяли в капиллярном вискозиметре Уббелюде. Характеристическую вязкость для полиамидов определяли в 0,5% растворах серной кислоты при 25°C и из уравнения [4] по данным для одной лишь точки:

$$[\eta] = 1/4 \frac{\eta_{\text{УА}}}{C} + 3/4 \ln \frac{\eta_{\text{отн.}}}{C}$$

Исходя из нижеприведенного уравнения, относящегося к полиамамдам [5], определяли мол. массы синтезированных полиамидов $[\eta] = 1,32(2,4 \cdot 10^{-5} M)$. Характеристическую вязкость растворов полиарилатов определяли в ДМФА при 20°C.

Динамический термогравиметрический анализ (ДТГА) полученных полимеров проводили в приборе Дериватограф Q, нагре-

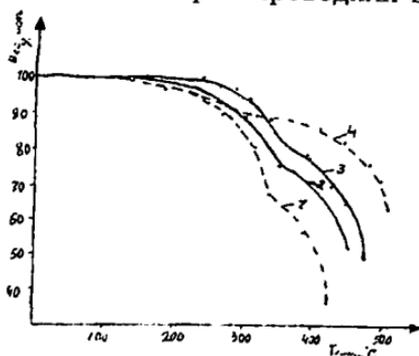


Рис. Динамические термогравиметрические кривые полиамидов и полиарилатов на основе хлорангидрида 4-винилизофталеовой кислоты с тетраметилендиамином (1), фенолфталеином (2), резорцином (3), п-фенилендиамином (4).

ванием навески полимера на воздухе от 20-500°C со скоростью 5°/мин. Из данных ДТГА и путем соответствующих вычислений построены кривые зависимости потери массы от температуры (см. рис.). Как видно из рисунка, все полимеры обладают довольно хорошей термостойкостью и теряют в массе не более 6% при 250°C и не более 50% при 450°C.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. Все диамины очищали по методикам [6,7]. Пирокатехин и резорцин перекристаллизовывали из бензола с углем. Гидрохинон, диан и фенолфталеин использовали марки "ч.д.а.", едкий натр — "х.ч."

Хлорангидрид 4-винилизофталеовой кислоты. В круглодонную колбу с обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой помещали 5 г (0,026 моля) 4-винилизофталеовой кислоты и 20 мл хлористого тионила. Смесь оставляли на 4 дня при комнатной температуре, избыток хлористого тионила удаляли с помощью водоструйного насоса, остаток растворяли в сухом ацетоне и

осаждали петролевым эфиром. Выпавший осадок отфильтровывали и сушили на воздухе до постоянной массы. Получено 5 г (выход 84%) хлорангирида 4-винилизофталевой кислоты с т. пл. 81-82°C. Найдено, %: С 52,55; Н 2,49; Cl 30,66. $C_{10}H_6Cl_2O_2$. Вычислено, %: С 52,40; Н 2,62; Cl 31,0.

Межфазная поликонденсация. К 0,1 М водно-щелочному раствору диамина или бис-фенола при перемешивании (1500 об/мин) и температуре 25°C прикапывали соответствующее количество 0,1 М раствора хлорангирида 4-винилизофталевой кислоты в бензоле. Смесь перемешивали при этой температуре еще 30 мин, образовавшийся полимер отфильтровывали, тщательно промывали водой, затем ацетоном. Полученные полиамиды и полиарилаты растворяли в соответствующих растворителях, осаждали водой и сушили в вакууме (10-20 мм) при 60°C до постоянной массы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Погосян Г.М., Хачатрян М.А., Шакарянц М.В., Даниелян Р.Дж. — Хим. ж. Армении, 1997, т.50, №1-2, с.154.
2. Коршак В.В., Фрунзе Т.М. — Синтетические гетероцепные полиамиды. М., АН СССР, 1962, 523с.
3. Коршак В.В., Виноградова С.В. — Неравновесная поликонденсация. М., Наука, 1972, 695с.
4. Howard G.J. — J. Polymer Sci., 1959, v.37, p.310.
5. Павлова С.А., Рафиков С.Р. — ВМС, 1959, т.1, с.387.
6. Синтезы орг. препаратов. Сб.2, М., ИЛ, 1949, с.509.
7. Мономеры для поликонденсации / Под ред. В.В.Коршака. М., Мир, 1976, с.137.