

УДК 541.64 + 678.674/675

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИАМИДОАРИЛАТОВ МЕЖЦЕПНЫМ  
ВЗАЙМОДЕЙСТВИЕМ ПОЛИМЕРОВ В РАСПЛАВЕ \*

*B. B. Коршак, С. В. Виноградова, М. М. Тепляков,  
Р. Д. Федорова, Г. Ш. Папава*

В предыдущем сообщении [1] на частном примере была показана возможность получения полиамидоарилатов межцепным взаимодействием полиамидов с полиарилатами. Было установлено, что при 260°, особенно в присутствии катализатора, реакция обмена протекает достаточно быстро с образованием на первой стадии реакции блок-сополимера, по мере дальнейшего протекания обмена постепенно переходящего в статистический сополимер.

Нам представлялось интересным осуществить этим методом синтез полиамидоарилатов, используя в качестве исходных полиарилатов недавно описанные [2] блок-полиарилаты различных бисфенолов, содержащих блоки полипропиленоксида. Выбор этих полиарилатов был обусловлен следующим. Наличие в полимерной цепи полиарилата блоков с простой эфирной связью заметно увеличивает подвижность расплава полиарилата, облегчая проведение обмена при оптимальной температуре. Значительное улучшение растворимости и других свойств у полиарилатов этого типа наряду с сохранением у них высокой температуры плавления позволяли надеяться на получение сополимеров с ценным комплексом свойств. Мы полагали также, что длина полиамидных участков в цепи конечного продукта обмена будет зависеть от количества содержащихся в молекуле полиарилата индифферентных к обмену участков простого полиэфира. Кроме того, получающиеся на первой стадии обмена блок-сополимеры должны быть построены по типу «блок в блоке», поскольку блоки исходного полиэфирного компонента сами являются блок-сополимерами.

В качестве исходных полимеров нами были использованы полигексаметиленсебацинамид (ПГМСА) и блок-полиарилаты на основе изофтальевой кислоты, резорцина или диана и полипропиленоксида (ППО) с молекулярным весом 1880. Соотношение исходных полиарилата и полиамида составляло 1 : 1 по весу. Реакцию обмена проводили при 260° в среде азота в присутствии 1% окиси свинца в качестве катализатора. В процессе реакции определяли температуру плавления и размягчения реакционной смеси, приведенную вязкость и растворимость в смеси тетрахлорэтана (ТХЭ) с этиловым спиртом, в которой исходный полиамид нерастворим, а исходные полиарилаты и образующиеся полиамидоарилаты растворимы.

В табл. 1 приведены данные, характеризующие протекание обменного взаимодействия ПГМСА с полиарилатами на основе изофтальевой кислоты,

\* 73-е сообщение из серии «О гетероцепных полиэфирах».

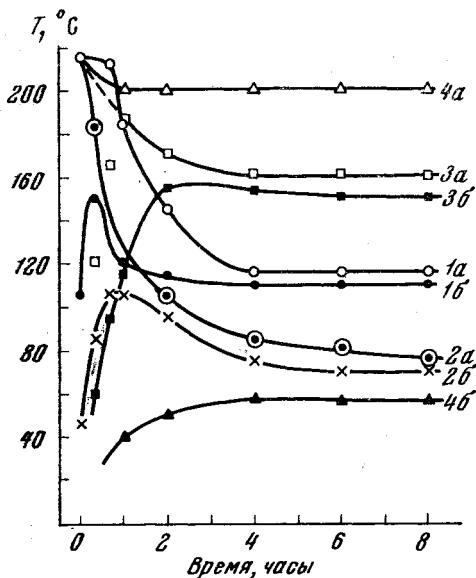


Рис. 1. Изменение температуры плавления (кривые а) и температуры размягчения (кривые б) в процессе реакции ПГМСА с полиарилатом на основе резорцина, ППО и изофталевой кислоты, содержащим различное количество ППО:

1 — 20, 2 — 40, 3 — 60, 4 — 80%

Чем выше содержание ППО, тем выше температура размягчения, увеличивается с увеличением количества ППО в исходном полиарилате, в то время как период с момента образования максимума на кри-

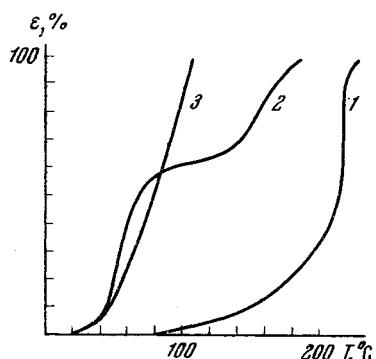


Рис. 2. Термомеханические кривые:

1 — исходная смесь ПГМСА и полиарилата на основе изофталевой кислоты, резорцина и 20% ППО (1 : 1 по весу); 2 — продукт после 1 часа взаимодействия исходных компонентов при 260° в присутствии 1% РПО; 3 — продукт после 8 час. взаимодействия исходных компонентов

вой до полного протекания обменного взаимодействия (последнее будет характеризоваться стабилизацией значений температуры плавления) уменьшается. Такое явление может быть обусловлено лишь тем, что ко-

резорцина и различных количеств ППО. Из табл. 1 видно, что во всех случаях по мере увеличения продолжительности нагревания температура плавления и растворимость реакционных смесей изменяются, достигая постоянного значения. Такое изменение является результатом обменного взаимодействия сложноэфирных и амидных связей исходных полимеров и образования сополимеров с различным характером чередования звеньев в цепи в зависимости от продолжительности нагревания.

Образование на первой стадии обмена полиамидоарилатов, построенных по типу «блок в блоке», подтверждается характером изменения температуры размягчения (наличие максимума) (рис. 1) и сравнением термомеханических кривых такого сополимера с термомеханическими кривыми как исходной смеси, так и конечного продукта обмена (рис. 2).

Из рис. 1 также видно, что время, соответствующее образованию максимума на кривых температур размягчения, увеличивается с увеличением количества ППО в исходном полиарилате, в то время как период с момента образования максимума на кри-

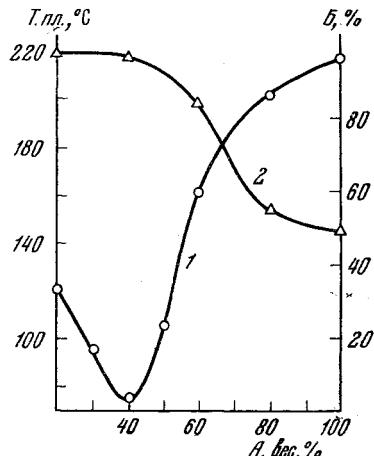


Рис. 3. Зависимость свойств сополимеров от содержания ППО (A) в исходном полиарилате на основе изофталевой кислоты, резорцина и ППО:

1 — температура плавления, 2 — содержание частиц, растворимой в смеси ТХЭ с этанолом (B)

Таблица 1

Свойства продуктов взаимодействия ПГМСА с полиарилатами на основе резорцина, ППО и изофталевой кислоты, полученных при 260° в присутствии 1% окиси свинца

Содержание ППО в исходном полиарилате, вес. %	Продолжительность реакции, часы	Т. размягч., * °C	Т. пл., ** °C	$\eta_{\text{пр}}$ (в трикрезоле), дL/g	Часть, растворимая в смеси ТХЭ с этанолом, %
20	0	105—110	215—220	0,40	50
20	1	120—125	185—190	0,37	88
20	2	115—120	145—150	0,37	91
20	4	110—115	115—120	0,36	96
20	6	110—115	115—120	0,35	99
20	8	110—115	115—120	0,35	99
40	0	45—50	215—220	0,40	50
40	1	100—105	125—130	0,34	95
40	2	95—100	105—110	0,33	96
40	4	75—80	80—850	0,33	96
40	6	70—75	75—800	0,33	97
40	8	70—75	75—800	0,32	98
60	0	Воскоподобный	105—110	0,41	50
60	1		115—120	0,38	81
60	2		155—160	0,38	82
60	4		155—160	0,37	85
60	6		150—155	0,36	85
60	8		150—155	0,35	85
80	0		215—220	0,41	50
80	1		~40	0,40	53
80	2	50—55	200—200	0,42	55
80	4	55—60	200—200	0,42	55
80	6	55—60	200—200	0,41	56
80	8	55—60	200—200	0,40	55

\* За температуру размягчения принимали температуру, при которой полимер необратимо деформировался при надавливании кончиком термометра. \*\* За температуру плавления принимали температуру, при которой полимер образовывал нити.

нечный продукт реакции содержит более длинные блоки исходных полимеров.

Таким образом, свойства получаемых полиамидаэфиров зависят от продолжительности реакции обмена с момента начала реакции до равновесного значения. Однако свойства конечных продуктов взаимодействия существенным образом зависят и от содержания ППО в исходном полиарилате, т. е. от количества в них части, неактивной к обмену. Значения температур плавления и растворимость полиамидаарилатов, полученных в результате полного протекания обмена, в зависимости от содержания ППО в исходном полиарилате приведены на рис. 3. Из рисунка видно, что при увеличении содержания в исходном полиарилате ППО от 0 до 40% происходит понижение температуры плавления полиамидаарилата, являющееся результатом введения в полимерную цепь низкотемпературного компонента. При содержании в полиарилате выше 40% ППО преобладающим становится влияние увеличения блоков в конечных сополимерах.

Ниже приведены данные, показывающие, что свойства полученных сополимеров также зависят от соотношения исходных полиэфирного и полиамидного компонентов.

Зависимость температуры плавления полиамидаарилатов от соотношения ПГМСА и полиарилата на основе изофталевой кислоты, диана и 40% ППО выражается следующими цифрами:

Содержание, ПГМСА в исходной смеси, мол. %	0	5	10	15	20
T. пл. сополимера, °C	250—255	250—255	220—225	200—205	145—150

## Экспериментальная часть

Синтез и исследование полимеров осуществляли по методикам, описанным ранее [1]. В табл. 2 приведена характеристика использованных в работе блок-полиарилатов, которые были получены по описанной методике [2].

Таблица 2

### Исходные блок-полиарилаты

Молярное соотношение мономеров *	ППО, вес. %	$\eta_{sp}$ (в трикрезоле), дЛ/г	Т. размягч. (в капилляре), °C
ППО : Р : И			
0,052 : 0,948 : 1	20	0,38	240
0,081 : 0,919 : 1	30	0,40	230—240
0,092 : 0,908 : 1	40	0,22	210—220
0,175 : 0,825 : 1	50	0,26	Эластичный
0,180 : 0,820 : 1	60	0,30	Жидкость
0,410 : 0,590 : 1	80	0,32	То же
ППО : Д : И			
0,920 : 0,080 : 1	40	0,52	247—255

\* ППО — полипропиленоксид, Р — резорцин, Д — диан, И — хлорангидрид изофталевой кислоты.

### Выводы

1. Осуществлен синтез полиамидаарилатов, содержащих в цепи участки полипропиленоксида, методом межцепного взаимодействия полимеров.
2. Показано, что чередование амидных и эфирных звеньев в цепи полиамидаарилата зависит от продолжительности взаимодействия и соотношения сложноэфирных и простых эфирных связей в исходном полимере.
3. Получены блок-сополимеры, построенные по типу «блок в блоке».
4. Найдено, что свойства полученных полиамидаарилатов изменяются в широком диапазоне в зависимости от строения и состава полимерной цепи.

Московский химико-технологический  
институт им. Д. И. Менделеева  
Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
19 X 1965

### ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Тепляков, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 334.
2. Г. Ш. Папава, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Н. Д. Цискаришвили, там же, 1964, 149.

### PREPARATION OF POLYAMIDARYLATES BY INTERCHAIN REACTION OF POLYMERS IN MELT

*V. V. Korshak, S. V. Vinogradova, M. M. Teplyakov,  
R. D. Fedorova, G. Sh. Papava*

#### Summary

It has been studied the reaction of interchain exchange of polyarylates on basis of isophthalic acid, resorcinol or diane and polypropyleneoxide with polyhexamethylene-sebacamide. On the first stage of the exchange reaction the block-copolymers of «block in block» type are obtained. The properties of the obtained polyamidoarylates are varied in the wide range in dependence of composition and structure of the polymer chain