

О ГЕТЕРОЦЕПЕННЫХ ПОЛИЭФИРАХ

XXII. СМЕШАННЫЕ ПОЛИЭФИРЫ ДВУХАТОМНЫХ ФЕНОЛОВ¹*С. В. Виноградова, В. В. Коршак*

В предыдущем сообщении нами были рассмотрены смешанные полиэфиры двухатомных фенолов и ароматических дикарбоновых кислот [1]. Представляло также интерес исследование смешанных полиэфиров двухатомных фенолов и дикарбоновых кислот, одна из которых алифатическая. В табл. 1—3 приведены данные о смешанных полиэфирах систем: *n,n'*-диоксидифенилпропан(диан) — адипиновая — терефталевая, диансебациновая — терефталевая и гидрохинон — себациновая — терефталевая кислоты.

Таблица 1

Смешанные полиэфиры, полученные из диана и хлорангидридов адипиновой и терефталевой кислот

Соотношение диан-хлорангидрид адипиновой-хлорангидрид терефталевой кислот (молярное)	Приведенная вязкость в крезоле	Гра размягчения, °C (из термомеханической кривой)	$\sigma, \text{kg/cm}^2$	$\epsilon, \%$	Кристалличность	Примечания
1 : 1 : 0	0,44	63	—	—	Аморфный, с некоторой упорядоченностью внутри пачек цепей	Твердое вещество. Растворимость (г/л) в спирте 0,7; в бензole 9,7
1 : 0,8 : 0,2	0,42	88	—	—	То же	Твердое вещество
1 : 0,6 : 0,4	0,56	185	600	25	Аморфный, с высокой упорядоченностью внутри пачек цепей	Белый порошок
1 : 0,5 : 0,5	0,70	242	580	72	То же	Белый порошок. Растворимость (г/л) в спирте 0,3; в бензole 9,8; в дихлорэтане 0,6
1 : 0,4 : 0,6	0,58	248	700	15	» »	Белый порошок
1 : 0,2 : 0,8	0,63	> 350	720	22	В основном аморфный, с некоторой упорядоченностью внутри пачек цепей	Белый порошок. Растворимость (г/л) в спирте 0; в бензole 0,6, в дихлорэтане 0,3
1 : 0 : 1	не раствор.	350	610	8	~10%	Белый порошок

σ — прочность пленки полиэфира на разрыв; ϵ — относительное удлинение при разрыве.

Для всех смешанных полиэфиров упомянутых составов характерно увеличение температур размягчения по мере накопления в исходной смеси

¹ В экспериментальной работе принимали участие лаборанты Артемова и Морозова.

Таблица 2

Смешанные полиэфиры, полученные из диана и хлорангидридов себациновой и терефталевой кислот

Соотношение диана:хлоран- гидрид али- пиновой:хлор- ангидрид те- рефталевой кислот (молярное)	Приведен- ная вяз- кость в крезоле	Т-ра раз- мягчения, °С (из тер- момехани- ческой кривой)	Кристалличность	Примечания
1:1:0	0,58	26	Аморфный, с низкой упорядоченностью внут- ри пачек цепей	Почти твердое, просве- чивающееся вещество. Прочность пленки на разрыв 450 кГ/см ² ; относи- тельное удлинение при разрыве 530%
1:0,8:0,2	0,38	59	Аморфный, с низкой упорядоченностью внут- ри пачек цепей	Твердый, прозрачный. Растворимость (г/л) в спирте 0,4; в бензоле 5,8; в дихлорэтане 7,8
1:0,6:0,4	0,36	156	Аморфный, с высокой упорядоченностью внут- ри пачек цепей	Белый порошок
1:0,5; 0,5	0,38	171	То же	Белый порошок. Раство- римость (г/л) в спирте 0,2; в бензоле 10,3; в дихлор- этане 0,8
1:0,4:0,6	0,46	235	»	Белый порошок
1:0,3:0,7	0,50	275	С признаками крис- тальности	Белый порошок. Раство- римость (г/л) в спирте 0; в бензоле 3,7; в дихлорэтане 0,3
1:0,2:0,8	0,42	305	То же	Белый порошок
1:0:1	не раствор.	>350	~10%	То же

Таблица 3

Смешанные полиэфиры, полученные из гидрохинона и хлорангидридов себациновой и терефталевой кислот

Соотношение гидрохинона : хлорангидрид себациновой : хлорангидрид терефталевой кислот (моляр- ное)	Приведенная вязкость в кре- золе	Т-ра размягче- ния, °С (из тер- момеханической кривой)	Элементарный анализ, %				Кристалличность	Внешний вид		
			вычислено		найдено					
			C	H	C	H				
1:1:0	0,42	164	69,56	7,25	69,44	7,32	Высокая кри- сталличность	Белый порошок. В бензоле, спирте и дихлорэтане нерасторим		
1:0,8:0,2	0,49	192	69,64	6,54	69,52	6,62	Довольно высо- коупорядоченный как в аморфной, так и в кристал- лической части	Белый порошок		
1:0,6:0,4	не раст.	239	69,72	5,81	69,65	6,03	В основном аморфный, хоро- шо упорядочен. видны слабые признаки крис- тальности	Белый поро- шок. В спирте, бензоле нераство- рим. В дихлорэтане нерасторимость 0,4 г/л		
1:0,5:0,5	То же	—	69,77	5,43	69,60	5,49	—	Белый порошок		
1:0,4:0,6	»	>400	69,81	5,03	69,95	5,21	Высокая кри- сталличность	Белый порошок. В спирте и бензо- ле нерастворим. В дихлорэтане расторимость 0,4 г/л		
1:0,2:0,8	»	>400	69,90	4,21	69,44	4,42	То же	Белый порошок		
1:0:1	»	>400	—	—	69,58	4,30	»	То же		

ароматической дикарбоновой кислоты. Так, например, температуры размягчения смешанных полиэфиров системы диан — адициновая — терефталевая кислоты увеличиваются по мере накопления в смешанном полиэфире терефталевой кислоты от 63 до $>350^\circ$ и т. д. Замена в смешанном полиэфире адициновой кислоты на более длинную себациновую кислоту сопровождается понижением температуры размягчения полиэфира. Так, например, у полиэфира состава диан: адициновая : терефталевая кислоты с соотношением компонентов 1 : 0,5 : 0,5 температура размягчения составляет 242° , в то время как у соответствующего смешанного полиэфира, содержащего себациновую кислоту, она равна 171° . Это, по-видимому, связано с уменьшением жесткости полимерной цепи в результате уменьшения в ней концентрации ароматических звеньев. Температуры размягчения смешанных полиэфиров снижаются и в том случае, если для синтеза полиэфиров вместо гидрохинона применяют диан (сравни полиэфиры табл. 2 и 3). Понижение температур размягчения в этом случае обусловлено понижением плотности упаковки полимерных цепей за счет наличия в молекуле диана боковых метильных групп.

Со строением полимерной цепи связано и физическое состояние смешанного полиэфира. Так, накопление в молекуле смешанного полиэфира (системы диан — себациновая — терефталевая кислоты) остатков терефталевой кислоты сопровождается переходом от аморфного полимера с низкой упорядоченностью внутри пачек цепей [2] к аморфным полимерам с высокой упорядоченностью внутри пачек цепей и затем к полимерам, обладающим уже признаками кристалличности. Смешанные полиэфиры системы диан — адициновая — терефталевая кислоты образовывали из расплава хорошие пленки с прочностью $600\text{--}720 \text{ кГ/см}^2$ и удлинением 8—72%.

Для смешанных полиэфиров, приведенных в табл. 1—3, характерна весьма незначительная растворимость ($0\text{--}10 \text{ г/л}$) в таких растворителях, как спирт, бензол и дихлорэтан. Замена в смешанном полиэфире остатков диана гидрохиноном уменьшает растворимость полимера в органических растворителях. Для подтверждения идентичности состава смешанного полиэфира с составом исходной смеси для полиэфиров системы гидрохинон—себациновая — терефталевая кислоты (табл. 3) был определен элементарный состав. Данные этого анализа подтвердили, что в процессе реакции не происходило изменения соотношения реагирующих веществ.

Описанные в статье полиэфиры были получены или поликонденсацией хлорангидридов соответствующих кислот с двухатомными фенолами при проведении реакции в диниле при постепенном подъеме температуры со 100 до 220° , или сливанием (при перемешивании) раствора хлорангидрида кислоты в органическом растворителе с водным раствором фенолята двухатомного фенола при комнатной температуре.

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

Выводы

1. Синтезированы и исследованы смешанные полиэфиры систем *n,n'*-диоксидифенилпропан — адициновая — терефталевая кислоты; *n,n'*-диоксидифенилпропан — себациновая — терефталевая кислоты и гидрохинон — себациновая — терефталевая кислоты.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Высокомолек. соед., 1, 834, 1959.
2. А. И. Китайгородский, Структура полимеров. Изд. Знание, М., 1958.

ON HETEROCHAIN POLYESTERS. XXII. MIXED POLYESTERS OF DIATOMIC PHENOLS

S. V. Vinogradova, V. V. Korshak

S u m m a r y

Mixed polyesters of the systems *p,p'*-dioxydiphenylpropane—adipic—terephthalic acids, *p,p'*-dioxydiphenylpropane—sebacic—terephthalic acids and hydroquinone—sebacic—terephthalic acids have been synthesized. The effect of the reagent structure on the physical properties of the polyesters has been discussed.