

эффективный размер кинетической единицы соответствующего релаксационного процесса, суть наблюдаемых закономерностей, по-видимому, заключается в следующем: чем больше эффективный размер кинетической единицы, принимающей участие в сегментальном движении, тем больше активационный объем микродеформирования (или размер зоны пластической деформации) и, следовательно, тем больше энергии диссирируется при микроэластическом течении.

Очевидно, что этот же эффект лежит в основе линейной корреляции между $\sigma_{\text{сж}}$ и эффективной энергией активации сегментального движения, наблюдавшейся ранее [12] для целого ряда линейных полимеров.

Таким образом, корреляция параметров сегментального движения с величинами, характеризующими интенсивность релаксационных процессов, а также непосредственно с прочностными показателями свидетельствует о том, что и в случае густосетчатых эпоксидных полимеров в стеклообразном состоянии сегментальное движение ответственно за величину диссириющейся энергии при статическом нагружении этих материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гуль В. Е. Структура и прочность полимеров. М.: Химия, 1971, с. 292.
2. Бартенев Г. М., Разумовская И. В. Докл. АН СССР, 1960, т. 133, № 2, с. 341.
3. Felbeck D. K., Brown E. Welding J. Res. Suppl., 1955, v. 34, № 4, p. 510.
4. Берри Дж. П. В кн.: Растресивание. М.: Мир, 1976, т. 7, ч. 2, с. 21.
5. Wada J., Kazahara T. J. Appl. Polymer Sci., 1967, v. 11, № 9, p. 1661.
6. Heijboer J. J. Polymer Sci. C, 1958, 16, № 7, p. 3765.
7. Sacher E. A. J. Appl. Polymer Sci., 1975, v. 19, № 5, p. 1421.
8. Gent A. N. J. Mater. Sci., 1973, v. 5, № 4, p. 925.
9. Jeh G. S. J. Macromolec. Sci. B, 1973, v. 7, № 4, p. 729.
10. Morgan R. J., O'Neal J. Polymer Engng Sci., 1978, v. 18, № 14, p. 1081.
11. Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В. Курс физики полимеров. Л.: Химия, 1976, с. 62.
12. Aharoni S. M. J. Appl. Polymer Sci., 1972, v. 16, № 2, p. 3275.

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
15.X.1982

УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ ПОЛИАРИЛАТА НА ОСНОВЕ 2,2-ДИ-(4-ОКСИФЕНИЛ)- ПРОПАНА И ДИХЛОРАНГИДРИДА 1,1-ДИХЛОР-2,2-ДИ- (КАРБОКСИФЕНИЛ)ЭТИЛЕНА МЕТОДОМ МЕЖФАЗНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

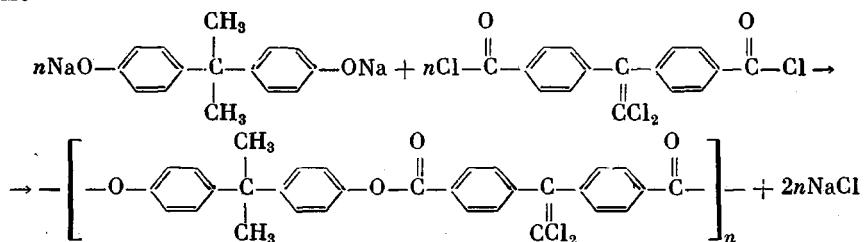
Микитаев А. К., Кехарсаева Э. Р., Шустов Г. Б.,
Коршак В. В., Дорофеев В. Т.

Известно, что полиарилаты на основе 2,2-ди-(4-оксифенил)-1,1-дихлорэтоксилена и смеси дихлорангидрида терефталевой и изофталевой кислот синтезируют межфазной поликонденсацией [1, 2].

Указанные полиарилаты пригодны для получения на их основе термостойких пленок и покрытий с хорошими механическими, диэлектрическими и оптическими свойствами [3]. Использование в качестве кислотного компонента дихлорангидрида 1,1-дихлор-2,2-ди-(*n*-карбоксифенил)этоксилена (I) позволяет значительно расширить ассортимент поликарбонатов, содержащих в макроцепи группу $\text{C}=\text{CCl}_2$. Однако в литературе отсутствуют какие-либо сведения по получению поликарбонатов на основе I межфазной поликонденсацией; эти полимеры представляют несомненный интерес для получения полимерных материалов с повышенной огнестойкостью и теплостойкостью.

В настоящей работе найдены оптимальные условия синтеза поликарбоната I.

лата на основе 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана (диана) и I в двухфазной системе



Синтез осуществляли в водно-органической системе при комнатной температуре в течение 30 мин и интенсивном перемешивании (скорость вращения мешалки 5500 об/мин). По окончании реакции продукт высаждали в ацетон, тщательно отмывали горячей водой от ионов хлора и сушили в вакууме при 343–453 К до постоянного веса.

При определении оптимальных условий синтеза соотношение диана и I брали эквивалентным. Растворители очищали по известным методикам [4]; дихлорангидрид 1,1-дихлор-2,2-ди-(*n*-карбоксифенил)этилена получали хлорированием 1,1-дихлор-2,2-ди-(*n*-карбоксифенил)этилена, синтезированного по методике работы [5]. Перекристаллизованный из гексана продукт имел т. пл. 375 К, содержание хлора 37,80 и 37,83% (вычислено 37,91%). Диан использовали без дополнительной очистки; т. пл. 430 К.

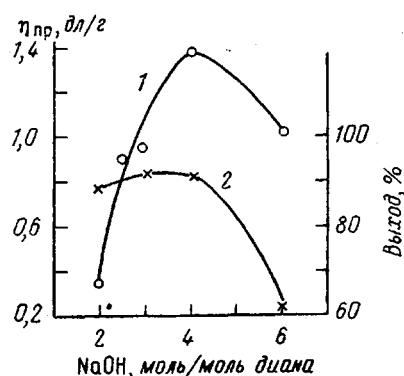
Изучение влияния концентрации реагирующих веществ показало, что приведенная вязкость образующегося в процессе межфазной поликонденсации полиарилата изменяется по кривой с неявно выраженным максимумом. Уже при использовании довольно разбавленных растворов (0,025–0,05 моль/л) образуется полимер с достаточно высокой приведенной вязкостью (0,68–1,12 дл/г). При увеличении концентрации мономеров до 0,4 моль/л вязкость полимера уменьшается до 0,52 дл/г. Выход полимера в зависимости от концентрации мономеров изменяется незначительно (80–96%).

На приведенную вязкость и выход синтезируемого полиарилата большое влияние оказывает скорость перемешивания реакционной массы. Максимальной вязкостью обладает полиарилат, когда скорость вращения мешалки достигает 5500 об/мин. Выход при этом возрастает от 10 до 80%.

При интенсивном перемешивании за 3–5 мин образуется полимер с высокой приведенной вязкостью (1,0 дл/г), но с малым выходом (5–16%). Увеличение времени синтеза с 3 до 30 мин практически не влияет на приведенную вязкость полимера, увеличивая при этом только его выход (82%).

При проведении реакции с использованием различных растворителей было отмечено, что полиарилат с высокой приведенной вязкостью образуется при применении тех органических растворителей, в которых он набухает, а именно в CCl_4 и *n*-ксилоле (таблица). Отмечена тенденция к повышению приведенной вязкости полиарилата с увеличением поверхностного натяжения на границе раздела фаз вода – органический растворитель [6].

Значительное влияние на выход и приведенную вязкость данного полиарилата в условиях межфазной поликонденсации оказывает содержание в реакционной смеси едкого натра. Из рисунка видно, что полиарилат с



Зависимость приведенной вязкости (1) и выхода полиарилата (2) от количества едкого натра

наибольшим выходом и приведенной вязкостью образуется при использовании NaOH в количестве на 2 моля больше, чем требуется для образования фенолята диана. Это, по-видимому, обусловлено большей гидролитической стабильностью I по сравнению с дихлорангидридами тере- и изофталевой кислот [7] и уменьшением возможности гидролиза фенолятной группы. О большей гидролитической стабильности I свидетельствует также то, что даже при трехкратном мольном избытке едкого натра образуется полиарилат с высокой приведенной вязкостью (~1,0 дL/g) и выходом ~60% (рисунок). При эквивалентном соотношении мономеров в исследуемой реакции межфазной поликонденсации образуется полиарилат с макси-

Влияние природы органического растворителя на приведенную вязкость и выход полиарилата

Растворитель	Поверхностное натяжение между растворителем и водой $\sigma \cdot 10^{-3}$, н/м [6]	Выход, %	$\eta_{\text{пр}}$, дL/g
Четыреххлористый углерод	45,0	98	2,50
<i>n</i> -Ксиол	37,7	80	1,40
Дихлорэтан	—	80	0,64
Хлороформ	27,7	80	0,70
Хлористый метилен	28,3	80	0,60
Хлорбензол	37,4	80	0,62
Бензол	35,0	79	0,60

мальной приведенной вязкостью. Избыток диана или I приводит к уменьшению приведенной вязкости, причем при избытке I уменьшение приведенной вязкости несколько больше, чем при избытке диана. Это, вероятно, обусловлено тем, что наличие избытка диана более благоприятно влияет на скорость диффузии компонентов в зону взаимодействия.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно предположить, что взаимодействие диана с I начинается в зоне соприкосновения органической фазы с водной, при этом сразу же на границе раздела фаз образуется высокомолекулярная пленка полиарилата ($\eta_{\text{пр}}=1$ дL/g), которая при интенсивном перемешивании разрушается, а затем растворяется или набухает в органическом растворителе. Далее происходит образование новой высокомолекулярной пленки полиарилата на границе раздела фаз, т. е. происходит увеличение выхода полиарилата.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kielkiewicz J., Porejko S. Angew. Makromolek. Chemie. 1979, B. 78, № 1062, S. 75.
2. Brzozowski Z. K., Kielkiewicz J., Goclawski Z. Angew. Makromolek. Chemie, 1975, B. 44, № 618, S. 1.
3. Brzozowski Z. K., Kaczorowski J., Traczewski C. Prepr. Int. Symp. Macromolec. Helsinki, 1972, v. 4, Sec. 3, 1972, p. 373.
4. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976, с. 437.
5. Соколенко В. И., Дорофеев В. Т. А. с. 595289 (СССР). – Опубл. в Б. И., 1978, № 8, с. 91.
6. Турацкий Л. В., Соколов Л. Б. Высокомолек. соед., 1961, т. 3, № 10, с. 1449.
7. Дорофеев В. Т. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Днепропетровск: ДХТИ им. Ф. Э. Дзержинского, 1980. 16 с.

Научно-исследовательский институт
высокомолекулярных соединений при
Кабардино-Балкарском государственном
университете

Поступила в редакцию
10.XI.1982