

О ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИЭФИРАХ

XXI. СМЕШАННЫЕ ПОЛИЭФИРЫ НА ОСНОВЕ ДВУХАТОМНЫХ ФЕНОЛОВ¹

B. V. Коршак, C. V. Виноградова

В одном из наших предыдущих сообщений [1] были рассмотрены однородные полиэфиры двухатомных фенолов. Продолжая изучать влияние строения полимерной цепи на физические свойства полиэфиров, мы синтезировали и исследовали смешанные полиэфиры двухатомных фенолов.

Таблица 1

Смешанные полиэфиры резорцина и диана с терефталевой кислотой

Соотношение хлорангидрида терефталевой кислоты: : резорцин : : диан (молярное)	Приведенная вязкость в крезоле	Температура размягч. (°C), определенная		$\sigma, \text{кН/м}^2$	$\varepsilon, \%$	Диэлектрическая постоянная	Тангенс угла диэлектропотерь при 20°C, $f = 400$ Гц	Кристалличность
		в капилляре	из термо-механической кривой					
1:0:1	Не раствор.	~350	>350	610	8	3,5	0,002	~10%
1:0,2:0,8	0,54	310—317	310	780	20	3,6	0,0045	Аморфный
1:0,4:0,6	0,69	255—280	294	720	30	3,7	0,0045	То же
1:0,6:0,4	0,70	240—270	254	720	60	3,8	0,004	Слабые признаки кристалличности
1:0,7:0,3	0,46	180—205	188	690	14	—	—	Аморфный
1:0,8:0,2	0,36	205—230	—	770	11	3,7	0,005	То же
1:0,9:0,1	Не раствор.	245—255	233	—	—	—	—	~50%
1:1:0	То же	270—285	275	—	—	3,6	0,006	~70%

Причение. Полимеры представляют собой белый порошок. Растворимость образцов в спирте 0—0,2 г/л; в бензоле 0—0,9 г/л; в дихлорэтане 0—1,4 г/л. σ — прочность пленки полиэфира на разрыв, ε — относительное удлинение при разрыве.

В табл. 1 приведены данные о смешанных полиэфирах, полученных из хлорангидрида терефталевой кислоты, резорцина и *n,n*'-диоксидифенилпропана (диана). Из них видно, что свойства полимеров изменяются в зависимости от соотношения исходных компонентов. Минимальной температурой размягчения (180°) обладает смешанный полиэфир состава резорцин : диан = 0,7 : 0,3. Очевидно, этому соотношению исходных компонентов соответствует наименее плотная упаковка полимерных цепей. Увеличение содержания в смеси исходных компонентов как резорцина (выше 70%), так и диана (выше 30%) способствует росту температур размягчения полиэфиров. Следовательно, в системе резорцин — диан — терефталевая кислота температуры размягчения полиэфиров в зависимости

¹ В экспериментальной работе принимали участие лаборанты Артемова и Морозова.

Таблица 2

Смешанные полиэфиры гидрохинона и резорцина с изофталевой кислотой

Соотношение хлорангидридов изофталевой кислоты: гидрохинон : резорцин (молярное)	Температура размягч. (°С), определенная		σ , кГ/см ²	ε , %	Кристалличность
	в капилляре	из термо-механической кривой			
1:0:1	230—245	—	276	2,6	<50%
1:0,2:0,8	200—220	—	863	8	Аморфный
1:0,4:0,6	158—190	114	Пленка хрупкая		То же
1:0,5:0,5	220—240	199	To же		Dовольно упорядоченный как в аморфной, так и в кристаллической части
1:0,6:0,4	250—280	265	» »		Аморфный; материал хорошо упорядочен, слабые признаки кристалличности
1:0,7:0,3	285—295	330	Пленку из расплава получить не удалось из-за высокой температуры прессования		To же
1:0,8:0,2	> 300	> 300	To же		С признаками кристалличности
1:1:0	> 300	354	» »		Кристаллический, с низкой упорядоченностью кристаллической области

П р и м е ч а н и е. Приведенные вязкости в крезоле не определены из-за плохой растворимости полимеров в крезоле. Полимеры представляют собой белый или кремоватый порошок. Растворимость образцов в спирте 0,2—0,5 г/л; в бензole 0,2—0,6 г/л; в дихлорэтане 0—0,7 г/л.

Таблица 3

Смешанные полиэфиры диана и гидрохинона с изофталевой кислотой¹

Соотношение хлорангидридов изофталевой кислоты: диана : гидрохинон (молярное)	Приведенная вязкость в крезоле	Температура размягч. (°С), определенная		σ , кГ/см ²	ε , %	Кристалличность
		в капилляре	из термо-механической кривой			
1:1:0	0,39	275—285	—	690	11	~10%
1:0,8:0,2 ²	0,35	245—250	228	680	12	Признаки кристалличности
1:0,6:0,4	0,24	200—210	—	Пленка хрупкая		Аморфный, с высокой упорядоченностью внутри пачек цепей
1:0,5:0,5 ²	0,24	210—220	168	To же		Аморфный, с некоторой упорядоченностью внутри пачек цепей
1:0,4:0,6	0,34	235—245	198	» »		To же
1:0,3:0,7 ²	Не раствор.	250—260	237	» »		» »
1:0,2:0,8	То же	~320	302	» »		Наполовину кристаллический, наполовину аморфный
1:0:1	» »	С потемнением	—	—		~90%, степень упорядоченности кристаллических областей низкая

¹ Полиэфиры представляют собой белый порошок.

² Растворимость образцов в спирте 0,1—0,4 г/л, в бензоле 0,7—2 г/л, в дихлорэтане 0,4—0,7 г/л.

от состава изменяются аналогично многим системам смешанных полимеров [2] и полиэфиров [3] по кривой с минимумом.

С составом смешанного полиэфира тесно связано и его физическое состояние. Полимеры, содержащие в своем составе менее 90% резорцина, аморфны. Более высокое содержание резорцина способствует большему упорядочению полимерных цепей, что и проявляется в увеличении степени кристалличности этих образцов. Смешанные полиэфиры этой серии из расплава образовывали хорошие пленки с прочностью 610—780 кГ/см². Относительное удлинение при разрыве этих пленок колебалось в пределе 8—60%. Наибольшим относительным удлинением (60%) обладал полиэфир, содержащий 60% резорцина и 40% диана. Диэлектрические постоянные приведенных в табл. 1 полиэфиров изменяются от 3,5 до 3,8. Наиболее высокой диэлектрической постоянной (3,8) обладает полиэфир, содержащий 60% резорцина.

Наличие в полиэфире резорцина определяет и температуру, начиная с которой наблюдается возрастание тангенса угла диэлектрических потерь ($\tan \delta$), причем наименьшая (50° при частоте 400 Гц) приходится на полимер, в котором соотношение резорцина к диану равно 0,6 : 0,4. Из изложенного выше вытекает, что такие физические свойства смешанных полиэфиров рассмотренной серии, как температура размягчения, относительное удлинение при разрыве, диэлектрическая постоянная, проходят в своем изменении от состава через минимум, характеризующий полиэфиры, содержащие 60—70% резорцина. Очевидно, за свойства полиэфиров, включающих менее 60% резорцина, в большей мере ответствен диан, в то время как у полимеров с количеством резорцина более 70% последний является компонентом, определяющим свойства.

Изменение температур размягчения смешанных полиэфиров систем гидрохинон — резорцин — изофталевая кислота и гидрохинон — диан — изофталевая кислота в зависимости от состава также проходит через минимум, приходящийся на полиэфир, содержащий 60% резорцина или диана соответственно (см. табл. 2 и 3).

Для полимеров этих серий получить хорошие пленки удалось только для первых двух полимеров, в состав которых или совсем не входит гидрохинон, или входит в незначительном количестве (20%). Введение в полиэфирную цепь полирезорцинизофталата 20% гидрохинона способствует образованию значительно более прочных пленок, чем из однородного полиэфира. Прочные пленки были получены также из смешанных полиэфиров системы гидрохинон — диан — терефталевая кислота состава 0,2 : 0,8 : 1 ($\sigma = 653$ кГ/см²; $\epsilon = 9\%$) и 0,4 : 0,6 : 1 ($\sigma = 710$ кГ/см²; $\epsilon = 15,5\%$).

Всем полиэфирам, приведенным в табл. 1—3, свойственна незначительная растворимость в таких растворителях, как спирт, бензол, дихлорэтан и даже крезол.

В заключение авторы выражают признательность сотрудникам лабораторий ИНЭОС АН СССР, руководимых Г. Л. Слонимским и А. И. Китайгородским, за проведение механического и рентгенографического исследований полимеров, а также Г. П. Михайлову и его сотрудникам (лаборатория электрических свойств полимеров ИВС АН СССР) за данные об электрических свойствах полимеров.

Выводы

1. Синтезированы и исследованы смешанные полиэфиры систем: терефталевая кислота — резорцин — *n,n'*-диоксидифенилпропан, изофталевая кислота — резорцин — гидрохинон, изофталевая кислота — гидрохинон — *n,n'*-диоксидифенилпропан.

2. Обсужден вопрос о влиянии строения исходных компонентов на физические свойства полиэфиров.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 637.
2. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Докл. АН СССР, 103, 623, 1955.
3. В. В. Коршак, В. В. Голубев, Г. В. Карпова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 88.

ON HETEROCHAIN POLYESTERS. XXI. MIXED POLYESTERS ON THE BASIS OF DIATOMIC PHENOLS

V. V. Korshak, S. V. Vinogradova

S u m m a r y

Mixed polyesters of the systems: terephthalic acid—resorcinol—*p,p'*-dioxydiphenylpropane, isophthalic acid—resorcinol—hydroquinone, and isophthalic acid—hydroquinone—*p,p'*-dioxydiphenylpropane have been synthesized and investigated. The effect of the reagent structure on the physical properties of the polyesters has been discussed.