

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVI

1974

№ 7

УДК 541.64:536.58

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ, РАБОТОСПОСОБНОСТИ И ПЛОТНОСТИ АРОМАТИЧЕСКИХ ПРОСТЫХ И СЛОЖНЫХ ПОЛИЭФИРОВ

*A. A. Кульков, С. Н. Салазкин, Г. Л. Слонимский,
А. А. Аскадский, К. А. Бычко, С. В. Виноградова,
В. В. Коршак*

Синтезированы простые и сложные ароматические полиэфиры, имеющие одинаковые радикалы между простой и сложноэфирной связями. Показано, что большая теплостойкость сложных ароматических полиэфиров во всей области температур и напряжений по сравнению с простыми связана с дополнительным межцепочным взаимодействием за счет групп CO сложноэфирной связи. Количественно оценено влияние межмолекулярного взаимодействия и жесткости цепи на температуру стеклования полимеров в зависимости от расположения групп $-O-$; $-CO-$ и $-SO_2-$ в повторяющемся звене.

В данной работе изучено влияние межмолекулярного взаимодействия и плотности упаковки на некоторые физические свойства (температура стеклования T_c , механическая работоспособность и др.) в ряду ароматических простых и сложных полиэфиров.

Как было показано ранее, простые ароматические полиэфиры обладают высокой термостойкостью [1–3], имеют более высокую гидролитическую и химическую устойчивость [4] по сравнению со сложными полиэфирами, дают из растворов прочные прозрачные пленки [3]. В отличие от сложных ароматических полиэфиров (полиарилатов) простые ароматические полиэфиры исследованы менее подробно.

Синтез простых ароматических полиэфиров был осуществлен нами взаимодействием фенолятов различных бисфенолов с дигалогендиарилпроизводными в диметилсульфоксиде при повышенных температурах [3]. Поскольку ряд этих полимеров содержал в своем составе группы $-SO_2-$, нами для соответствующего сопоставления свойств были синтезированы и сложные полиэфиры, содержащие эти группы в повторяющемся звене.

Сравнение температур размягчения полимеров, определенных термомеханическим методом на порошкообразных образцах (табл. 1 и [3]), а также на пленках* (рис. 1 и табл. 2), показало, что сложные полиэфиры имеют более высокие температуры размягчения по сравнению с аналогичными простыми полиэфирами.

На рис. 1, б в качестве примера приведена серия термомеханических кривых пленочных образцов простого полиэфира на основе фенолфталеина и 4,4'-дифторбензофенона, определенных при разных напряжениях σ . Особенность простых ароматических полиэфиров заключается в том, что для них зависимости температур размягчения от σ отличаются от обычно наблюдавшихся [5] линейных зависимостей и в области больших механических

* Измерения проводили на приборе с рычажным приспособлением, обеспечивающим поддержание строго постоянного напряжения во всем интервале изученных деформаций (0–60%); скорость подъема температуры 1,5 град/мин.

напряжений понижение температуры размягчения с ростом σ заметно замедляется (рис. 2).

Для более детального изучения температурных характеристик полимеров нами были определены области работоспособности синтезированных полимеров (рис. 3 и 4) по методике [6, 7]. Из рис. 3 видно, что кривые, ограничивающие области работоспособности полиарилатов, смешены в сторону более высоких температур и напряжений по сравнению с кривыми, характеризующими простые ароматические полиэфиры аналогичного

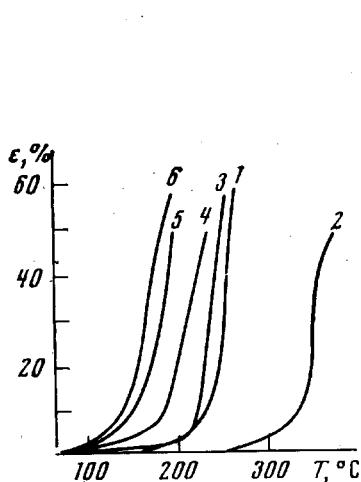


Рис. 1

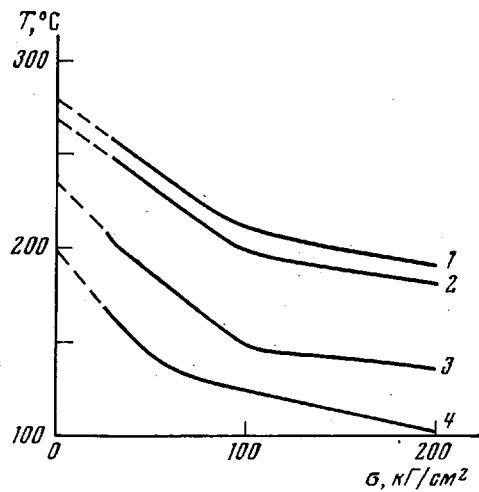


Рис. 2

Рис. 1. Термомеханические кривые полиэфиров на основе фенолфлуорена и 4,4'-ди-фтордифенилсульфона (1) и дихлорангидрида 4,4'-дикарбоксицифенилсульфона (2) и простого полиэфира на основе фенолфталеина и 4,4'-дифтормезофенона (3-6), снятые на пленочных образцах при $\sigma=20$ (1-3), 50 (4), 100 (5) и 200 kG/cm^2 (6)

Рис. 2. Кривые зависимости температуры размягчения от величины механических напряжений простых ароматических полиэфирах, снятые на пленочных образцах. Полимеры на основе: 1 — фенолфталеина и 4,4'-дифтормезофенона, 2 — фенолантрона и 4,4'-дифторменилсульфона, 3 — фенолфталеина и 4,4'-дифтормезофенона, 4 — диана и 4,4'-дихлордифенилсульфона

строения. Таким образом, теплостойкость простых полиэфиров понижается во всей области механических напряжений.

Известно [8], что на теплостойкость полимеров могут оказывать влияние такие факторы, как плотность упаковки полимерной цепи, межмолекулярное взаимодействие и гибкость макромолекул. Рассмотрим последовательно влияние каждого из этих факторов.

Для оценки плотности упаковки макромолекул нами были рассчитаны коэффициенты упаковки k по методике [9]. Расчеты показали, что, как правило, величины k для простых и сложных полиэфиров примерно одинаковы (табл. 2) и близки к среднему значению $k_{cp}=0,681$, характерному для всех стеклообразных полимеров при 20° [9]*. Исключение составляет только простой полиэфир на основе диана и 4,4'-дифтормезофенона, для которого $k=0,637$ существенно ниже среднего значения. Все это позволяет заключить, что депрессия T_g при переходе от сложных полиэфиров к простым (аналогичного строения), за исключением полимера на основе 4,4'-дифтормезофенона и диана, не может быть связана с уменьшением плотности упаковки макромолекул.

* Следует отметить, что k пленочных образцов несколько выше, чем блочных, поскольку первые имеют большую плотность.

Поскольку сравниваемые простые и сложные полиэфиры отличаются только наличием группы $-CO$, основное внимание нами было уделено выяснению ее влияния на изменение теплостойкости полимеров. Проведенный анализ на основании расчетной схемы, предложенной в [10], показал, что величина K_i^* , характеризующая вклад каждого элемента в теплостойкость, имеет следующие значения: $K_s^*=6,874$; $K_{O_0}^*=-5,244$; $K_{O_6}^*=3,925$ (здесь K_s^* — инкремент атома серы, $K_{O_0}^*$ и $K_{O_6}^*$ — инкременты

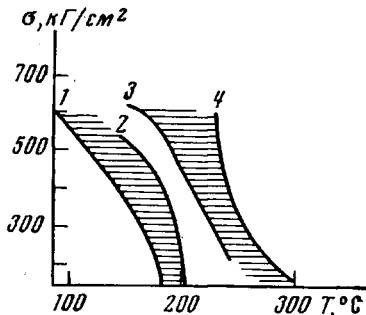


Рис. 3

Рис. 3. Области работоспособности некоторых простых и сложных ароматических полиэфиров, содержащих группу $-SO_2$

Полимеры на основе диана и 4,4'-дихлордифенилсульфона (1) и дихлорангидрида 4,4'-дикарбоксидифенилсульфона (2); 3, 4 — на основе фенолфталеина и 4,4'-дифтордифенилсульфона (3) и дихлорангидрида 4,4'-дикарбоксидифенилсульфона (4)

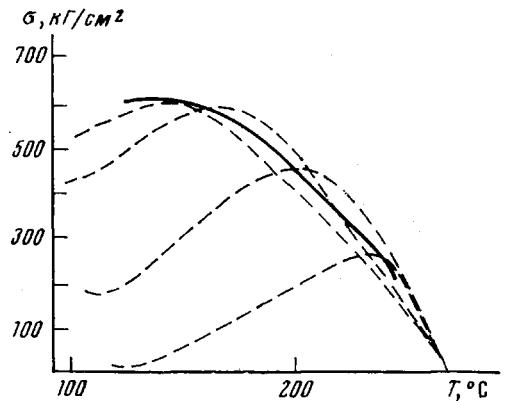
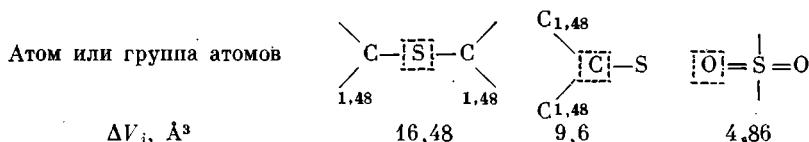


Рис. 4

Рис. 4. Область работоспособности простого полиэфира на основе фенолфталеина и 4,4'-дифтордифенилсульфона

атома кислорода, расположенного в основной и боковой цепях соответственно). При расчетах использовали величины K_i^* [10] и инкременты объемов атомом ΔV_i [9], приведенные ранее и вычисленные нами в этой работе.



При расчете величины T_c следует иметь в виду, что если атом кислорода входит в состав полярной группировки, способной к сильному межмолекулярному взаимодействию (например, карбонильной, сульфоновой и т. д.), необходимо ввести инкремент $K_d^*=7,335$, характеризующий диполь-дипольное взаимодействие [10]. При этом карбонильные группы, заключенные непосредственно между ароматическими ядрами, не вступают в межмолекулярное взаимодействие, возможно, из-за стерических затруднений, что подтверждается результатами выполненных нами расчетов T_c полимеров 3—6 (табл. 2) и 8—10 (табл. 3). Из найденных значений инкрементов K_i^* видно, что атомы кислорода, входящие в состав основной полимерной цепи и характеризующиеся отрицательным значением $K_{O_0}^*$, понижают T_c полимера вследствие увеличения гибкости полимерной цепи.

Проведенные нами расчеты также показали, что при наличии в повторяющемся звене полимера нескольких полярных групп не все они могут вступать в межмолекулярное взаимодействие. Например (табл. 2), в полимере 1 вступают в межмолекулярное взаимодействие всего две, в полимере 5 — одна, а в полимере 7 — четыре полярные группы.

Таблица 1

Сложные ароматические полиэфиры на основе 4,4'-дикарбоксицифенилсульфона

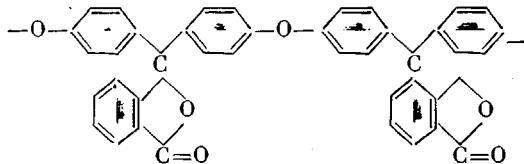
Бисфенол	$\eta_{\text{пп}}^{25^\circ}$, дL/g (в тетрахлорэтане)	Т. размягч. °C * (из тер- момеханиче- ской кривой)	Т. разл. в гелии, (°C) **	
			начала	интенсив- ного раз- ложения
4',4''-Диоксидифенилфталид	0,45	310	400	450
4,4'-Диоксидифенил-2,2-пропан	0,66	225	375	450
4',4''-Диоксидифенил-9,9-флуорен	0,65	330	400	475
4,4'-Диоксидифенилдифенилметан	0,60	300	400	470

* За т. размягч. принята температура, соответствующая точке пересечения касательных к ветвям термомеханической кривой в области начала течения при нагрузке 100 г на пуансон диаметром 4 мм.

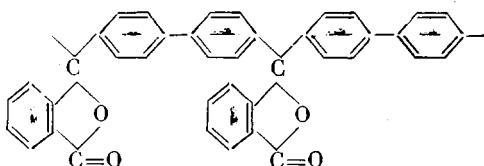
** Определено на электронных термовесах фирмы «ДАМ» (Франция) при скорости нагрева 5 град/мин.

На основании проведенных экспериментов и расчетов можно предсказать, какое влияние окажет атом кислорода, находящийся в простой эфирной группе в основной цепи, на T_c того или иного полимера. При этом исключение атома кислорода из состава основной цепи макромолекулы может привести к существенному повышению T_c полимера.

Например, переход от структуры I к структуре II



I



II

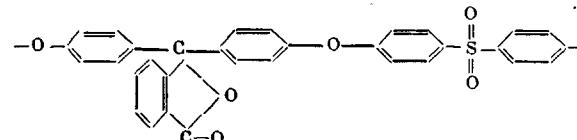
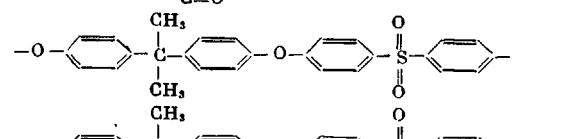
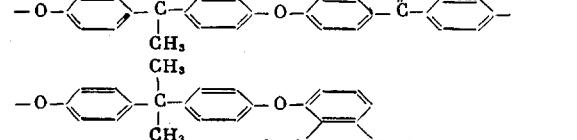
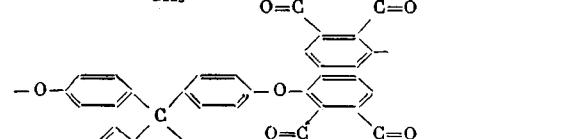
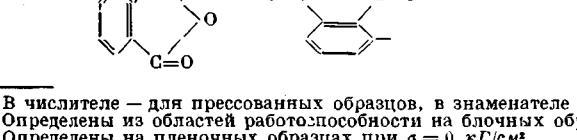
может привести к повышению T_c полимера приблизительно на 90°, расчетная T_c полимера I составляет 324°, а полимера II — 415°.

Как известно, основное влияние на T_c оказывают два фактора: межмолекулярное взаимодействие и гибкость полимерной цепи. Проведенные нами расчеты позволяют оценить влияние каждого из этих факторов в отдельности. Наличие в повторяющемся звене одной полярной группы, способной к межмолекулярному взаимодействию, требует введения инкремента $K_d^* = 7,335$. Исключение «шарнирного» атома кислорода из состава основной цепи и введение его в боковую группу приведет к замене инкремента $K_{O_6}^*$ на K_{O_6} , что дает выигрыш $K_{O_6}^* - K_{O_6} = 3,925 - (-5,244) = 9,169$.

Это означает, что увеличение жесткости полимерной цепи за счет исключения из нее шарнирного атома кислорода оказывает несколько боль-

Таблица 2

Экспериментальные и расчетные данные для определения T_c синтезированных полиэфиров

Полимер, №	Формула повторяющегося звена	Плотность *. г/см ³	ΣK_i^*	$\Sigma \Delta V_i$, см ³ /моль	T_c , °К		k *	$\eta_{пр}^{25°}$, дл/с (в хлорофор- ме)
					расчетная	эксперимен- тальная		
1		1,350 1,342	355,966	274,649	538	543 ** 553 ***	0,696 0,692	0,70
2		1,263 1,264	291,908	238,619	455	463 ** 473 ***	0,667 0,682	0,60
3		1,195 1,226	277,175	234,44	414	433 **	0,637 0,656	0,80
4		—	291,132	237,788	456	473 **** [11]	—	0,36
5		—	355,209	271,697	552	553 **** [14]	—	0,33

* В числителе — для прессованных образцов, в знаменателе — для пленок.

** Определены из областей работоспособности на блочных образцах.

*** Определены на пленочных образцах при $\sigma = 0$ кГ/см².

**** Температуры размягчения взяты из термомеханической кривой,

Таблица 2 (продолжение)

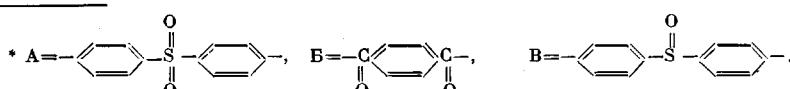
Полимер, №	Формула повторяющегося звена	Плотность *, г/см³	$\{\Sigma K_i^*\}$	$\Sigma \Delta V_i^*$, см³/моль	T_c , °К		k^*	$\eta_{\text{ппр}}^{25^\circ}$, $\text{дл}/\text{г}$ (в хлорофор- ме)
					расчетная	эксперимен- тальная		
6		—	410,726	311,178	569	573 **** [11]	—	0,25
7		$\frac{1,323}{1,345}$	399,939	297,416	601	598 **	$\frac{0,669}{0,680}$	0,45 *****
8		$\frac{1,273}{1,278}$	335,905	263,506	512	518 **	$\frac{0,707}{0,710}$	0,66 *****
9		$\frac{1,266}{1,286}$	440,791	325,964	612	623 **	$\frac{0,665}{0,676}$	0,65 *****
10		$\frac{1,261}{1,280}$	438,295	333,553	561	563 **	$\frac{0,676}{0,686}$	0,60 *****

**** Определена в тетрахлоратане.

Таблица 3

Экспериментальные и расчетные данные для определения T_c полимеров, описанных в литературе

Полимер, №	Формула повторяющегося звена *	ΣK_i^*	$\Sigma \Delta V_i$, см ³ /моль	T_c , °К	
				экспериментальная	расчетная
1	-O--S--O-A-	274,056	221,092	448	473
2	-O--O--O-A-	261,938	214,539	453	453
3	-O--S(=O)(=O)--O-A-	289,728	223,964	518	550
4	-O--(CH ₃) ₂ --O-B-	273,304	223,658	438	453
5	-O--CH ₂ --O-A-	275,421	220,020	453	485
6	-O--C(CH ₃)(C ₆ H ₅)--O-A-	343,104	275,612	473	477
7	-O--C(C ₆ H ₅)--O-A-	394,305	311,148	503	503
8	-O--C(=O)--O-A-	281,842	220,652	478	515
9	-O--C(CH ₃) ₂ --O--E--O-	351,287	290,911	438	438
10	-O--O--O-B-	247,212	208,606	423	417
11		373,958	274,1	627 **	630
12		351,959	463,4	590	590



** Экспериментальные данные завышены в результате частичной кристаллизации образцов [12].
Примечание. Полимеры 1–10 [1] и 11, 12 [9].

шее влияние на T_c , чем введение еще одной полярной группы, способной к межмолекулярному взаимодействию. Следует, однако, учитывать, что это взаимодействие не всегда может проявиться из-за стерических затруднений.

Экспериментальная часть

Ароматические простые полиэфиры, использованные в данной работе, синтезированы взаимодействием фенолятов с дигалогендиарилприводными в диметилсульфокисиде по методикам [1–3].

Сложные ароматические полиэфиры (полиарилаты), содержащие сульфоновую группировку, синтезированы высокотемпературной поликонденсацией в α -хлорнафталине. Ниже в качестве примера приведен синтез полиэфира на основе 2,2-бис-(4-окси-фенил)пропана (диана) и дихлорангидрида 4,4'-дикарбоксидифенилсульфона.

В конденсационную пробирку с барботером для инертного газа и отводом для газов загружали 10,29 г дихлорангидрида 4,4'-дикарбоксидифенилсульфона, 6,84 г диана и 15 мл а-хлорнафталина (концентрация каждого из исходных веществ 2 моля/л). Поликонденсацию проводили в токе аргона при следующем температурном режиме: 180–185° – 1,5 часа, 200° – 0,5 часа и 220° – 12 час.

Реакционная масса после охлаждения помутнела и в хлороформе не растворялась. Суспензию заливали спиртом, отфильтровывали, промывали спиртом, ацетоном и сушили при 120°. Выход 13,8 г (88%). Полученный полиарилат имел кристаллическую структуру, не растворялся в хлороформе, растворялся в тетрахлорэтане и смеси тетрахлорэтан : фенол (3 : 1 по весу); $\eta_{sp}^{25^\circ} = 0,66$ дЛ/г (в тетрахлорэтане).

Полимер аморфизовали переосаждением из 5%-ного раствора в тетрахлорэтане в метанол. Выпавший полиарилат отфильтровывали, промывали метанолом (при промывке ацетоном полимер слабо набухал) и сушили при 100–120° в вакууме; повторно аморфизовали переосаждением из раствора в хлороформе в метанол. Переосажденный полимер имеет аморфную структуру, хорошо растворяется во многих органических растворителях, в том числе хлороформе, метиленхлориде. Температура размягчения из термомеханической кривой ~225°.

Остальные полиарилаты, полученные на основе дихлорангидрида 4,4'-дикарбоксидифенилсульфона, после синтеза имели аморфную структуру и были выделены из реакционной массы путем растворения в хлороформе (из расчета на 5–7%-ные растворы) с последующим осаждением в метанол. Выпавшие полимеры отфильтровывали, промывали метанолом и ацетоном. Некоторые свойства синтезированных полиарилатов приведены в табл. 1.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
19 IX 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. R. N. Johnson, A. G. Farnham, R. A. Clendinning, W. F. Hale, C. N. Merriam, J. Polymer Sci., 5, A-1, 2375, 1967.
2. W. F. Hale, A. G. Farnham, R. A. Clendinning, J. Polymer Sci., 5, A-1, 2399, 1967.
3. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, С. Н. Салазкин, А. А. Кульков, Высокомолек. соед., А14, 2545, 1972.
4. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, А. А. Кульков, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 70, 185, 1972.
5. В. С. Якубович, А. А. Аскадский, Г. Ф. Шалыгин, Ю. М. Малинский, А. И. Мжельский, И. И. Браз, Н. Н. Вознесенская, А. Я. Якубович, Высокомолек. соед., А12, 656, 1970.
6. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, Механика полимеров, 1965, № 1, 36.
7. А. А. Аскадский, Физико-химия полиарилатов, «Химия», 1968.
8. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Высокомолек. соед., 1, 1473, 1959.
9. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, А. И. Китайгородский, Высокомолек. соед., А12, 494, 1970.
10. А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., А13, 1917, 1971.
11. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, А. А. Кульков, Авт. свид. 372 234, 1973; Бюлл. изобретений, 1973, № 13.
12. С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Л. А. Беридзе, А. И. Мжельский, А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., А11, 27, 1969.