

## О ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИЭФИРАХ

XXIV. О НЕКОТОРЫХ ПОЛИЭФИРАХ ДВУХАТОМНЫХ ФЕНОЛОВ<sup>1</sup>

*B. B. Коршак, C. B. Виноградова*

Ранее нами было описано получение и свойства полиэфиров двухатомных фенолов и ароматических дикарбоновых кислот [1], а также смешанных полиэфиров следующих серий: *n,n'*-диоксидифенилпропан (диан)-адипиновая-терефталевая, диан-себациновая-терефталевая, гидрохинон-себациновая-терефталевая кислоты [2]; резорцин-диан-терефталевая, гидрохинон-резорцин-изофталевая и диан-гидрохинон-изофталевая кислоты [3].

С целью выяснения влияния на свойства полиэфиров двухатомных фенолов наличия в остатках дикарбоновой кислоты ароматического ядра нами были синтезированы и исследованы некоторые полиэфиры двухатомных фенолов с адипиновой и себациновой кислотами. Кроме того, было продолжено исследование смешанных полиэфиров на основе двухатомных фенолов, для чего были получены следующие серии смешанных полиэфиров: гидрохинон-диан-терефталевая, диан-терефталевая-изофталевая и гидрохинон-диан-терефталевая-изофталевая кислоты.

В табл. 1 приведены данные о полиэфирах двухатомных фенолов с себациновой и адипиновой кислотами.

Сопоставление этих полиэфиров с соответствующими полиэфирами терефталевой кислоты [1] показывает, что замена в полиэфирной цепи остатков терефталевой кислоты на алифатическую кислоту значительно снижает температуру размягчения полиэфиров. Так, например, температура размягчения полиэфира гидрохинона с адипиновой кислотой равна 225°, с себациновой кислотой 172°, в то время как полиэфир терефталевой кислоты с гидрохиноном не плавится до 500°. Температура размягчения полирезорцинетерефталата 270°, в то время как у полирезорцинадипината она равна всего 50°.

Из табл. 1 также видно, что температуры размягчения полиэфиров зависят как от строения исходного диола, так и от применяемой дикарбоновой кислоты. Полиэфиры адипиновой кислоты обладают более высокими температурами размягчения, чем соответствующие полиэфиры более длинной себациновой кислоты. Это можно объяснить уменьшением жесткости полимерных цепей в последнем случае из-за понижения концентрации ароматических ядер. Температура размягчения полиэфира зависит и от строения диола. Наиболее высокими температурами размягчения обладают полиэфиры гидрохинона. Строение двухатомного фенола оказывает влияние и на склонность перехода полиэфира в кристаллическое состояние. Так, полиэфиру себациновой кислоты с гидрохиноном свойственна высокая степень кристалличности, в то время как полиэфир себациновой кислоты с дианом аморфен. Полиэфиры двухатомных фенолов обладают незначительной растворимостью в таких растворителях, как спирт, бензол, дихлорэтан.

<sup>1</sup> В экспериментальной работе принимали участие Артемова и Морозова.

Таблица 1

## Полиэфиры двухатомных фенолов с себациновой и адииновой кислотами

Строение звена полиэфира	Приведенная вязкость в крезоле	Температура размягчения, °С, определена		Кристалличность образца	Примечание
		в капилляре	из термомеханической крипвой		
	0,58	60—75	—	Аморфный, пачки четкие	Почти твердый, просвечивающийся, $\sigma = 450 \text{ кГ/см}^2$ , $\epsilon = 530\%$
	0,42	172—176	164	Высокая степень кристалличности	Порошок белого цвета. После расплавления и охлаждения непрозрачен
	0,22	38—44	31	Образец пачечной структуры. Внутри пачек имеются хорошо упорядоченные области	Воскообразный, непрозрачный слегка кремового цвета. Растворимость в дихлорэтане 2,2 г/л
	0,44	80—97	63	Аморфный, с некоторой упорядоченностью внутри пачек цепей	Твердый, прозрачный, слегка окрашен. Растворимость (в г/л): в спирте 0,7; в бензоле 9,9; в дихлорэтане 0
	0,46	225—228	227	В основном кристаллический	Порошок белого цвета. Растворимость (в г/л): в спирте 0,2; в бензоле 0,1; в дихлорэтане 0
	0,21	50—53	65	То же	Твердый, непрозрачный, несколько окрашен. Растворимость (в г/л): в спирте 1,1; в бензоле 1,7; в дихлорэтане 0,8
	0,24	55—60	48	Аморфный, с некоторой упорядоченностью внутри пачек цепей	Твердый, прозрачный, слегка окрашенный. Растворимость (в г/л): в спирте 0,6; в бензоле 10,4; в дихлорэтане 5

Из полиэфира себациновой кислоты и диана из расплава была получена пленка и испытана на разрыв и удлинение. Оказалось, что прочность пленки на разрыв составляет  $450 \text{ кГ/см}^2$ , а относительное удлинение при разрыве 530%. Сопоставление этих данных с данными, полученными для полиэфира терефталевой кислоты с дианом, показывает, что замена в полиэфире остатка ароматической кислоты на алифатическую сопровождается некоторой потерей прочности пленки на разрыв и очень сильным увеличением эластичности полиэфира. (Прочность пленки из полиэфира терефталевой кислоты  $610 \text{ кГ/см}^2$ , относительное удлинение — 8%).

Таблица 2

**Смешанные полиэфиры, полученные из гидрохинона, диана  
и хлорангидрида терефталевой кислоты**

Молярное соотношение гидрохинона:диан:хлорангидрид терефталевой кислоты	Температура размягчения, °C, из термомеханической кривой	Прочность пленки на разрыв, кГ/см <sup>2</sup>	Относительное удлинение при разрыве, %	Примечание
0 : 1 : 1	>350	610	8	Белый порошок
0,2 : 0,8 : 1	294	650	9	Белый порошок. Приведенная вязкость в крезоле, 0,72
0,4 : 0,6 : 1	290	710	14	Белый порошок. В крезоле не растворяется
0,5 : 0,5 : 1	265	Пленка хрупкая То же		То же
0,6 : 0,4 : 1	296	» »		» »
0,7 : 0,3 : 1	305	» »		» »
0,8 : 0,2 : 1	408	» »		» »
1 : 0 : 1	>450	» »		» »

Таблица 3

**Смешанные полиэфиры, полученные из хлорангидридов терефталевой и изофталевой кислот и диана**

Молярное соотношение хлорангидрид изофталевой : хлорангидрид терефталевой кислот : диан	Приведенная вязкость полиэфира в крезоле	Температура размягчения, °C (в капилляре)	Прочность пленки на разрыв, кГ/см <sup>2</sup>	Относительное удлинение при разрыве, %
1 : 0 : 1	—	~350	610	8
0,8 : 0,2 : 1	0,52	310—325	640	10
0,7 : 0,3 : 1	0,50	290—310	440	5
0,6 : 0,4 : 1	0,48	270—280	450	4
0,4 : 0,6 : 1	0,48	260—275	570	6
0,3 : 0,7 : 1	0,48	245—265	570	8
0,2 : 0,8 : 1	0,40	245—265	510	6
0 : 1 : 1	0,50	275—285	545	10

Примечание. Все полиэфиры — порошки белого цвета.

В табл. 2—4 приведены данные о смешанных полиэфирах двухатомных фенолов. Так, в табл. 2 сведены полиэфиры, полученные из гидрохинона, диана и хлорангидрида терефталевой кислоты. Из табл. 2 видно, что изменение температур размягчения полиэфиров, в зависимости от состава, проходит через минимум, который приходится на полиэфир состава: гидрохинон-диан-терефталевая кислота = 0,5 : 0,5 : 1 и составляет 265°. Из полиэфиров, содержащих в своем составе гидрохинона 0,2 и 0,4 моля,

были получены из расплава пленки, обладающие прочностью на разрыв 650 и 710 кГ/см<sup>2</sup>, соответственно.

Из смешанных полиэфиров, полученных на основе диана с изофтальевой и терефталевой кислотами, наименьшими температурами размягчения обладают полиэфиры, содержащие в своем составе 0,2—0,3 моля терефталевой кислоты (т. размягч. в капилляре 245°). Прочность пленок полиэфиров этой серии колеблется в пределах 440—640 кГ/см<sup>2</sup>, а относительное удлинение при разрыве составляет 4—10%.

Нами были получены также смешанные полиэфиры двухатомных фенолов из четырех исходных компонентов: гидрохинона, диана, хлорангидридов терефталевой и изофтальевой кислот, данные о которых приведены в табл. 4. Из табл. 4 видно, что из этих полиэфиров можно получить прочные пленки (прочность на разрыв 610—690 кГ/см<sup>2</sup>).

Таблица 4

**Смешанные полиэфиры, полученные из гидрохинона, диана, хлорангидридов терефталевой и изофтальевой кислот**

Молярное соотношение гидрохинон:диана:хлорангидрид терефталевой : хлорангидрид изофтальевой кислот	Температура размягчения, °С определена		Прочность пленки на разрыв, кГ/см <sup>2</sup>	Относительное удлинение при разрыве, %	Кристалличность
	в капилляре	из термомеханической кривой			
0,2:0,8:0,5:0,5	310—320	274	640	36	Образец с совершенно неупорядоченной структурой без всякого признака полимерных пачек
0,4:0,6:0,5:0,5	300—310	226	690	12	Аморфный
0,5:0,5:0,5:0,5	300—310	265	630	10	То же
0,6:0,4:0,5:0,5	310—320	—	670	11	Аморфный с ярко выраженной пачечной структурой. Внутри пачек — газокристаллическая структура
0,7:0,3:0,5:0,5	320—340	325	610	6	Образец пачечной структуры. Внутри пачек имеются хорошо упорядоченные области
0,8:0,2:0,5:0,5	>350	—	—	—	То же

Наибольшей эластичностью из полученных полиэфиров этой серии обладает полиэфир, содержащий в своем составе 0,2 моля гидрохинона. Относительное удлинение при разрыве пленки этого полимера составляет 36 %. С увеличением в смешанном полиэфире количества гидрохинона эластичность пленок уменьшается.

Рентгеноструктурное исследование полиэфиров этой серии показало, что упорядоченность полимерных цепей полиэфиров увеличивается с увеличением в составе полиэфира доли гидрохинона. Так, например, полиэфир, содержащий 0,2 моля гидрохинона, представляет собой образец с совершенно неупорядоченной структурой, без всякого признака полимерных пачек. Полиэфиру же, содержащему 0,7 молей гидрохинона, свойственна пачечная структура с хорошей упорядоченностью областей внутри пачек.

Большинство полиэфиров, приведенных в табл. 1—3, было получено поликонденсацией хлорангидридов соответствующих дикарбоновых кислот с двухатомными фенолами в диниле в токе азота при следующем температурном режиме от 100 до 220° — 3 часа, при 220° — 7 час. По окончании реакции горячую реакционную массу выливали в стакан и после охлаждения выделяли полиэфир добавлением петролейного эфира. Полиэфир отфильтровывали, тщательно промывали в стакане (последовательно) петролейным эфиром, теплой водой, этанолом, петролейным или

серным эфиром и сушили в вакууме. Полиэфиры, приведенные в табл. 4, были получены при проведении поликонденсации на границе раздела двух фаз. Для этого сливали раствор хлорангидридов дикарбоновых кислот в органическом растворителе и водный щелочной раствор двухатомного фенола при хорошем перемешивании, при комнатной температуре. Образующийся полимер отфильтровывали и обрабатывали аналогично описанному выше.

В заключение авторы выражают благодарность сотрудникам лаборатории ИНЭОС АН СССР, руководимых Г. Л. Слонимским и А. И. Китайгородским, за проведение механического и рентгеноструктурного исследования полиэфиров.

### Выводы

1. Синтезированы и исследованы полиэфиры двухатомных фенолов с себациновой и адипиновой кислотами, а также смешанные полиэфиры двухатомных фенолов и ароматических дикарбоновых кислот.

2. Показано, что замена в полиэфире остатка ароматической дикарбоновой кислоты на алифатическую сопровождается уменьшением температуры размягчения полиэфира, прочности на разрыв и увеличением эластичности.

3. Рассмотрено влияние строения исходных веществ и состава смешанных полиэфиров на физические свойства полиэфиров.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
30 VI 1959

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, отд. хим. н., 1958, 637.
2. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., 1, 838, 1959.
3. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Высокомолек. соед., 1, 834, 1959.

### HETEROCHAIN POLYESTERS XXIV. ON SOME POLYESTERS OF DIATOMIC PHENOLS

V. V. Korshak, S. V. Vinogradov

#### S u m m a r y

Polyesters of diatomic phenols and sebacic and adipic acids and mixed polyesters of diatomic phenols of the following systems: hydroquinone-diane-terephthalic acid, diane-terephthalic and isoaphthalic acids and hydroquinone-diane-terephthalic and isophthalic acids have been synthesized and investigated. The effect of the reagent structure and of the mixed polyester composition on the physical properties of the polyesters has been discussed.