

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) IX

1967

№ 7

УДК 678.674

ФТОРИРОВАННЫЕ КОНДЕНСАЦИОННЫЕ ПОЛИЭФИРЫ
С АРОМАТИЧЕСКИМИ ЗВЕНЬЯМИ В ЦЕПИ

И. М. Долгопольский, Х. А. Добина, В. С. Фихтенгольц,
С. А. Камышева, М. И. Синайская, Л. Г. Балашова,
Р. В. Золотарева

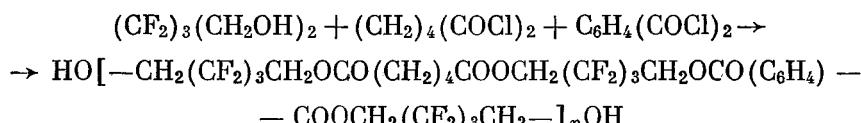
Ранее сообщалось [1] о синтезе линейных фторсодержащих алифатических полиэфиров как высокомолекулярных, представляющих собой эластомеры с удовлетворительными физико-механическими показателями, так и низкомолекулярных. Гибкость цепи алифатических полиэфиров и отсутствие в них жестких кристаллических структур обеспечивает их высокую морозостойкость при сравнительно низкой термостойкости. Полимеры, построенные только из бензольных колец, обладают высокой термостабильностью, но они, как правило, низкомолекулярные и хрупкие [2]. Сочетание в основной цепи гибких эластичных алифатических звеньев с жесткими бензольными кольцами должно в какой-то мере способствовать повышению термостойкости полимеров при сохранении достаточной эластичности.

В литературе приводятся некоторые данные о синтезе ароматических фторсодержащих полиэфиров. Известно [3], что нагреванием фторированных гликолов с двухосновными ароматическими кислотами и, в частности, гексафторпентандиола-1,5 с дихлорангидридом терефталевой кислоты, получен полиэфир. Приведены данные только о растворимости этого полимера. Другие свойства не описаны. Данные о синтезе и свойствах фторированных смешанных полиэфиров с ароматическими звеньями в основной цепи в литературе отсутствуют.

В связи с этим нами была проведена работа по синтезу указанных полиэфиров и изучению их свойств.

Для синтеза полиэфиров был применен метод совместной поликонденсации гексафторпентандиола-1,5 (ФАГ) с дихлорангидридами адициновой (ХАК) и терефталевой (ХТК) кислот.

Реакция протекает по схеме



Мольное соотношение ФАГ : (ХАК + ХТК) = 1,25 : 1.

Различная реакционная способность ХАК и ХТК по отношению к ФАГ потребовала отработки режима поликонденсации с тем, чтобы создать условия для получения полиэфиров требуемого состава.

В зависимости от количества взятого для реакции ХТК изменяется температурный режим поликонденсации (рис. 1).

Были синтезированы полиэфиры, исходя из мольных соотношений

ХАК : ХТК, равных: 100 : 0; 90 : 10; 80 : 20; 70 : 30; 60 : 40; 40 : 60; 0 : 100.

Во всех опытах были получены однородные полиэфиры. В зависимости от содержания ХТК в реакционной смеси мономеров полимеры могут быть жидкими, пастообразными. Состав полиэфиров (содержание ароматических звеньев) определяли методом спектрофотометрии.

Звено $[-\text{OCH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OCO}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CO}-]$, имеющее в своем составе ароматическое кольцо, должно обладать полосой поглощения в УФ-об-

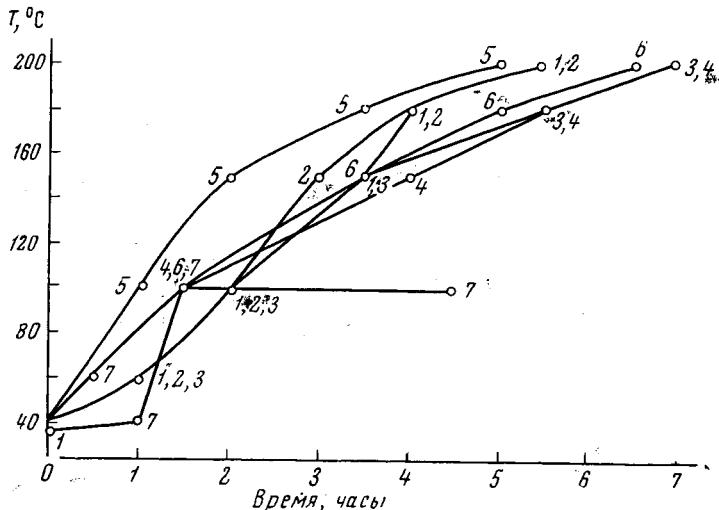


Рис. 1. Температурный режим синтеза полиэфиров

Содержание ХТК в исходной смеси хлорангидридов (мол. %): 1 — 10; 2 — 20; 3 — 30; 4 — 40; 5 — 50; 6 — 60; 7 — 100; 7 — 0

ласти спектра. Действительно, спектр полиэфира, состоящего только из ароматических звеньев, в растворе в тетрагидрофуране имеет полосу поглощения с максимумом при 242,5 м μ (рис. 2).

Найденный нами удельный коэффициент погашения ароматического звена $a_{242,5}=58$. Алифатическое звено $[-\text{OCH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-]$ в этой области спектра практически не поглощает.

Таким образом, представляется возможным определить содержание ароматических звеньев в полиэфире по его удельному коэффициенту погашения.

Рекомендуется следующий ход анализа: навеску полиэфира около 0,03 г, взятую на аналитических весах, растворяют в 10 мл тетрагидрофурана. Если содержание ароматических звеньев менее 50 вес. %, то навеску следует увеличить до 0,05 г. Раствор наливают в рабочую кювету спектрофотометра СФ-4 с толщиной слоя 0,05 мм; в аналогичную кювету сравнения помещают тетрагидрофуран. Оптическую плотность раствора измеряют при 242,5 м μ . Содержание ароматических звеньев в полиэфире x (вес. %) находят по формуле

$$x = (E_{242,5} - a) \cdot v / gd \cdot 58,$$

где $E_{242,5}$ — оптическая плотность раствора при 242,5 м μ ; a — разность оптических свойств кювет, измеряемая эпизодически при той же длине волны и заполнении обеих кювет тетрагидрофураном; v — объем тетрагидрофурана, взятый для растворения полиэфира, мл; g — навеска полиэфира, г; d — толщина слоя кюветы точно по паспорту, мм; 58 — удельный коэффициент погашения ароматического звена полиэфира.

Концевые гидроксильные группы определяли методом ацетилирования уксусным ангидридом в пиридине [4]. По содержанию группы OH в полиэфирах рассчитывали их молекулярные веса.

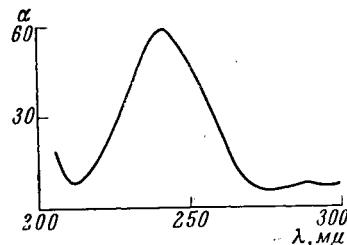


Рис. 2. Спектр поглощения полигексаметилентетрафталата в растворе в тетрагидрофуране
α — Удельный коэффициент погашения

Для определения содержания хлора навеску полиэфира нагревали со спиртовым раствором едкого кали в течение 1,5 час., а затем титровали по Фольгарду. Абсолютную вязкость полиэфиров определяли в вискозиметре Геплера при 25°.

Состав и характеристики синтезированных полиэфиров приведены в табл. 1.

Таблица I
Состав и характеристика синтезированных полиэфиров

Состав смеси дихлорангидридов, мол. %		Содержание, %			Мол. вес	Вязкость η_{25} , пузы или физическое состояние	T_c , °C
ХАК	ХТК	ароматических звеньев по УФС	хлора	групп OH			
90	10	10,07	0,055	1,76	1932	71,3	-62
80	20	18	0,059	1,77	1921	147,7	-62
70	30	29	0,045	1,72	1977	1616	-60
60	40	43	0,046	1,70	2000	Смазка	-52,5
40	60	62	0,048	1,82	1868	Пастообразный	-46
0	100	100	0,051	1,28	2656	Кристаллический	т. пл. 107
100	0	--	0,066	1,81	1878	69,4	-63

При содержании ХТК в смеси дихлорангидридов до 30% полиэфиры получаются жидкими. Зависимость вязкости и температуры стеклования полиэфиров от содержания в них ароматических звеньев представлены на рис. 3 и 4.

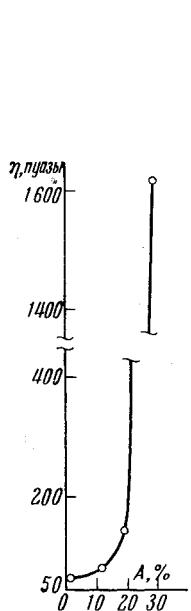


Рис. 3

Рис. 3. Вязкость полиэфиров

A — Содержание ароматических звеньев

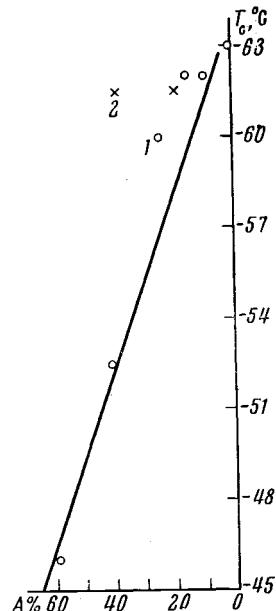


Рис. 4

Рис. 4. Температура стеклования полиэфиров (1) и их искусственной смеси (2)
A — Содержание ароматических звеньев

Линейная зависимость температуры стеклования от содержания бензольных групп в полиэфире позволяет считать, что полученные при совместной поликонденсации полимеры являются смешанными полиэфира-ми, а не смесью гомополиэфиров.

Полиэфир, полученный поликонденсацией ФАГ с ХТК, представляет собой кристаллы янтарного цвета с т. пл. 107°.

Введение в цепь полиэфиров до 30% ароматических звеньев практически не повышает температуру стеклования (T_c), и только при 60% T_c повышается на 17°. Были приготовлены искусственные смеси гомополиэфиров состава:

	I	II
Гексафторпентаметиленадипата, %	80	60
Гексафторпентаметилентерефталата, %	20	40

и определены их T_c . Обе смеси показали T_c , равную $-62,5^\circ$, т. е. по существу T_c гексафторпентаметиленадипата.

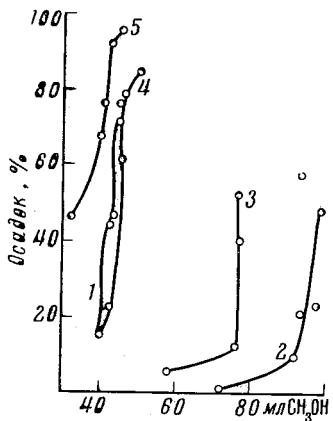


Рис. 5

Рис. 5. Кривые дробного осаждения смешанных полиэфиров

Содержание ароматических звеньев в цепи (%): 1 — 10; 2 — 20; 3 — 30; 4 — 40; 5 — 60

Рис. 6. Кривые дробного осаждения гомополиэфиров I и II смесей

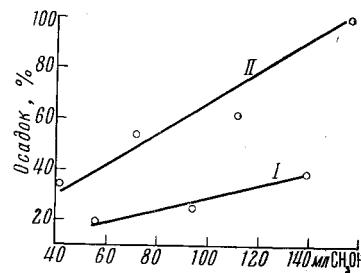


Рис. 6

Все синтезированные полиэфиры, а также искусственные смеси гомополиэфиров были исследованы методом дробного переосаждения [5]. Результаты приведены на рис. 5 и 6.

Характер кривых осаждения смеси гомополиэфиров резко отличается от кривых осаждения смешанных полиэфиров. При осаждении гомополиэфиров для каждого из них требовалось различное количество осадителя.

При осаждении смешанных полиэфиров отбирали фракции, в которых методом УФ-спектроскопии определяли содержание ароматических звеньев в цепи (табл. 2).

Содержание ароматических звеньев в отдельных фракциях практически совпадает с содержанием их в исходных полиэфирах. Это также подтверждает то, что синтезированные фторсодержащие полиэфиры являются смешанными полиэфирами.

Термостойкость полученных смешанных полиэфиров определяли методом потери веса в вакууме при 250° в течение 2 час. на весах типа весов Мадорского. Получены следующие результаты:

Содержание ароматических звеньев, %	0	10	20	30	40	60	100
Потеря веса, %	32,6	28,8	27,25	26,65	26,2	25,2	14,38

Из приведенных данных следует, что введение в линейную алифатическую цепь 10% ароматических звеньев уменьшает потерю веса примерно на 6%. Дальнейшее же увеличение содержания ароматических звеньев в цепи полиэфиров оказывает незначительное влияние на их термостойкость.

Таблица 2

Содержание ароматических звеньев в отдельных фракциях полимеров

Порядковый № фракции	Содержание ароматических звеньев в исходном смешанном полиэфире, %									
	10,07	19,5	31	43	62					
	объем фракции, %	содержание ароматиче- ских звень- ев, %	объем фракции, %	содержание ароматиче- ских звень- ев, %	объем фракции, %	содержание ароматиче- ских звень- ев, %	объем фракции, %	содержание ароматиче- ских звень- ев, %	объем фракции, %	содержание ароматиче- ских звень- ев, %
I	15,3	9	1,8	24	6,8	32,7	16,33	54	47,6	65,9
II	30,8	10	8,57	20,5	6,2	30,5	7,4	47,5	21,7	59,5
III	0,9	10	11,74	20,5	28,6	31	38,3	30	7,4	58
IV	25,4	10,5	2,58	21	11,2	30,5	15,52	47,5	16,3	59
V	20,4	14,5	24,7	16	4,72	31,5	—	—	3,9	57
VI	—	—	22,45	23	—	—	—	—	2,1	59,6
VII	—	—	—	—	—	—	—	—	1,0	59,7

кость. По-видимому, это является результатом того, что термостойкость сополиэфиров обусловливается в основном термостойкостью сложноэфирной группы.

Выводы

1. Синтезированы фторированные линейные смешанные полиэфиры с содержанием 10, 20, 30, 40 и 60 мол. % ароматических звеньев в цепи.
2. При содержании до 30% ароматических звеньев в полиэфирах температура стеклования их по сравнению с полиэфиром, не содержащим ароматических звеньев, практически не меняется.
3. Введение ароматических звеньев в алифатическую цепь оказывает значительное влияние на вязкость полиэфиров. При введении 20 мол. % вязкость полиэфира удваивается; при введении 30% возрастает более чем в 20 раз; дальнейшее увеличение содержания ароматических звеньев приводит к образованию пастообразных продуктов.
4. По предварительным данным для увеличения термостойкости низкомолекулярных фторированных полиэфиров с концевыми гидроксильными группами достаточно введения в их цепь до 30% ароматических звеньев; при этом остальные свойства полиэфиров сохраняются.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
синтетического каучука

Поступила в редакцию
28 VI 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Schweiger, P. Robitschek, J. Polymer Sci., 24, 33, 1957.
2. М. М. Котон, Успехи химии, 31, 153, 1962.
3. Фторированные полиэфиры, Chem. Abstrs, 53, 2685, 1959.
4. Н. А. Исакова, А. И. Гуляева, В. Ф. Полякова, Р. А. Могилевская, З. К. Ремиз, Анализ продуктов производства синтетического спирта и синтетических каучуков, Госхимиздат, 1957, стр. 150.
5. И. П. Лосев, Е. Б. Тростянская, Химия синтетических полимеров. Изд-во «Химия», 1964, стр. 139.

FLUORINATED CONDENSATION POLYESTERS WITH AROMATIC UNITS IN CHAINS

*I. M. Dolgopol'skii, Eh. A. Dobina, V. S. Fikhtengolts,
S. A. Kamysheva, M. I. Sinaiskaya, L. G. Balashova, R. V. Zolotareva*
Summary

Fluoronecontaining polyesters with different content of aromatic units have been synthesized by copolymercondensation of hexafluoropentanediol with mixture of dichlorides of adipic and terephthalic acids. The products are proved to be copolymers and not the homopolymers mixture. The effect of aromatic units content on the polymers thermostability has been studied by thermogravimetric method.