

УДК 541.64:678.674:678.01:53

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
РАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИАРИЛАТОВ**

*В. В. Коршак, Ю. А. Черномордик, С. В. Виноградова,
С. А. Павлова, Т. М. Бабчиницер*

Ранее мы сообщили о кинетике и гидродинамических свойствах разветвленных полиэфиров и полиарилатов [1—3].

В данной работе изучено влияние разветвленности полиарилата на его некоторые физико-механические характеристики. Для этой цели мы синтезировали и исследовали разветвленные полиарилаты на основе фенолфталеина (ФФ) и хлорангидридов изо- и терефталевой кислот (ХИК, ХТК), которые модифицировали добавкой трихлорангидрида тримезиновой кислоты (ТХТК).

Таблица 1

Физико-механические характеристики полиарилатов, полученных из фенолфталеина, хлорангидридов изо- и терефталевой кислот и хлорангидрида тримезиновой кислоты в соволе

Мольное соотношение исходных компонентов	η_{sp} в крезоле, дЛ/г	$T_{разм}$, °С (в капилляре)	Удельная ударная вязкость отпрессованных образцов А, кг·см/см ²
ФФ : ХИК : ТХТК			
1,0 : 0,7 : 0,3	0,28	278—285	0,4
1,0 : 0,8 : 0,2	0,41	293—298	2,4
1,0 : 0,9 : 0,1	0,42	285—290	4,2
1,0 : 0,95 : 0,05	0,61	318—330	5,1
1,0 : 0,975 : 0,025	0,68	310—320	5,6
1,0 : 1,0 : 0	0,68	320—340	4,2
1,0 : 1,0 : 0,025	0,67	315—325	5,1
1,0 : 1,0 : 0,05	0,58	310—320	4,1
1,0 : 1,0 : 0,1	0,51	295—305	6,3
1,0 : 1,0 : 0,2	0,40	300—315	2,1
1,0 : 1,0 : 0,3	0,34	300—320	1,4
ФФ : ХТК : ТХТК			
1,0 : 0,8 : 0,2	0,28	305—315	0,4
1,0 : 0,9 : 0,1	0,38	310—320	1,1
1,0 : 0,95 : 0,05	0,58	310—320	5,3
1,0 : 0,975 : 0,025	0,63	310—335	8,5
1,0 : 1,0 : 0	0,48	320—340	5,4
1,0 : 1,0 : 0,025	0,68	335—345	5,2
1,0 : 1,0 : 0,05	0,70	320—330	5,4
1,0 : 1,0 : 0,1	0,42	320—330	2,7
1,0 : 1,0 : 0,2	0,30	320—330	0,4

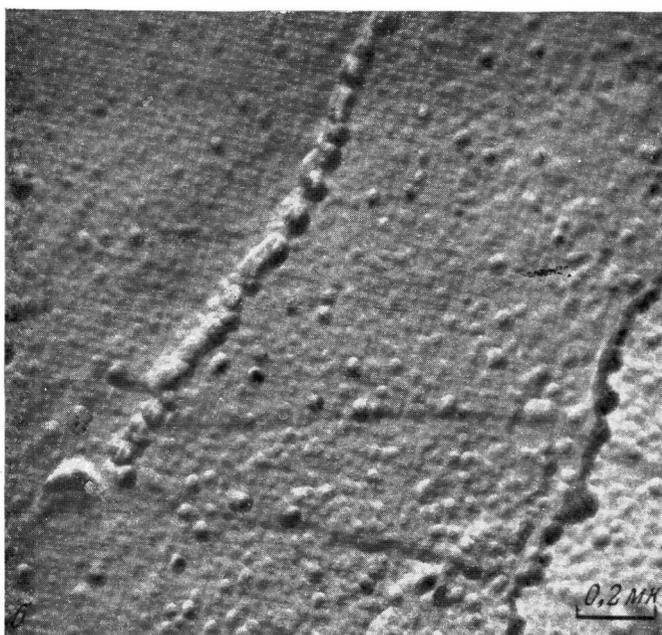
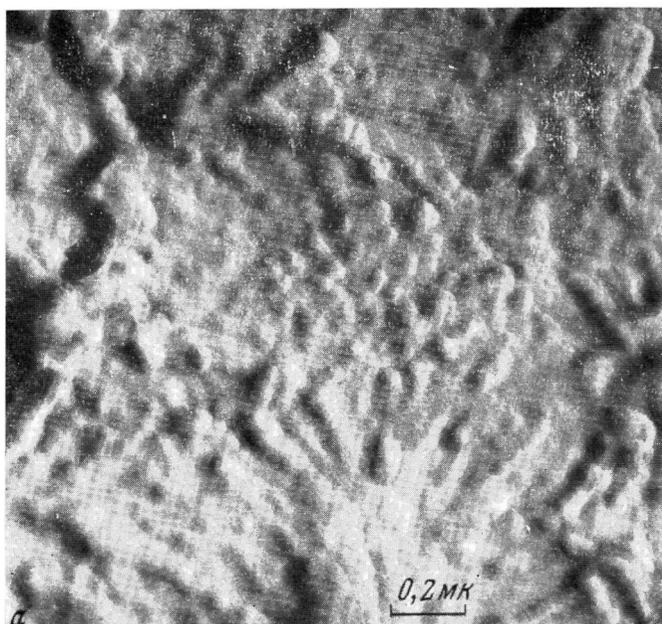


Рис. 2. Электронные микрофотографии:
a — линейный полиарилат из ФФ и ХИГ (мольное соотношение 1:1);
б — разветвленный полиарилат из ФФ, ХИГ и ТХТК (мольное соотношение 1:1:0,1)

Результаты испытаний представлены в табл. 1 и 2.

Как видно из табл. 1, значения удельной ударной вязкости для разветвленных полиарилатов при небольшом количестве ветвящего компонента (0,1 моля ТХТК) мало отличаются от значений для их линейных полимераналогов [4, 5].

По литературным данным прочность на разрыв для пленок полиарилатов из ФФ и ХИК колеблется в интервале 600—900 $\kappa\Gamma/\text{см}^2$, а относительное удлинение при разрыве 10—40% [5]. Полученные нами данные

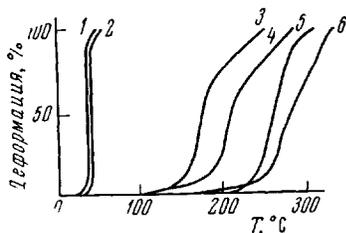


Рис. 1. Термомеханические кривые:

1 — линейный полиэфир из полиэтиленгликоля с мол. весом 1000 и ХИК (мольное соотношение 1:1); 2 — разветвленный полиэфир из полиэтиленгликоля с мол. весом 1000 и ТХТК (мольное соотношение 3:1); 3 — линейный полиарилат из ФФ, диэтиленгликоля (ДЭГ) и ХИК (мольное соотношение компонентов 0,8:0,2:1,0); 4 — разветвленный полиарилат из ФФ, ДЭГ, ХИК и ТХТК (мольное соотношение 0,8:0,2:1,0:0,1); 5 — линейный полиарилат из ФФ и ХИК (мольное соотношение 1:1); 6 — разветвленный полиарилат из ФФ, ХИК и ТХТК (мольное соотношение 1:0,8:0,2)

для пленок полиарилатов невысокой степени разветвленности не выходили за эти пределы.

Термомеханические кривые разветвленного и линейного полиарилатов имеют идентичный вид (рис. 1). Кривые не имеют площадки эластичности. Жесткая структура полиарилата не изменяется под влиянием разветвленности. Введение в полиарилат добавки диэтиленгликоля снижает температуру размягчения продукта реакции. Разветвленный полиэфир на основе полиэтиленгликоля и ТХТК имеет еще меньшую температуру размягчения.

С целью получения данных о надмолекулярной структуре линейного и разветвленного полиарилатов был применен метод электронной микроскопии. Образцы полимеров исследовали с помощью угольно-платиновых реплик, полученных со сколов прессованных блоков. Для исследований использовали микроскоп УЭМВ-100.

Электронные микрофотографии (рис. 2) показали, что в блоках полимеров имеются надмолекулярные структуры глобулярной формы. Диаметр глобул 200—400 Å. В ряде случаев выявляется взаимная ориентация глобул в цепочечные образования. Данные рентгеноструктурного анализа показали, что синтезированные нами полимеры представляют собой аморфные вещества.

Отсутствие различия в свойствах полиарилатов, синтезированных поликонденсацией ХИК с ФФ и ХИК с ФФ и небольшой добавкой ТХТК, вызывало необходимость доказательства образования в последнем случае полимеров разветвленного строения. Для этой цели были определены характеристические вязкости и молекулярные веса двух образцов полиарилатов, полученных с добавкой 0,1 и 0,2 моля ТХТК. По уравнению $[\eta] = 16 \cdot 10^{-4} M^{0,53}$ (1) для полученных молекулярных весов были рассчитаны характеристические вязкости линейных полиарилатов [6].

Как видно из табл. 3, отношение $[\eta]_p / [\eta]_l < 1$, что свидетельствует о разветвленном характере полиарилатов, полученных даже при небольшой добавке ветвящего компонента.

Таблица 2

Физико-механические характеристики пленок полиарилатов

Мольное соотношение ФФ : ХИК : ТХТК	Прочность на разрыв, $\kappa\Gamma/\text{см}^2$	Относительное удлинение при разрыве, %
1,0 : 0,8 : 0,2	770	11
1,0 : 0,9 : 0,1	820	42
1,0 : 1,0 : 0	830	45
1,0 : 1,0 : 0,1	750	28
1,0 : 1,0 : 0,2	660	30

чем это имеет место для их линейных полимераналогов. Поэтому экстракцию разветвленных полимеров можно осуществлять с большей скоростью. Это явление, по-видимому, относится и к полиарилатам.

Экспериментальная часть

Получение разветвленных полиарилатов проводили в четырехгорлой колбе, снабженной механической мешалкой, вводом и выводом аргона. В колбу загружали фенолфталеин и хлорангидрид изо- или терефталевой кислот. Содержимое колбы растворяли в соволе (концентрация 0,6 моль/л). Раствор нагревали в атмосфере аргона в течение трех часов до 220° и выдерживали при этой температуре четыре часа. Затем реакционную массу охлаждали до 120°, вводили в нее ТХТК и прогревали два часа при 220°. Отсутствие геля в реакционной массе контролировали растворением проб в хлороформе. По окончании реакции охлажденный полимер растворяли в хлороформе и высаживали метанолом. От остатков совола полиарилат освобождали, подвергая его экстракции метанолом в аппарате Сокслета в течение трех дней.

Стандартные образцы для определения удельной ударной вязкости получали горячим прессованием. Пленки получали поливом из 5%-ного раствора полиарилата в хлороформе.

Выводы

1. Синтезированы разветвленные полиарилаты и исследованы их физико-механические показатели.
2. Показано, что физико-механические свойства слаборазветвленных полиарилатов такие же, как и у линейных; сильноразветвленные полиарилаты имеют более низкие физико-механические характеристики.

Институт
элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
11 VII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Ю. А. Черномордик, И. Д. Кискинова, *Высокомолек. соед.*, А9, 195, 1967.
2. В. В. Коршак, С. А. Павлова, Ю. А. Черномордик, *Высокомолек. соед.*, А9, 1033, 1967.
3. Л. В. Дубровина, С. А. Павлова, В. В. Коршак, *Высокомолек. соед.*, 8, 752, 1966.
4. Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. И. Китайгородский, А. А. Аскадский, С. Н. Салазкин, Е. М. Белавцева, *Докл. АН СССР*, 156, 924, 1964.
5. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, *Высокомолек. соед.*, 4, 339, 1962.
6. В. В. Коршак, С. А. Павлова, Г. И. Тимофеева, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, *Высокомолек. соед.*, 7, 1679, 1965.
7. D. P. Wuman, L. J. Eliash, W. J. Fraser, *J. Polymer. Sci.*, А3, 681, 1965.
8. И. В. Журавлева, В. В. Родэ, С. Р. Рафиков, *Высокомолек. соед.*, 7, 1270, 1965.

SYNTHESIS OF BRANCHED POLYARYLATES AND STUDY OF THEIR PHYSICO-MECANICAL PROPERTIES

*V. V. Korshak, Yu. A. Chernomordik, S. V. Vinogradova, S. A. Pavlova,
T. M. Bubchinitzer*

Summary

Branched polyarylates have been synthesized and some of their physico-mecanical characteristics have been investigated. It was found that branching influenced the physical-mecanical properties of polyarylates.