

ных связей. Отсюда следует, что для таких систем говорить о фазовой диаграмме в ее классическом понимании не имеет смысла. Чтобы определенным образом экспериментально характеризовать условноравновесное «фазовое» состояние студня, необходимо указывать режим студнеобразования.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
25 IX 1972

ЛИТЕРАТУРА

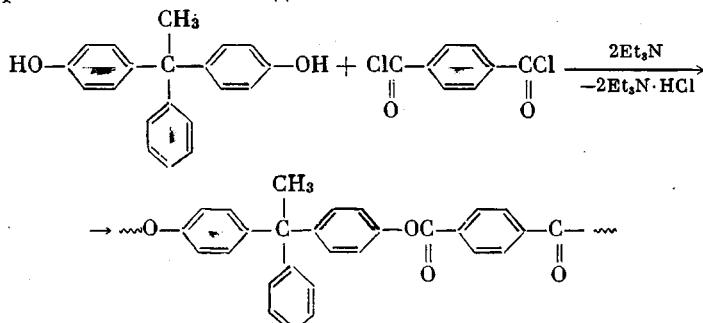
1. С. П. Папков, Физико-химические основы переработки растворов полимеров, «Химия», 1968.
2. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, «Химия», 1967.
3. Г. Н. Кормановская, М. Н. Влодавец, П. А. Ребиндер, Докл. АН СССР, 183, 348, 1968.
4. С. И. Meerson, Тезисы доклада на совещании «Природа студнеобразного состояния», Саратов, 1972.
5. E. Forsling, Proceeding Second International Congress on Rheology, 1953, p. 51.
6. В. А. Каргин, С. П. Папков, З. А. Роговин, Ж. физ. химии, 9, 156, 1936; 10, 607, 793, 1937.
7. А. А. Тагер, Высокомолек. соед., А13, 467, 1971.
8. Г. Н. Кормановская, Сб. Проблемы физико-химической механики волокнистых и пористых дисперсных структур и материалов, Рига, 1967.
9. М. В. Цилипокина, А. А. Тагер, Э. Б. Маковская, В. Партина, Высокомолек. соед., А12, 1082, 1970.
10. А. Л. Волынский, Н. Б. Змиенко, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., А13, 44, 1971.
11. В. И. Кленин, О. В. Кленина, В. В. Галактионов, Высокомолек. соед., 8, 1574, 1966.
12. С. Ю. Щеголов, В. И. Кленин, Высокомолек. соед., А13, 2809, 1971.
13. А. А. Тагер, А. А. Аникеева, Л. В. Адамова, В. М. Андреева, Т. А. Кузьмина, М. В. Цилипокина, Высокомолек. соед., А13, 659, 1971.
14. Е. С. Оболонкова, Л. З. Роговина, Н. А. Дмитриева, Е. М. Белавцева, Г. Л. Слонимский, Коллоидн. ж., 36, № 2, 1974.
15. С. П. Папков, Ж. физ. химии, 18, 12, 560, 1944.

УДК 541(64 + 24) : 539.107

О ПОЛИАРИЛАТАХ 1,1-БИС-(4-ОКСИФЕНИЛ)-1-ФЕНИЛЭТАНА, СИНТЕЗИРОВАННЫХ АКЦЕНТОРНО-КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИЭТЕРИФИКАЦИЕЙ

*В. В. Коршак, Э. А. Турска, М. Синлярска-Капустинска,
В. А. Васнев, С. В. Виноградова, С. А. Павлова,
А. В. Васильев, Л. В. Дубровина*

В последнее время акцепторно-катализитическая полиэтерификация начинает находить все большее применение. Цель данной работы — исследование некоторых закономерностей синтеза полиарилатов 1,1-бис-(4-оксифенил)-1-фенилэтана этим методом



Экспериментальная часть

1,1-Бис-(4-оксифенил)-1-фенилэтан (БОФЭ), синтезированный из фенола и ацетофенона в присутствии HCl, после экстракции *n*-гексаном и двухкратной перекристаллизации из толуола имел т. пл. 188–189° (лит. данные 187–188° [1]).

Хлорангидрид терефталевой кислоты, триэтиламин, дихлорэтан и ацетон очищали по методикам [2].

Полиэтерификацию проводили двумя способами: хлорангидрид терефталевой кислоты (0,005 моля) добавляли к раствору БОФЭ (0,005 моля) и триэтиламина (0,01 моля) в дихлорэтане или ацетоне. Через 1 час полиарилат из раствора в дихлорэтане высаживали метанолом, отфильтровывали, промывали водой, метанолом и сушили в вакууме при 40–60° в течение 15–20 час. (метод А); триэтиламин вводили в раствор хлорангидрида и бисфенола (метод Б). Выход полиарилатов во всех опытах составлял 96±2%.

Характеристические вязкости растворов полимеров измеряли в ТГФ при 20±0,1°. Приведенную вязкость 0,5%-ных растворов полимеров в тетрахлорэтане определяли при 25±0,1°. Молекулярные веса полиарилатов измеряли на фотогониодиффузометре фирмы «Sofica» в хлороформе. Инкременты показателя преломления определяли на рефрактометре ИРФ-23 (в скобках указаны температуры, при которых получали полиарилаты): 0,183 (60°); 0,194 (50°); 0,195 (-20°); 0,191 (-30°).

Фракционирование проводили методом распределения между жидкими фазами при 28±1°. Растворитель — смесь тетрахлорэтана и фенола (3:1 по весу), осадитель — *n*-гептан.

Результаты и их обсуждение

Как видно из рис. 1, *a*, зависимость приведенной вязкости полиарилата БОФЭ и терефталевой кислоты от температуры реакции имеет полизэкстремальный характер. Полимеры с наибольшим молекулярным весом получаются для метода А при -30 и 60°, для метода Б — при -20 и 60°. Ранее

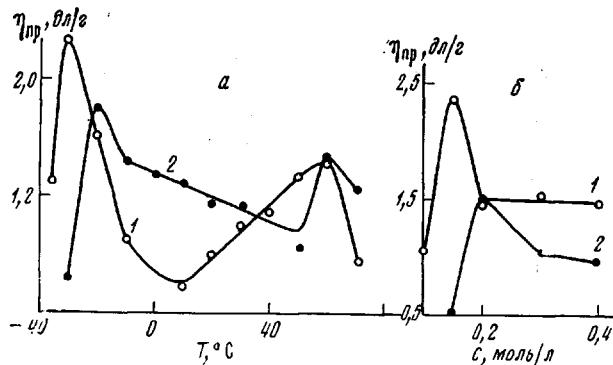


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости полиарилата от температуры (*a*) и от концентрации исходных соединений (*b*) при поликонденсации методами А (1) и Б (2):

a — начальная концентрация хлорангидрида терефталевой кислоты в дихлорэтане 0,2 моль/л; *b* — 60°

подобный характер зависимости молекулярного веса полимеров от температуры полиэтерификации был установлен нами для случая взаимодействия хлорангидрида терефталевой кислоты с бис-(4-окси-3-хлорфенил)-2,2-пропаном и с бис-(4-окси-3-метилфенил)-2,2-пропаном в присутствии триэтиламина [3]. Одной из возможных причин этого может быть сложный вид изменения константы скорости данной реакции от температуры.

Для полиарилата БОФЭ при синтезе методом А оптимальной оказалась концентрация исходных соединений 0,15 моль/л (для метода Б — 0,20 моль/л) (рис. 1, *b*).

Исследование МВР проводили на трех образцах полиарилата БОФЭ. Два из них были синтезированы в дихлорэтане при 50 и 60°, третий — в ацетоне при 50° (метод Б, концентрация 0,2 моль/л). Следует подчерк-

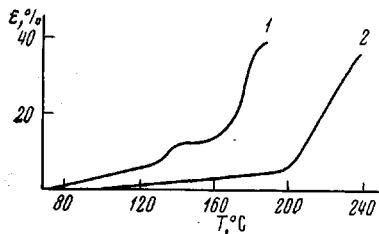


Рис. 2

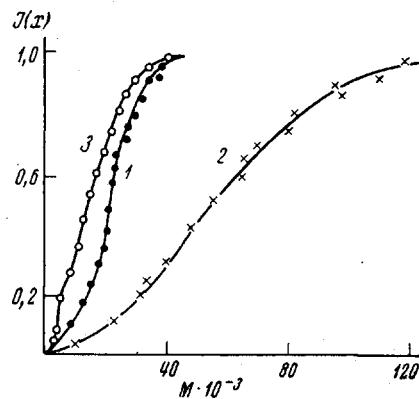


Рис. 3

Рис. 2. Термомеханические кривые пленок полиарилатов терефталевой кислоты, определенные при постоянном одноосном растягивающем напряжении (100 кГ/см^2) и линейном росте температуры (180 град/час):
1 — полиарилат БОФЭ; 2 — бис-(4-окси-3-метилфенил)-2,2-пропана

Рис. 3. Интегральные кривые МВР полиарилатов БОФЭ и терефталевой кислоты, полученных в дихлорэтане при 50° (1), 60° (2) и в ацетоне при 50° (3)

нуть, что в дихлорэтане исходные соединения и образующийся полимер полностью растворимы, а последовательность введения исходных соединений по методу Б обеспечивает гомогенность среды в самом начале полимерификации. При получении полиарилата в ацетоне образующийся полимер с первых минут реакции выпадал из раствора, и дальнейший рост его молекулярного веса происходил в гетерогенных условиях.

Для полиарилата, синтезированного при 60° в дихлорэтане, в результате измерения $[\eta]$ и \bar{M}_w фракций была найдена следующая зависимость: $[\eta] = 1,915 \cdot 10^{-4} \bar{M}^{0.77}$. Ранее для полиарилатов бис-(4-окси-3-метилфенил)-2,2-пропана и терефталевой кислоты, синтезированных акцепторно-кatalитической полимерификацией, было установлено, что параметры уравнения Марка — Куна — Хаувинка меняются с изменением температуры синтеза полимеров [2]. В отличие от указанного полиарилата для полимеров, синтезированных при различных температурах ($-20, 50$ и 60°) из БОФЭ и хлорангидрида терефталевой кислоты в дихлорэтане, зависимости $[\eta]$ от \bar{M}_w совпадают. На термомеханических кривых полиарилата БОФЭ (рис. 2) отсутствуют два резких ускорения деформации, которые проявляются на термомеханических кривых полиарилатов бис-ортозамещенных бисфенолов [4]. Вышеприведенное позволяет полагать, что наблюданное различие в указанных свойствах, по-видимому, обусловлено наличием заместителей в ароматических ядрах у полиарилатов бис-ортозамещенных бисфенолов.

Из интегральных кривых МВР полиарилатов (рис. 3) были определены их коэффициенты полидисперсности ($K = \bar{M}_w / \bar{M}_n$), величины которых оказались равными (в скобках указаны номера образцов на рис. 3): 1,33 (1); 1,64 (2) и 1,37 (3), что свидетельствует об относительно узком МВР исследованных полимеров. Эти результаты, а также данные фракционирования полиарилатов фенолфталеина и терефталевой кислоты ($K=1,38-1,72$ [5]) показывают, что у полизифиров, полученных неравновесной акцепторно-кatalитической полимерификацией, узкое МВР не зависит от условий проведения реакции.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР
Институт искусственных волокон
Лодзь, ПНР

Поступила в редакцию
25 IX 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. E. W u g k, Liebigs Ann. Chem., 363, 275, 1908.
2. В. В. Коршак, С. А. Павлова, Л. В. Дубровина, В. А. Васнеев, С. В. Виноградова, А. В. Васильев, Изв. АН СССР, серия химич., 1972, 1409.
3. С. В. Виноградова, А. В. Васильев, В. А. Васнеев, Л. В. Дубровина, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, серия химич., 1971, 1770.
4. В. В. Коршак, Г. Л. Слонимский, С. В. Виноградова, А. А. Аскадский, А. В. Васильев, В. А. Васнеев, К. А. Бычко, Докл. АН СССР, 199, 607, 1974.
5. Л. В. Дубровина, С. А. Павлова, В. А. Васнеев, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A12, 1308, 1970.