

КИЇВСЬКИЙ УНІВЕРСИТЕТ ім. ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

На правах рукопису

КАМЕНЄВА

* Тетяна Михайлівна

**ФТОРВМІСНІ БІСФЕНОЛИ ТА ПОЛІАРИЛАТИ
НА ЇХ ОСНОВІ**

02.00.06 — Хімія високомолекулярних сполук

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Київ — 1994

ЛННБ України ім.В.Стефаника



00756832 (V)

LIBRARY UNIVERSITY

на правах рукопису

КАМЕНЬ
Тетяна Михайлівна

ФОРМУВАННЯ ЕКОНОМІКИ ТА ПІДПРИЄМСТВА
НА ТЕРИТОРІАХ

02.0002 -- Київська національна університетська бібліотека

КАМЕНЬ

Тетяна Михайлівна
ФОРМУВАННЯ ЕКОНОМІКИ ТА ПІДПРИЄМСТВА
НА ТЕРИТОРІАХ

Київ - 1991

На правах рукопису

КАМЕНЕВА
Тетяна Михайлівна

ФТОРЕМІСНІ ВІОЖЕНОЛИ ТА
ПОЛІАРИЛАТИ НА ЇХ ОСНОВІ

02.00.06 - Хімія високомолекулярних сполук

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

КИЇВ - 1994

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті
біоорганічної хімії та нафтохімії
НАН України

Наукові керівники: доктор хімічних наук
Маліченко В.Ф.;
кандидат хімічних наук
Шелудько Є.В.

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук,
професор Брик М.Т.,
доктор хімічних наук,
професор Гетманчук Ю.П.

Провідна організація: Інститут хімії високо-
молекулярних сполук
НАН України

Захист відбудеться "27" вересня 1994р. о 14 годині
на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 068.18.02
за адресою 252017, м.Київ-17, вул.Володимирська, 64,
в ауд. 518 хімічного факультету.

З дисертацією можна ознайомитися в науковій бібліотеці
Київського університету ім.Тараса Шевченка, м.Київ,
вул. Володимирська, 58

Автореферат розісланий "11" листопада 1994р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

Кисіль В.М.

ЛНБ ім. В. Стефани
АН України

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

АКТУАЛЬНІСТЬ ПРОБЛЕМИ. Розвиток основних напрямків техніки, що забезпечують прогрес в різноманітних сферах матеріального виробництва, в значній мірі залежить від досягнень в галузі одержання термічно та хімічно стійких полімерних матеріалів.

Комплекс специфічних цінних властивостей фторвмісних полімерів—висока тепло- і термостійкість, хороші діелектричні властивості, низький коефіцієнт тертя, стійкість до дії агресивних середовищ в широкому інтервалі температур викликає підвищений інтерес до цієї групи високомолекулярних сполук і особливо до використання їх в спеціальних галузях нової техніки.

Потреба в термостійких полімерах з відносно гнучким основним ланцюгом привела до широких досліджень в напрямку ароматичних складних поліефірів двоатомних фенолів-поліарилатів. В наш час на основі поліарилатів здійснюється випуск різноманітних матеріалів, що мають високі термічні та деформаційно-міцнісні характеристики.

Однак поліарилати мають і деякі недоліки. Складні поліефіри бісфенолів і ароматичних дикарбонових кислот досить термостійкі і часто їх температури плавлення близькі до температур деструкції, а розчинність в органічних розчинниках обмежена, що створює певні труднощі при переробці цих полімерів у виробі. Поліарилати характеризуються низькою стійкістю до дії агресивних середовищ.

Одним із перспективних методів, що дозволяє ефективно впливати на властивості полімерів, є введення в їх макроланцюги атомів фтору або фторвмісних угруповань різної будови.

Поліарилати, що мають в макромолекулах фторовані ароматичні кільця, малочисельні, і властивості їх не вивчені у повному обсязі. В зв'язку з цим синтез нових мономерів - бісфенолів, що містять перфторфеніленові або перфторбіфеніленові фрагменти, і поліарилатів на їх основі є актуальним завданням в теоретичної та практичної сторін.

Виконана робота є складовою частиною досліджень по темі 2.9.4.3.2 "Створення нових фторвмісних поліфункціональних продуктів на основі нафтохімічної сировини і термостійких антикорозійних покриттів на їх основі"(N Держ.реєстрації 8002487), які виконувались у Відділенні нафтохімії Інституту фізико-органічної хімії та вуглехімії АН УРСР N 345 від 05.09.1979 р.

МЕТА ТА ЗАВДАННЯ ДОСЛІДЖЕННЯ. Метою роботи було вивчення можливості синтезу нових поліарилатів, які мають комплекс практично важливих властивостей: підвищена термічна і хімічна стійкість, вогне- та морозостійкість, розчинність в органічних розчинниках, покращені фізико-механічні характеристики шляхом введення в їх макромолекули перфторфеніленових та перфторбіфеніленових груп.

Досягнення поставленої мети пов'язано з вирішенням наступних завдань: синтез нових ізомерних бісфенолів, що містять перфторфеніленову групу; синтез нових ізомерних бісфенолів, що містять перфторбіфеніленову групу; вивчення властивостей синтезованих фторвмісних мономерів; синтез фторвмісних поліарилатів на основі нових бісфенолів; вивчення впливу фторованих фрагментів на основні властивості поліарилатів.

НАУКОВА НОВИЗНА І ПРАКТИЧНА ЦІННІСТЬ РОБОТИ. В роботі вперше синтезовано та вивчено властивості нових мономерів - бісфенолів, у яких перфторфеніленові або перфторбіфеніленові фрагменти відокремлені від гідроксильних груп феніленоксидними угрупованнями. Показана перспективність використання мономерів такої будови для одержання поліконденсаційних полімерів - поліарилатів і запропоновано двостадійний метод синтезу фторвмісних бісфенолів.

На основі синтезованих бісфенолів і дихлорангідридів дикарбонових кислот акцепторно-каталітичною поліетерифікацією одержано поліарилати. Детально вивчено вплив перфторованих ароматичних фрагментів і положення гідроксильних груп у вихідних бісфенолах на властивості поліарилатів. Встановлено, що введення перфторфеніленових і особливо перфторбіфеніленових угруповань в макроланцюги поліарилатів підвищує їх розчинність в органічних розчинниках, що полегшує переробку у виробі, приводить до збільшення гідролітичної стійкості в лужному середовищі. Виявлено, що фторвмісні поліарилатні плівки мають високу термо- та морозостійкість (не стають крихкими в середовищі рідкого азоту), характеризуються високими значеннями подовження при розриві (до 290 %), що значно перевищує цей показник для відомих поліарилатів, як фторованих, так і нефторованих.

Вперше вивчено характер внутрішньо- і міжмолекулярних взаємодій в синтезованих мономерах та модельних сполуках, що дозволило інтерпретувати прояв поліарилатами таких властивостей, як гідролітична стійкість та еластичність.

Показана можливість цілеспрямованого синтезу поліарилатів в комплексом цінних властивостей.

Розроблено ряд нових фторвмісних поліарилатів, які рекомендуються як теплостійкі апрети для одержання конструкційних матеріалів, що використовуються в спеціальних галузях техніки.

АПРОВАЦІЯ РОБОТИ. Основні результати дисертації доповідалися на конференції-конкурсі молодих вчених і спеціалістів по нафтохімії (Київ, 1982 р.), IV республіканській конференції молодих вчених по хімії та фізико-хімії високомолекулярних сполук (Одеса, 1984р.), XXII Всесоюзній конференції по високомолекулярних сполуках (Алма-Ата, 1985р.), XV Українській республіканській конференції з органічної хімії (Ужгород, 1986р.).

ПУБЛІКАЦІЇ. По темі дисертації опубліковано 6 статей, тези двох доповідей на конференціях і одержано 2 авторських свідоцтва.

СТРУКТУРА ТА ОБ'ЄМ ДИСЕРТАЦІЇ. Дисертація складається з вступу, п'яти розділів (огляд літератури, результати власних досліджень та їх обговорення, експериментальна частина), висновків, списку використаної літератури (161 найменування), додатку.

Робота викладена на 162 сторінках машинописного тексту, містить 23 малюнки, 21 таблицю.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обгрунтована актуальність проблеми, мета та завдання роботи, висвітлена її наукова новизна, практичне значення та структура.

В розділі 1 систематизовані літературні дані, які характеризують синтез і властивості фторвмісних поліарилатів. Розглядається вплив атомів фтору, введених в макроланцюги, на основні фізико-хімічні властивості поліарилатів та матеріалів на їх основі.

В наступних розділах викладені і обговорені результати власних експериментальних досліджень.

В розділі 2 описані методи одержання нових ізомерних бісфенолів, що містять перфторфеніленові і перфторбіфеніленові групи. Вивчені деякі властивості: спектральні характеристики, вивчені показники констант кислотності. Містяться дані про кристалічну та молекулярну структуру мономерів на основі перфторбіфенілу, одержані методом рентгеноструктурного аналізу.

Третій розділ присвячено синтезу та вивченню властивостей по-

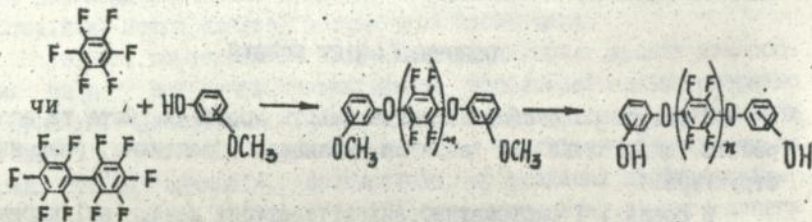
діарилатів з перфторфеніленовими ланками в макроланцюгу. Вивчено вплив хімічної будови вихідних мономерів на основні характеристики поліарилатів.

В розділі 4 обговорюються результати вивчення фізико-хімічних властивостей поліарилатів, в макромолекулах яких містяться перфторбіфеніленові фрагменти. Оцінюється вплив атомів фтору і положення гідроксильних груп у вихідних мономерах на властивості відповідних поліарилатів. Аналізуються дані рентгеноструктурних досліджень синтезованих фторвмісних сполук, що моделюють окремі фрагменти макромолекулярного ланцюга поліарилату.

П'ятий розділ містить експериментальні дані.

Нові фторвмісні бісфеноли

Як мономери для поліконденсації ми вибрали ізомерні бісфеноли, молекули яких містять перфторфеніленові або перфторбіфеніленові угруповання, з'єднані з сусідніми феніленовими кільцями через атом кисню. Синтез здійснювали за такою схемою:



- де n-1: п-ОН - 2.1, м-ОН-2.2, о-ОН-2.3,
 п-ОСН₃-2.1а, м-ОСН₃-2.2а, о-ОСН₃-2.3а,
 п-ОСОС₆Н₅-2.1б, м-ОСОС₆Н₅-2.2б, о-ОСОС₆Н₅-2.3б.
 n-2: п-ОН - 2.4, м-ОН-2.5, о-ОН-2.6,
 п-ОСН₃-2.4а, м-ОСН₃-2.5а, о-ОСН₃-2.6а,
 п-ОСОС₆Н₅-2.4б, м-ОСОС₆Н₅-2.5б, о-ОСОС₆Н₅-2.6б.

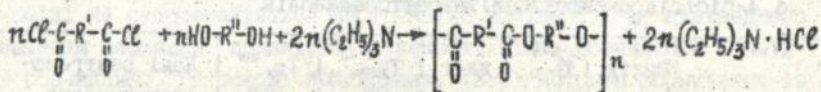
Склад і будова бісфенолів (2.1-2.6) та їх похідних (2.1а-2.6а, 2.1б-2.6б) підтверджені елементним аналізом, даними ІЧ-, ЯМР¹⁹F-, ПМР-, УФ-спектроскопії та рентгеноструктурного ана-

лізу*. Значення pK_a бісфенолів (2.1-2.6) складають 12,4-12,9. Ці дані були враховані при виборі методу та оптимальних умов синтезу фторвісних поліарилатів.

Рентгеноструктурним методом вивчено будову бісфенолів (2.4-2.6). В кристалах бісфенолів існує розвинена система внутрішньо- та міжмолекулярних взаємодій. Найбільш міцні міжмолекулярні Н-зв'язки утворюються в бісфенолі 2.5 (O...O 2.600-2.802 Å, O-H...O 151-168°) завдяки участі в них сольватних молекул води, а найбільш слабкі - в бісфенолі 2.6 (O...O 3.024-3.048 Å, O-H...O 126-122°) через конкуренцію з внутрішньомолекулярними Н-зв'язками та міцною міжмолекулярною π -взаємодією (контакти C...C скорочені до 3.33 Å). В структурі бісфенолу (2.4) в аномально короткі контакти F...F (до 2,51 Å), а в структурах (2.5 і 2.6) спостерігаються слабкі, але багаточисельні взаємодії O-H...F. Все це свідчить про різноманітний і сильний вплив кристалічного оточення на молекули бісфенолів.

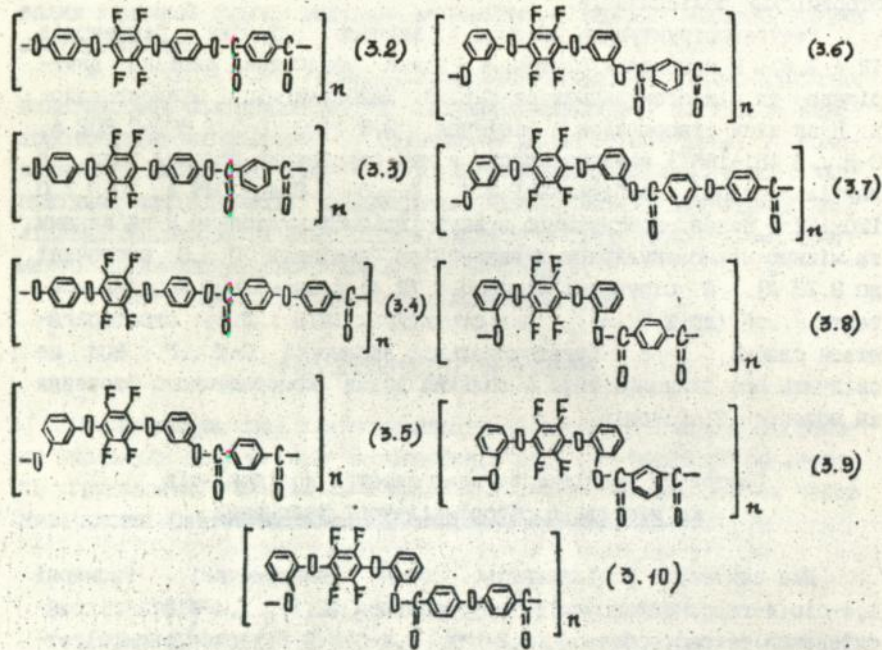
Синтез та дослідження властивостей поліарилатів,
що містять перфторфеніленові фрагменти

Для синтезу поліарилатів були використані ізомерні 1,4-біс(4-гідроксифенокси)тетрафторбензол (2.1), 1,4-біс(3-гідроксифенокси)тетрафторбензол (2.2) та 1,4-біс(2-гідроксифенокси)тетрафторбензол (2.3). Як кислотні складові були обрані дихлорангідриди дикарбонових кислот: терефталевої, ізофталевої, дифенілоксид-4,4'-дикарбонової. Всі поліарилати синтезовані методом акцепторно-каталітичної поліетерифікації, яка здійснювалася за наступною схемою:



* Визначення молекулярних та кристалічних структур сполук (2.4-2.6, 2.5б, 4.10) проводили спільно в лабораторію рентгеноструктурного аналізу Інституту елементоорганічних сполук ім. А.Н.Несмеянова АН СРСР.

Нижче представлені формули синтезованої серії поліарилатів (3.2-3.10).



В таблиці 1 наведені деякі характеристики вказаних поліарилатів.

Таблиця 1

Властивості поліарилатів(3.2-3.10) на основі ізомерних 1,4-біс(гідроксифенокси)тетрафторбензолів

Поліарилат	Вихід, %	$\eta_{пр}^{25}$ (в сим-тетрахлоретані), дл/г	$T_{псм}^*$, °C	T_d^{**} , °C	Дані рентгено-структурного аналізу
1	2	3	4	5	6

3.2	95	-	375	410	кр
3.3	93	0,28	265	415	кр
3.4	97	0,31	330	420	кр

1	2	3	4	5	6
3.5	96	0,50	320	430	кр
3.6	99	0,30	160	405	кр
3.7	97	0,74	200	440	сл.кр
3.8	96	0,26	170	430	ам
3.9	94	0,26	140	400	ам
3.10	92	0,34	150	380	ам

* В таблицях 1 та 2 за температуру пом'якшення прийнята температура, що відповідає точці перетину дотичних до нахилів термомеханічної кривої в області, де поліарилат починає текти.

** За температуру деструкції прийнята температура, що відповідає точці перетину дотичних до нахилу кривої в області початку зменшення маси в умовах динамічного ТГА на повітрі.

Розчинність поліарилатів на основі терефталевої кислоти мала. Для поліарилату (3.2), що містить в макромолекулярному ланцюгу феноленові та перфторфеноленові цикли тільки в пара-положенні, не вдалося підібрати органічний розчинник і визначити приведену в'язкість полімеру. Розчинність збільшується при використанні дихлорангідридів ізотфалевої або дифенілоксид-4,4'-дикарбонової кислот як кислотних компонентів. На розчинність поліарилатів в значній мірі впливає будова вихідного фторовмісного бісфенолу. Розчинність поліарилатів на основі ізомерних бісфенолів знижується у послідовності: о- > м- > п-. Розчинність поліарилатів при 25°C в диметилформаміді не супроводжується деструкцією полімеру, що підтверджено визначенням величини приведеної в'язкості після розчинення в амідному розчиннику. На основі поліарилату (3.7) методом формування із розчину в сим-тетрахлоретані було одержано міцні прозорі плівки з такими характеристиками: міцність неорієнтованої плівки на розрив 67 МПа, подовження при розриві 110%, водопоглинання 0,24%, паропроникність 0,38 г/дм², вологопроникність 0,44 г/дм². Плівки витримують багаторазове згинання навколо стержня діаметром 1 см в середовищі рідкого азоту (-196°C) без руйнування, що характеризує високу морозостійкість поліарилатного плівкового зразка. Із інших поліарилатів цієї серії не вдалось отримати плівкові зразки з задовільними характеристиками.

Введення атомів фтору в макроланцюги помітно підвищує гідролітичну стійкість поліарилатів. Плівка з поліарилату (3.7) завтовшки 40 мкм після 6 год кип'ятіння в надлишку 10%-них водних розчинів сірчаної кислоти або гідроксиду натрію втрачає 0,5 та 25,2% початкової маси відповідно. Випробувана в розчині гідроксиду натрію при тих же умовах такої ж товщини плівка поліарилату фенолфталеїну та ізофталевої кислоти (Ф-1) повністю зруйнувалася. Виявлено, що заміна лише 10% мольних фенолфталеїну на 1,4-біс(4-гідроксифенокси)тетрафторбензол при синтезі поліарилату Ф-1 підвищує стійкість проти лужного гідролізу співполіарилату-1.

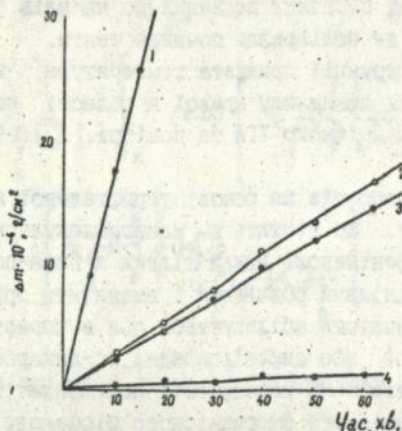


Рис.1. Залежність втрати маси плівок поліарилатів від часу при нагріванні (100°C) в 10% розчині NaOH : 1. Ф-2; 2. Ф-1; 3. співполіарилат-1; 4. поліарилат 3.7

Термомеханічні випробовування поліарилатів (3.2-3.10) було проведено на зразках, виготовлених способом пресування при температурах, близьких до температури розм'якшення з наступним швидким охолодженням прес-форми. На рис.2-4 приведено термомеханічні криві вказаних вище поліарилатів.

Максимальна температура розм'якшення 375°C спостерігається для поліарилату (3.2), причому це на 35°C вище, ніж у поліарилату на основі 2,2-біс(4-гідроксифеніл)гексафторпропану (бісфенол- AF) і дихлорангідриду терефталевої кислоти. В залежності від ізомерії бісфенолів температури розм'якшення поліарилатів зменшуються в

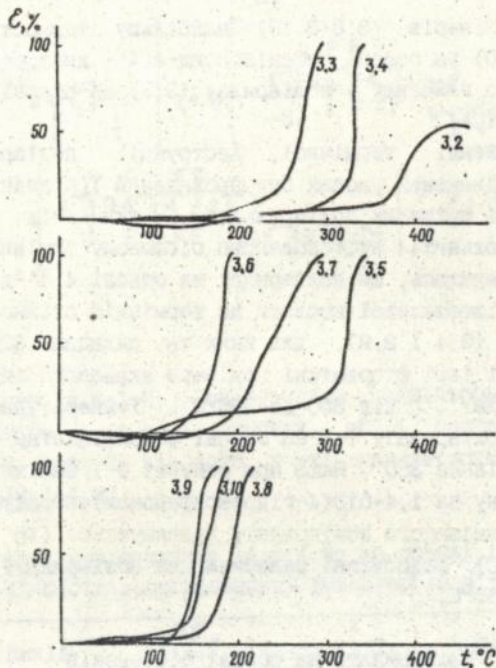


Рис.2-4. Термомеханічні криві поліарилатів (3.2-3.10)

ряду p - m - o - структур, крім того, існує залежність від кислотної складової. Температури розм'якшення поліарилатів зменшуються залежно від будови дихлорангідриду дикарбонової кислоти в наступній послідовності: c1ccc(cc1)C(=O)Cl > c1ccc(cc1)C(=O)Oc2ccc(cc2)C(=O)Cl > c1ccc(cc1)C(=O)Cl

Поліарилати (3.2-3.10) є термостійкими полімерами. Температури їх інтенсивного розпаду на повітрі в більшості випадків перевищують 400°C.

Поліарилати (3.2-3.4) розміщуються в такий ряд зниження термостійкості: 3.3 > 3.2 > 3.4. Для цих поліарилатів τ_0 складає 415-420°C.

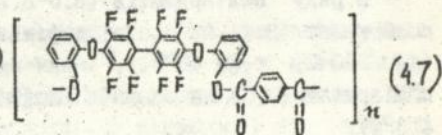
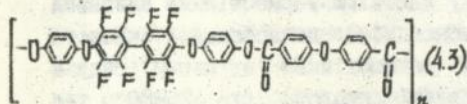
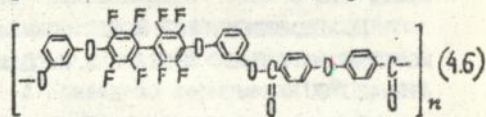
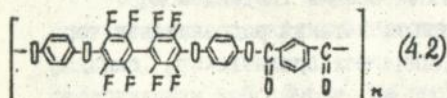
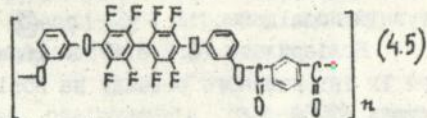
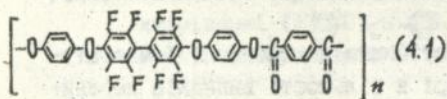
В ряду поліарилатів (3.5-3.7) найбільш термостійким виявився поліарилат (3.7) на основі дифенілоксид-4,4'-дикарбонової кислоти (τ_0 390°C, τ_{10} 460°C), найменш термостійким в цьому ряду є поліарилат (3.6) на основі ізофталевої кислоти (τ_0 350°C, τ_{10} 420°C).

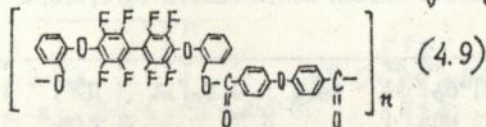
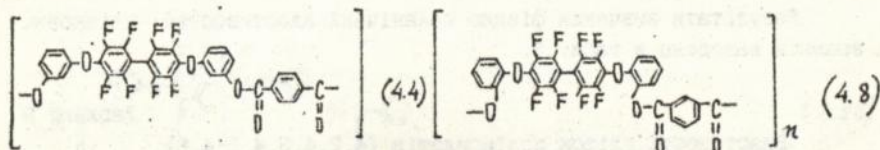
В ряду полімерів (3.8-3.10) найбільшу термостійкість має поліарилат (3.10) на основі дифенілоксид-4,4'-дикарбонової кислоти (τ_0 360°C), а найменшу - поліарилат (3.9) на основі ізофталевої кислоти (τ_0 325°C).

При дослідженні термічної деструкції поліарилатів для порівняння в однакових умовах був проведений ТГА деяких нефторованих зразків та змішаних поліарилатів, у яких під час синтезу частину (10% мольних) нефторованого бісфенолу замінили на фторовані аналоги. Виявилось, що поліарилат на основі 4,4'-дигідрокси-дифенілоксиду та ізофталевої кислоти по термічній стійкості близький до поліарилатів (3.4 і 3.9), для яких τ_0 складає 320 та 325°C відповідно. Всі інші фторвмісні полімери вказаного ряду переважають цей поліарилат (τ_0 від 350 до 390°C). Температура деструкції промислового поліарилату Ф-1 на основі фенолфталеїну та ізофталевої кислоти дорівнює 350°C. Якщо при синтезі Ф-1 замінити 10% мольних фенолфталеїну на 1,4-біс(4-гідроксифенокси)тетрафторбензол, то термостійкість змішаного поліарилату підвищується (τ_0 360°C, τ_{10} 440°C, τ_{50} 540°C). Відповідні величини для поліарилату Ф-1 складають 350, 420, 460°C.

Поліарилати на основі бісфенолів
з перфторбіфеніленовими фрагментами

Структурні ланки поліарилатів на основі бісфенолів (2.4-2.6) і дихлорангідридів терефталевої, ізофталевої та дифенілоксид-4,4'-дикарбонової кислот приведені нижче:





Поліарилати (4.1-4.9) синтезували акцепторно-каталітичною поліетерифікацією в тих же умовах, що і серію поліарилатів (3.2-3.10). В табл.2 наведено деякі характеристики фторвмісних поліарилатів (4.1-4.9).

Таблиця 2
Властивості поліарилатів (4.1-4.9) на основі ізомерних 4,4'-біс(гідроксифенокс) октафторбіфенілів

Поліарилат	Вихід, %	$\eta_{\text{пр.}}^{25}$, дл/г	Tрозм, °C	Tд, °C	Дані рентгено-структурного аналізу
4.1	96	0,46**	360	440	кр
4.2	98	0,50	185	390	сл.кр
4.3	99	0,96	265	410	сл.кр
4.4	100	0,66	280	440	сл.кр
4.5	99	0,44	180	450	ам
4.6	99	1,00	170	440	ам
4.7	98	0,53	160	410	ам
4.8	91	0,28	150	400	ам
4.9	95	0,18	150	430	ам

* В сим-тетрахлоретані.

** В суміші фенол - сим-тетрахлоретан (1:3 по масі).

Результати вивчення фізико-механічних властивостей плівкових зразків наведено в табл. 3.

Таблиця 3

Властивості плівок поліарилатів (4.2,4.3,4.5-4.8)

Поліарилат	σ_p , МПа	ϵ_p ,%	V_p^* ,%	Π^{**} , г/дм ²	V^{***} , г/дм ²
4.2	73	260	0,76	0,72	1,9
4.3	95	170	0,16	1,44	1,44
4.5	56	20	0,23	0,50	0,52
4.6	99	290	0,25	0,69	0,94
4.7	64	10	0,30	0,93	0,78
4.8	63	10	0,14	0,48	0,19

* Водопоглинання за 24 год при 20°C.

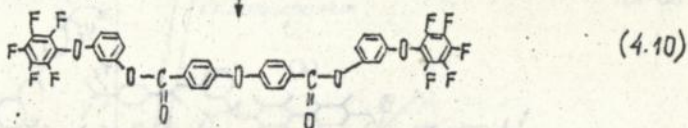
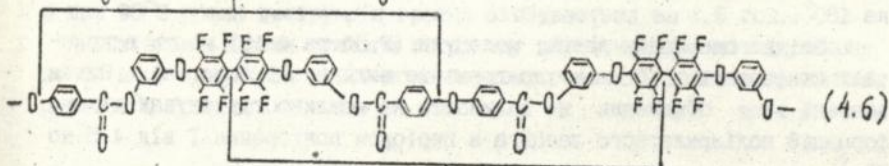
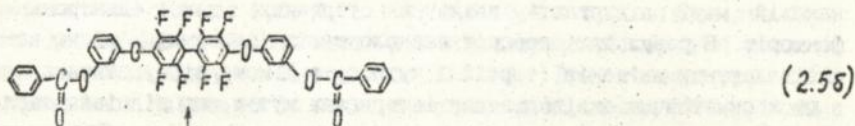
** Паропроникність.

*** Водопроникність.

Поліарилати (4.2,4.3,4.5-4.8) з розчинів в хлороформі легко утворюють міцні прозорі плівки, які не стають крихкими при багаторазовому згинанні в середовищі рідкого азоту.

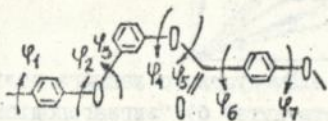
Неорієнтовані плівки поліарилатів (4.2,4.3,4.6) характеризуються високими значеннями подовження при розриві (260,170 і 290% відповідно), що значно перевершує характеристики відомих нефторованих і фторованих поліарилатів. Ці особливості можна було б пояснити на підставі даних про структуру поліарилату, але її безпосереднє визначення наштовкується на істотні труднощі. Уявлення про переважний тип конформації ланок поліарилату можна одержати, якщо відтворити такий же характер взаємодії в кристалах модельних сполук.

Цій умові відповідають молекули (2.56 та 4.10), близькі за будовою і складом до елементарної ланки поліарилату (4.6), який характеризується найбільшим значенням подовження при розриві (290%).



Проведені рентгеноструктурні дослідження дозволили визначити імовірні значення геометричних параметрів аазначених структур (торсійні та валентні кути, довжини зв'язків). Дані про конфор-мації модельних молекул (2.56 та 4.10) наведені в табл.4.

Таблиця 4



Основні двогранні кути ψ_1 - ψ_7 в молекулах (2.56 та 4.10)

Модельна сполука	ψ_1	ψ_2	ψ_3	ψ_4	ψ_5	ψ_6	ψ_7
2.56	53,5	60,9	1,4	58,6	175,0	4,4	-
		75,2	6,0	56,2	174,9	5,4	
4.10	-	84,7	23,2	89,6	174,6	5,7	41,8

Аналіз кутів ψ_1 - ψ_7 (Табл.4) в модельних сполуках показує, що взаємні повороти фрагментів в більшості випадків істотно обмежені. Найбільші обмеження створюють електронні фактори (спряження в складноєфірному фрагменті обумовлює більшу постійність торсійних кутів ψ_5 та ψ_6) і дещо менші - просторові утруднення, які створюються о-фтор-замісниками в бензольних кільцях і визначають

торсійні кути φ_2 та φ_4 . Торсійні кути φ_1, φ_3 та φ_7 приблизно в однаковій мірі підлягають впливу як стеричних, так і електронних факторів. В результаті поворот навколо шести (із семи) хімічно нееквівалентних зв'язків (торсійні кути φ_1 - φ_6) може відбуватися лише в двох симетрично еквівалентних інтервалах кутів, що відрізняються на 180° .

Згідно одержаних даних, молекули (2.5б та 4.10) мають в кристалі конформацію, близьку до гранично витягнутої (рис.5а). Однак вказані вище обмеження не впливають на можливості існування конформацій поліарилатного ланцюга з періодом повторення T від 4-5 до 30 Å.

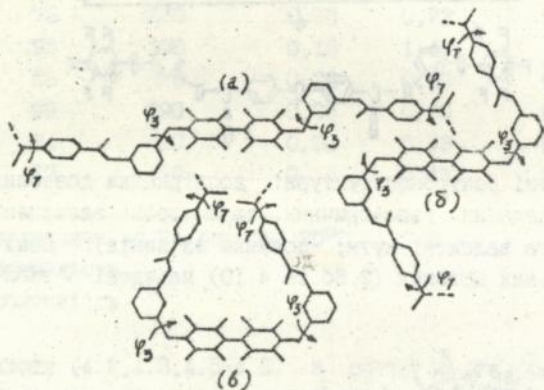


Рис.5. Основні можливі конформації елементарного ланцюга поліарилату (4.6): а) "гранично витягнута" б) "зигзагоподібна" в) "спіралевидна" (T близько 4-5 Å)

Очевидно, що можливість істотної зміни періоду полімерного ланцюга в першу чергу обумовлена присутністю мета-замішених бензольних кілець і дифенілоксидних фрагментів, тому що при переході від "гранично витягнутого" до "гранично скрученого" конформера змінюються в основному торсійні кути φ_3 та φ_7 .

Введення перфторбіфеніленового фрагмента в молекулу вихідних бісфенолів приводить до підвищення гідролітичної стійкості відповідних поліарилатів.

При температурі 20°C поліарилати як серії, що містить в макроланцюгах перфторфеніленові фрагменти, так і серії з перфторбіфеніленовими угрупованнями, стійкі проти води і 10%-ного розчину сірчаної кислоти.

Після нагрівання плівок поліарилатів (4.2, 4.3, 4.5, 4.6, 4.8) протягом 6 год в 10%-ному розчині сірчаної кислоти при 95°C втрата маси складає 2,2; 0,7; 1,2; 3,6; 0,9 і 5,2% відповідно. Було досліджено стійкість проти дії концентрованої сірчаної кислоти плівки поліарилату (4.2) товщиною 30 мкм. При температурі 20°C втрата маси плівки за 24 год. становила 4,4%, а при 50°C - 17,8%, а при 95°C повна деструкція зразка відбувається за 1,5 год.

Стійкість проти лужного гідролізу плівкових зразків (приблизно 30 мкм) визначали в 10%-ному водному розчині гідроксиду натрію при 100°C (рис.6).

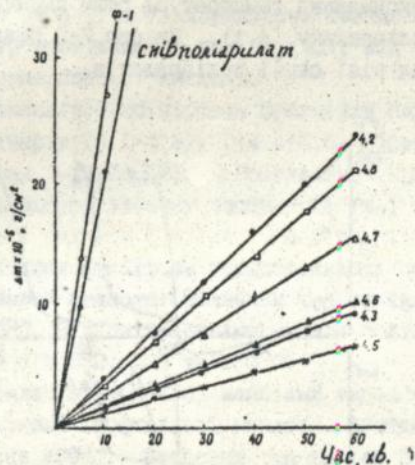


Рис.6. Залежність втрати маси плівок поліарилатів (4.2, 4.3, 4.5-4.8), Ф-1, співполіарилату фенолфталеїну (90%), 4,4'-біс(4-гідроксифенокс)октафторбіфенілу (10%) і ізофталевої кислоти від часу при нагріванні в 10%-ному розчині NaOH при 100°C

Серед досліджених плівкових зразків найбільш стійкі проти лужного гідролізу поліарилати (4.3, 4.5, 4.6), які можна порівняти з ароматичними поліамідами, наприклад, з поліметафеніленізофталамідом. Для пояснення підвищення стійкості фторвмісних поліарилатів проти дії лужних середовищ нами були використані дані, одержані при вивченні модельних сполук (2.5б, 4.10) рентгеноструктурним методом. Виявлено, що для кристалів цих сполук характерне

роздільне розміщення фторованих і нефторованих ланок. Можна припустити, що такий тип розміщення фторованих і нефторованих фрагментів буде характерний і для полімерів, що сприяє чергуванню відносно гідрофільних (нефторованих) і гідрофобних (фторованих) областей. Таким чином, введення фторованих угруповань може підвищувати гідрофобність і гідролітичну стійкість поліарилатів, так як характер дифузійних процесів при гідролізі в значній мірі залежить від взаємного розміщення полімерних ланцюгів.

Термомеханічні дослідження серії поліарилатів (4.1-4.9) були проведені в тих же умовах, що і поліарилатів серії (3.2 - 3.10). Максимальна температура розм'якшення (360°C) спостерігається для поліарилату (4.1). На рис.7-9 представлено термомеханічні криві для цієї серії поліарилатів.

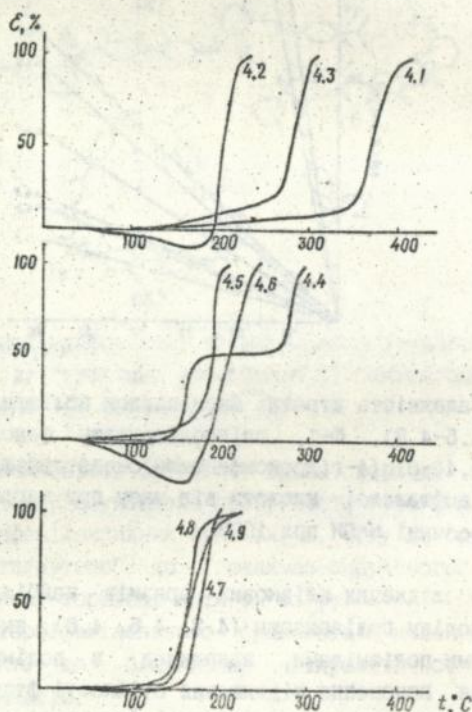


Рис. 7 - 9. Термомеханічні криві поліарилатів (4.1-4.9)

Для серії термомеханічних кривих поліарилатів, що містить в елементарних ланках перфторбіфеніленові фрагменти, спостерігається також залежність температури розм'якшення від ізомерії вихідних мономерів. В залежності від ізомерії бісфенолів температури розм'якшення зменшуються в ряду $p \rightarrow m \rightarrow o$ -структур. Температура розм'якшення поліарилату (4.3) на основі дифенілоксид-4,4'-дикарбонової кислоти вища, ніж у поліарилату (4.2), на 80°C , у поліарилатів (4.5 і 4.4) ця різниця становить тільки 10°C , а у поліарилатів (4.9 і 4.8) температури розм'якшення практично не відрізняються. Для поліарилатів (4.6 і 4.7) характерне незначне (близько 10°C) зниження температур розм'якшення при переході від ізофталевої до дифенілоксид-4,4'-дикарбонової кислоти.

В ряду поліарилатів, що містять фрагменти перфторованого біфенілу, серії полімерів (4.1-4.3), (4.4-4.6) переважають по термостійкості полімери (4.7-4.9). Розглянемо ряд поліарилатів (4.1-4.3). По температурі початку деструкції (τ_0) поліарилати цієї серії розміщуються в ряд $4.3 > 4.1, 4.2$. В міру підвищення температури чітко виявляється найбільша термостійкість поліарилату (4.1) на основі терефталевої кислоти. Величини τ_{10} та τ_{50} для (4.1) становлять 460 та 590°C . Відповідні величини для поліарилатів (4.2 та 4.3) складають 400 і 545°C , 435 та 580°C :

В ряду поліарилатів (4.4-4.6) найбільш термостійким виявився полімер (4.5) на основі ізофталевої кислоти. Значення (τ_0) для цього полімеру складає 420°C . Значення τ_{10} та τ_{50} дорівнюють 500 і 640°C , що переважають відповідні значення для полімерів (4.4 і 4.6).

Для полімерів (4.7-4.9) величини τ_0 складають відповідно $370, 340, 410^{\circ}\text{C}$. Для найбільш термостійкого поліарилату (4.9) τ_{10} та τ_{50} складають 430 та 530°C , в той час як для (4.8) - 405 і 460°C , а для (4.7) - 420 і 520°C .

Проведено дослідження термоокислювальної деструкції співполіарилату фенолфталеїну (90%), 4,4'-біс(4-гідроксифеноксид)октафторбіфенілу (10°) і ізофталевої кислоти. Температура деструкції змішаного поліарилату переміщується в область більш високих температур ($\tau_0 - 400^{\circ}\text{C}$, $\tau_{10} - 480^{\circ}\text{C}$ і $\tau_{50} - 600^{\circ}\text{C}$). Для нефторованих аналогів на основі 1,4-біс(4-гідроксифеноксид)бензолу значення τ_0 складає $310-380$, а τ_{10} і τ_{50} відповідно $430-460^{\circ}\text{C}$ і $500-520^{\circ}\text{C}$. Таким чином, невеликі добавки фторвмісних бісфенолів можна використовувати для модифікації властивостей нефторованих поліарилатів.

Фторвмісні поліарилати (3.7,4.1,4.3,4.6) були випробувані на підприємстві п\с N A-1147 (м.Калінінград Московської області) як теплостійкі апрети волокнистих наповнювачів, що використовуються для одержання композиційних матеріалів. Первинні випробування показали, що вказані вище поліарилати мають хорошу термічну стійкість. Особливу цікавість викликає поліарилат (4.1) на основі терефталевої кислоти і 4,4'-біс(4-гідроксифенокси)октафторбіфенілу.

ВИСНОВКИ

1. Розроблено методи синтезу нових фторвмісних мономерів-ізомерних бісфенолів на основі 1,4-біс(фенокси)тетрафторбензолу і 4,4'-біс(фенокси)октафторбіфенілу. Встановлено структуру, вивчені їх властивості з використанням методів ІЧ-, УФ-, ЯМР¹⁹F-, ПМР-спектроскопії і рентгеноструктурного аналізу.

2. Методом ПМР-спектроскопії вивчена асоціація синтезованих бісфенолів в сим-дихлоретані, диметилсульфоксиді і показано, що міцність водневих зв'язків збільшується в більш полярному розчиннику. Встановлено, що значення pK_a для бісфенолів в диметилсульфоксиді знаходяться в інтервалі 12,4-12,9.

3. Методом рентгеноструктурного аналізу досліджено характер внутрішньо- та міжмолекулярних взаємодій в кристалах бісфенолів на основі перфторбіфенілу та показано, що міцні міжмолекулярні взаємодії помітно викривляють геометрію молекул. Це дозволяє пояснити деякі специфічні властивості полімерів, одержаних з цих бісфенолів.

4. Синтезовані нові види поліарилатів на основі фторвмісних бісфенолів і нефторованих ароматичних дикарбонових кислот, вивчено вплив умов синтезу на властивості цих полімерів. Дані рентгеноструктурного дослідження поліарилатів свідчать про здатність полімерів з м-і-п-розміщенням ОН-груп у вихідному бісфенолі кристалізуватися навіть при наявності двох послідовно зв'язаних тетрафторфеніленових ядер в молекулі.

5. Встановлено, що введення в макроланцюги поліарилатів тетрафторфеніленових угруповань в ряді випадків підвищує розчинність полімерів, їх термічну (до 480°C) і гідролітичну стійкість. Визначені ефективні константи швидкості гідролізу плівки фторвмісних поліарилатів.

6. Показано, що плівки, одержані з розчинів фторвмісних поліарилатів, характеризуються високою морозостійкістю і пониженою горючістю.

7. Для поліарилатних плівок на основі бісфенолів, що містять два послідовно зв'язаних тетрафторфеніленових угруповання, виявлено незвичайно високі значення подовження при розриві (290%). Синтезовано сполуки, що моделюють ділянки ланцюгів таких поліарилатів, та вивчена їх кристалічна та молекулярна структури. Встановлено, що в кристалах модельних сполук фторовані фрагменти утворюють шарові структури. Визначені межі можливих конформаційних змін елементарних ланок поліарилату та висловлено припущення, що високим значенням подовження при розриві плівок сприяють обидва названі фактори.

8. Термомеханічними дослідженнями показано, що максимальні температури розм'якшення (360-370°C) мають політерефталати на основі фторованих бісфенолів, що містять OH-групи в п-положеннях.

9. Показано, що фторвмісні бісфеноли можна використовувати для покращення властивостей нефторованих поліарилатів. Якщо в поліарилаті на основі фенолфталеїну та ізофталевої кислоти при синтезі замінити 10% мольних фенолфталеїну на 4,4'-біс(4-гідроксифенокси)тетрафторбензол або 4,4'-біс(4-гідроксифенокси)октафторбіфеніл, то термічна і гідролітична стійкість співполіарилатів різко підвищується.

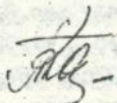
10. Знайдено, що синтезовані фторвмісні поліарилати можуть бути використані як термостійкі апрети волокнистих наповнювачів при одержанні полімерних композиційних матеріалів.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ДИСЕРТАЦІЙНОЇ РОБОТИ ВИКЛАДЕНІ В СЛІДУЮЧИХ ПУБЛІКАЦІЯХ:

1. Каменева Т.М., Маличенко В.Ф., Шелудько Є.В. Ароматичні фторовані бісфеноли // Доповіді АН УРСР. Сер. В. - 1983. - № 1. - С. 22-24.
2. А.с. 1065400 СССР, МКИ³ С07с43/257//С 08q 63/68. п,п'-Бис-(4-метоксифенокси)тетрафторбензол или п,п'-бис-(4-метоксифенокси)октафторбифенил в качестве промежуточного продукта синтеза фторсодержащих бисфенолов - мономеров для получения термостойких полиарилатов / В.Ф.Маличенко, Т.М.Каменева, Е.В.Шелудько и др. - № 3403520/ 23-04; Заявлено 31.12.81; Опубл. 07.01.84, Бюл. 1.
3. А.с. 1048679 СССР, МКИ³ С07с43/225. п,п'-Бис-(4-оксифенокси)фторазащенные арилы в качестве мономеров для термостойких полимеров / Т.М.Каменева, В.Ф.Маличенко, Е.В.Шелудько и др. - № 3386536/ 23-04; Заявлено 31.12.81; Опубл. 30.05.84, Бюл. 20.

4. Фторвмісні поліарилати/ В.В.Коршак, Т.М.Каменева, В.Ф.Маличенко та ін. // Доповіді АН УРСР. Сер. В. -1984. -N 8. -С. 39-42.
5. Новые фторсодержащие полиарилаты/ В.В.Коршак, Т.М.Каменева, В.Ф.Маличенко и др. // Докл. АН СССР. -1985. -Т. 280, N 4. -С. 888-891.
6. Каменева Т.М., Маличенко В.Ф., Шелудько Е.В. Полиарилаты на основе бисфенолов, содержащих перфторфениленовые и перфторбифениленовые фрагменты // XII конф. по высокомолек. соедин. Теор. секцион. и стенд. докл., Алма-Ата, 1985. -С. 73-74.
7. Molecular and crystal structures of bis [(3-pentafluorophenoxy)phenyl]-4,4'-oxydibenzoate and octafluorobiphenyl-4,4'-diylbis(oxy-1,3-phenylene)dibenzoate / S.V.Lindeman, T.M.Kameneva, Y.T.Struchkov e.a. // Macromol. Chem. -1985. - v. 186, N 10. -P. 2087-2101.
8. Каменева Т.М., Шелудько Е.В. Синтез и исследование свойств полифторазамещенных бисфенолов и их производных. // Теор. докл. XV Украинской республ. конф. по орган. химии, Ужгород, 1986. - С. 133.
9. Molecular and crystal structures of three isomers of 4,4'-bis(x-hydroxyphenoxy)octafluorobiphenil/ S.V.Lindeman, T.M.Kameneva, Y.T.Struchkov e.a. // Macromol. Chem. -1987. - v. 188, N 8. -P. 1521-1535.
10. Бисфенолы на основе гексафторбензола и декафторбифенила / Т.М.Каменева, В.Ф.Маличенко, Е.В. Шелудько и др. // Журн. орган. химии. -1989. - т. 25, вып. 3. -С. 576-582.

Пошукувач





158781

AB 30.618

AB 30.618