

Boxoft Image To PDF Demo. Purchase from
www.Boxoft.com to remove the watermark

В. В. Коршак
С. В. Виноградова

ПОЛИАРИЛАТЫ

С о д е р ж а н и е

Введение

Способы получения полларилатов

Химические свойства полларилатов

Физические свойства полларилатов

Применение полларилатов

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В. В. Коршак
С. В. Виноградова

ПОЛИАРИЛАТЫ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

Москва — 1964

Ответственный редактор

доктор хим. наук, действительный член АН Кав.ССР

С. Р. РАФИКОВ

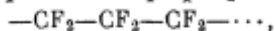
Введение

Гетероцепные сложные полиэфиры представляют собой огромную по числу представителей группу высокомолекулярных соединений. Еще в древности человеку были известны такие природные полиэфиры, как янтарь, даммар, шеллак, акароид, копалы и др. К природным полиэфирам относятся также нуклеиновые кислоты, входящие в состав живых клеток и играющие важную роль в передаче наследственных признаков от одного организма к другому.

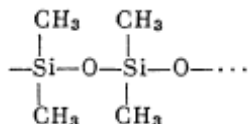
Среди синтетических высокомолекулярных соединений гетероцепные сложные полиэфиры занимают важное место по своей практической и научной значимости. Первые представители синтетических гетероцепных полиэфира были получены более 130 лет назад. С тех пор по настоящее время наблюдается непрерывное развитие этой области полимерной химии, приводящее к созданию полимеров, находящихся широкое применение на практике. Так, армированные пластики на основе полиэфирных смол являются ценным конструктивным материалом, превосходящим по удельной прочности сталь, имеющим низкий удельный вес и высокую коррозионную стойкость. Армированные пластики благодаря своим свойствам находят широкое применение при изготовлении различных частей самолетов, морских судов, автомобилей и т. п. Свыше половины применяемых в настоящее время лакокрасочной промышленностью пленкообразующих веществ принадлежит к классу полиэфира. К классу полиэфира относятся и одно из лучших современных синтетических волокон — лавсан (терилон).

Развитие современной промышленности ставит перед полимерной химией задачу создания новых материалов, обладающих более высокими качественными показателями, чем уже известные. Это крайне необходимо для удовлетворения нужд новой техники, предъявляющей высокие требования к термостойкости, хемостойкости и механической прочности полимеров, их электроизоляционным свойствам и т. д.

Классическими образцами термостойких полимеров, известных в настоящее время, являются фторорганические полимеры, например политетрафторэтилен:



и кремнийорганические полимеры, например полидиметилсилоксан:



Однако, несмотря на свою высокую термостойкость, они не могут быть с успехом использованы в ряде случаев. В последнее время возникла необходимость в получении новых типов термостойких материалов, могущих сохранять высокие прочностные показатели при повышенных температурах под нагрузкой. Такими перспективными материалами являются полимеры, макромолекулы которых построены из ароматических или гетероциклических звеньев. Однако цепи такой структуры являются очень жесткими и поэтому подобные полимеры, в большинстве случаев, не могут быть использованы как исходные материалы для получения пленок, волокна и других изделий, где необходима известная эластичность. Казалось естественным решение этой задачи путем построения макромолекул, содержащих жесткие фениленовые кольца, связанные более гибкими связями, например сложно-эфирной $-\text{COO}-$.

Свойства высокомолекулярных соединений, в том числе и гетероцепных сложных полиэфиров, тесно связаны со строением их полимерной цепи: $(-\text{OCRCOOR}'\text{O}-)_x$, т. е. со строением R и R'. Большинство полиэфиров алифатических дикарбоновых кислот и гликолей, т. е. когда R и R' представляют собой $-(\text{CH}_2)_n$, $-(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2-$, $-(\text{CH}_2)_k\text{CH}(\text{CH}_3)-$ и т. д., имеют температуры размягчения ниже 100°C , а многие алифатические полиэфиры диэтиленгликоля, триэтиленгликоля, пропиленгликоля, β -метиладипиновой кислоты и т. п. гликолей и дикарбоновых кислот, вообще, представляют собой густые вязкие жидкости.

Стремление исследователей получить более термостойкие полиэфиры привело их к использованию для

синтеза полиэфиров ароматических исходных компонентов. Так был осуществлен синтез ряда полиэфиров ароматических дикарбоновых кислот и алифатических гликолей, из которых несомненный практический интерес представил полиэтилентерефталат

$\left(-\text{OC} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{O} - \right)_x$, обладающий ценным комплексом свойств и нашедший в настоящее время

применение в качестве синтетического волокна (лавсан, терилен, дакрон, ланон и др.), электроизоляционных материалов, пластмассы и т. д.

Ароматическое ядро может быть введено в полиэфирную цепь не только за счет дикарбоновой кислоты, но и за счет диолового компонента. Полиарилаты — это гетероцепные сложные полиэфиры двухатомных фенолов. Первые представители полиэфиров этого типа были получены в 1898 г. Эйнхорном, который осуществил взаимодействие фосгена с пирокатехином, резорцином и гидрохиноном, приведшее в случае двух последних двухатомных фенолов к полимерным продуктам $\left(-\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{O}- \right)_x$, так называемым поликарбонатам, т. е. полиарилатам двухатомных фенолов и угольной кислоты. Поликарбонаты свое развитие получили в последнее десятилетие благодаря тому, что среди них были обнаружены полимеры, представляющие практический интерес. К таким поликарбонатам в первую очередь надо отнести поликарбонат 4,4'-диоксифенилпропана (так называемого диана), имеющий следующее строение $\left(-\text{OCO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \right)_x$,

выпускаемый за рубежом под названиями лексан или макролон. Поликарбонат диана имеет т. пл. 220—230°C, обладает хорошими механическими и диэлектрическими свойствами, способен образовывать прочные пленки и другие изделия.

В последнее десятилетие стали появляться данные и о других полиарилатах. Почти одновременно в СССР, Бельгии и США были получены отдельные представители полиарилатов ароматических дикарбоновых кислот, и, начиная с 1956 г., этот тип полимеров успешно разрабатывается в нашей стране в Институте элементоорганических соединений АН СССР. С конца 1959 г. Институт

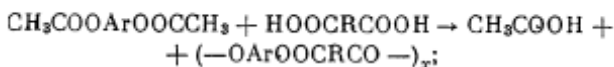
элементоорганических соединений АН СССР и Научно-исследовательский институт пластмасс в содружестве с другими организациями проводят совместные работы в области полиарилатов по внедрению их в народное хозяйство нашей страны.

Полиарилатам ароматических дикарбоновых кислот свойственны такие ценные качества, как высокая температура плавления и теплостойкость, хорошие диэлектрические показатели, превосходящие в этом отношении полиэтилентерефталат и поликарбонаты, хорошая стойкость к действию химических агентов, способность образовывать прочные пленки и т. п., т. е. качества, открывающие этим полимерам возможность широкого использования в качестве пленкообразующих веществ, пластмасс, волокна, электроизоляционных материалов и др., обладающих повышенной теплостойкостью.

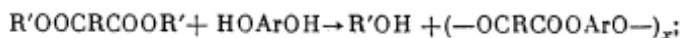
Поскольку поликарбонаты являются таким видом полиарилатов, которые уже известны сравнительно давно, нашли практическое применение и освещены в литературе, мы сочли целесообразным остановиться здесь только на новых видах полиарилатов. Поэтому в данной книге будут рассмотрены полиарилаты на основе ароматических дикарбоновых кислот и двухатомных фенолов, их методы получения и свойства.

Полиарилаты могут быть получены несколькими способами, например:

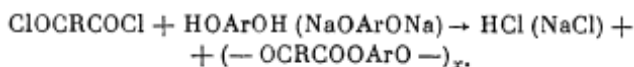
1) взаимодействием диацетатов двухатомных фенолов с дикарбоновыми кислотами:



2) из эфира дикарбоновой кислоты и двухатомного фенола:



3) взаимодействием хлорангирида дикарбоновой кислоты с двухатомным фенолом или фенолятом двухатомного фенола:



При получении полиарилатов первыми двумя способами поликонденсацию, как правило, проводят в расплаве, в присутствии катализатора, например металлического магния, при повышенных температурах, в токе инертного газа, с применением на определенной стадии реакции нагревания реакционной смеси в вакууме. Недостатком этих способов синтеза является то, что они не могут быть с успехом применены для получения полиарилатов, обладающих высокими температурами размягчения. Кроме того, полиарилаты, получаемые этими способами, часто в процессе реакции приобретают окраску.

Для получения высокоплавких полиарилатов целесообразно использовать третий способ, применяя в качестве исходного кислотного агента хлорангидрид дикарбоновой кислоты. В этом случае поликонденсация может быть осуществлена в двух вариантах: как равновесный процесс при повышенной температуре или как межфазная поликонденсация при комнатной температуре.

Поликонденсация хлорангидридов дикарбоновых кислот с двухатомными фенолами при повышенных температурах

Использование для синтеза полиарилатов в качестве исходных кислотных агентов реакционноспособных хлорангидридов дикарбоновых кислот открывает возможность успешного проведения поликонденсации в растворе. Это имеет большое значение для синтеза высокоплавких полиарилатов, поскольку позволяет осуществлять поликонденсацию до высокой степени завершенности реакции без разложения образующегося полимера: ведь для многих полиарилатов из-за их высокой температуры плавления поликонденсацию в расплаве надо было бы проводить при температуре 300—400° С и даже выше.

Изучение кинетики поликонденсации хлорангидридов терефталевой и изофталевой кислот с дианом в растворе динила в интервале температур 150—210°С, хлорангидрида терефталевой кислоты с такими двухатомными фенолами, как резорцин, гидрохинон и *o,o'*-диоксидифенил, а также хлорангидрида себациновой кислоты с дианом при 150°С показало, что данная реакция протекает по бимолекулярному механизму. В табл. 1 приведены данные о константах скоростей взаимодействия хлорангидридов дикарбоновых кислот с двухатомными фенолами. Из этих данных видно, что скорость протекания поликонденсации зависит от строения исходных компонентов. Так, хлорангидрид изофталевой кислоты реагирует с дианом с большей скоростью, чем хлорангидрид терефталевой кислоты. Замена хлорангидрида ароматической дикарбоновой кислоты на хлорангидрид алифатической дикарбоновой кислоты сильно увеличивает скорость протекания реакции. Хлорангидрид себациновой кислоты при температуре 150°С взаимодействует с дианом со скоростью, приблизительно в 60 раз превышающей скорость взаимодействия хлорангидрида изофталевой кислоты и в 115 раз скорость взаимодействия хлорангидрида терефталевой кислоты.

Результаты исследования взаимодействия хлорангидрида изофталевой кислоты с дианом в растворе динила при 220°С представлены на рис. 1. Из рисунка видно, что по мере продолжительности реакции наблюдается непрерывный рост приведенной вязкости ($\eta_{пр}$) раствора полимера, т. е. его молекулярного веса. Тот же факт, что количество

Константы скоростей реакций хлорангидридов дикарбоновых кислот и двухатомных фенолов

Исходные вещества	Температура реакции, °С	Константа скорости, л/моль·сек·10 ⁵
$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH} +$ $+ \text{ClOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COCl}$	150	5,72
	170	10,70
	180	17,99
	200	50,30
	210	92,00
$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH} +$ $+ \text{ClOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COCl}$	150	2,99
	170	6,56
	180	14,30
	190	30,40
	210	79,60
$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH} +$ $+ \text{ClOC}(\text{CH}_2)_8\text{COCl}$	150	344
$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH} + \text{ClOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COCl}$	170	6,90
$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COCl}$	170	7,06
$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH} + \text{ClOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COCl}$	170	11,70

полимера практически мало меняется после 3 час. протекания процесса, а количество низкомолекулярной части к этому времени уже весьма незначительно, несомненно указывает на то, что рост цепи полимера после 3—4 час. протекания реакции осуществляется в основном за счет реагирования друг с другом полимерных молекул.

На примере взаимодействия хлорангидрида терефталевой кислоты с дианом (полиарилат Д-2) было детально исследовано влияние различных факторов на протекание

поликонденсации, а именно: влияние на приведенную вязкость раствора полиарилата в трикрезоле и его выход температуры и продолжительности реакции, природы растворителя, соотношения исходных веществ и т. д.

В табл. 2 приведены данные о влиянии природы растворителя и концентрации раствора исходных веществ на

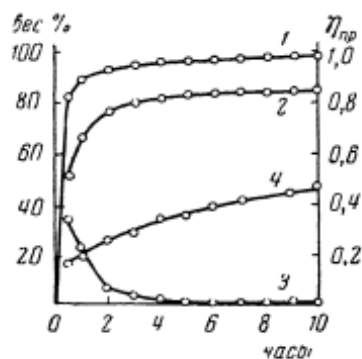


Рис. 1. Кинетика поликонденсации хлорангидрида изофталевой кислоты с дианом при 220°C

1 — изменение количества хлористого водорода, выделяющегося в процессе реакции; 2 — изменение количества полиарилата в реакционной массе; 3 — изменение количества исходных веществ и низкомолекулярного полиарилата в реакционной массе; 4 — изменение приведенной вязкости полиарилата

Исследование влияния на молекулярный вес полиарилата соотношения исходных веществ (рис. 2) показало, что полиарилаты наибольшего молекулярного веса получаются при эквимолекулярном соотношении исходных веществ.

В последнее время было установлено, что синтез полиарилатов (особенно на основе фенолфталейна) с успехом может быть осуществлен и проведением поликонденсации в концентрированных растворах (2—5 моль/л, т. е. 900—2300 г полимера в 1 л растворителя), если в качестве растворителя использовать хлорированные высококипящие соединения, например типа совола (хлорированный дифенил). По сравнению с проведением поли-

выход и приведенную вязкость раствора полиарилата в трикрезоле. Из них видно, что полиарилаты с наибольшей вязкостью получаются при проведении поликонденсации в растворе дитолилметана с концентрацией исходных веществ 0,6 моль/л. Исследование влияния на приведенную вязкость раствора полиарилата Д-2 температуры (220 и 240°C) и продолжительности реакции при проведении поликонденсации в растворе дитолилметана показало, что лучшие результаты получаются при 220°C.

В диниле и тетралине были получены полимеры серого цвета, плохо промываемые, а в дитолилметане — полимеры имели светло-желтую окраску, хорошо промывались.

зависимость приведенной вязкости ($\eta_{пр}$) и выхода полиарилатов из хлорангида терефталевой кислоты и 4,4'-диоксидифенилпропана от природы растворителя и концентрации исходных веществ

Концентрация исходных веществ, моль/л	$\eta_{пр}$ (в трикрезоле), дл/г			Выход, %		
	дитолилметан *	динил *	тетралин **	дитолилметан	динил	тетралин
0,05	0,30	0,25	0,15	44,0	70,0	—
0,1	0,40	0,33	0,20	57,0	70,0	15,2
0,2	0,42	0,35	0,22	67,0	76,5	48,0
0,3	0,40	0,29	0,26	67,0	81,5	70,0
0,4	0,49	0,43	0,30	71,0	76,0	73,0
0,6	0,65	0,43	0,28	76,0	81,0	43,5
0,8	0,60	0,47	0,36	73,5	75,0	46,0
1,0	0,57	0,50	0,30	81,0	77,0	58,0

* Поликонденсация проводилась в токе азота с постепенным подъемом температуры от 100 до 220° С в течение 3 час., а затем при 220° С в течение 10 час.

** Поликонденсация проводилась в токе азота с постепенным подъемом температуры от 100 до 195° С в течение 2,5 час., а затем при 195° С в течение 10 час.

конденсации в растворе дитолилметана, применение в качестве растворителя совола имеет то преимущество, что, во-первых, позволяет уменьшить расход растворителя в процессе синтеза полиарилата и, во-вторых, удешевляет процесс, поскольку совол значительно дешевле дитолилметана.

В случае же синтеза полиарилатов на основе фенолфталеина поликонденсация в соволе имеет еще и другие преимущества по сравнению с поликонденсацией в дитолилметане, а именно: 1) благодаря хорошей растворяющей способности совола полиарилат в процессе поликонденсации находится в растворе (что не имеет места при проведении реакции в дитолилметане), реакционная масса гомогенна и хорошо перемешиваема; 2) поликонденсация может проводиться в растворе довольно высокой концентрации, причем с ростом концентрации реакционного раствора наблюдается увеличение молекулярного веса по-

лучаемого полимера. При проведении поликонденсации в высококонцентрированных растворах совол по существу является пластификатором полимера, что позволяет для некоторых случаев использовать такой полимер, не удаляя из него совол; 3) применение совола в качестве растворителя упрощает выделение полимера из реакционной смеси. Полиарилат после окончания реакции может быть выдавлен из аппарата в виде ленты, раздроблен и освобожден от совола экстракцией растворителем.

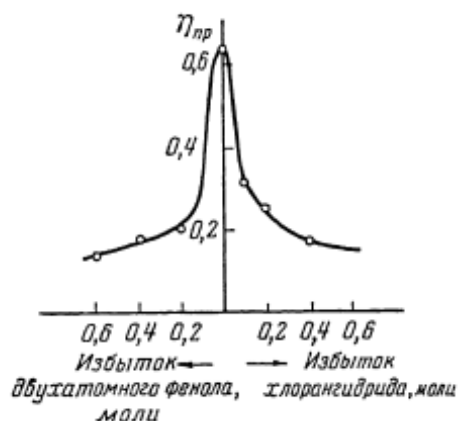
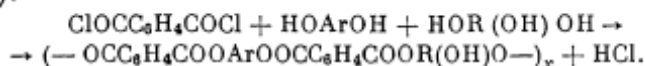


Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости ($\eta_{пр}$) полиарилата (0,5%-ный раствор в трикрезоле) от молярного соотношения исходных веществ

Помимо синтеза линейных, термопластичных полиарилатов, поликонденсацией в высококипящем растворителе могут быть получены и терморезистивные полиарилаты. К таким полиарилатам относятся, например, полиарилаты, содержащие в цепи свободные гидроксильные группы и получаемые поликонденсацией хлорангидридов ароматических дикарбоновых кислот с двухатомными фенолами и многоатомными алифатическими спиртами (глицерином, пентаэритритом, триметилпропаном, триметилэтаном и т. п.):



Сравнительное изучение кинетики поликонденсации в растворе динила хлорангидридов терефталевой и изофталевой кислот с дианом, с триметилпропаном и триметилэтаном показало, что хлорангидриды ароматических дикарбоновых кислот реагируют с алифатическими многоатомными спиртами значительно более энергично, чем с двухатомными фенолами. На рис. 3 представлено изменение степени завершенности реакции от продолжительности процесса поликонденсации хлорангидрида изофта-

левой кислоты с дианом и триметилпропаном при различных температурах.

Сопоставление кривых рис. 3 показывает, что на степень завершенности реакции большое влияние оказывает химическая природа диолового компонента. Так, при 150°C в случае взаимодействия хлорангидрида изофталевой кислоты с триметилпропаном за 9 час. проведения реакции степень ее завершенности составляет 0,74.

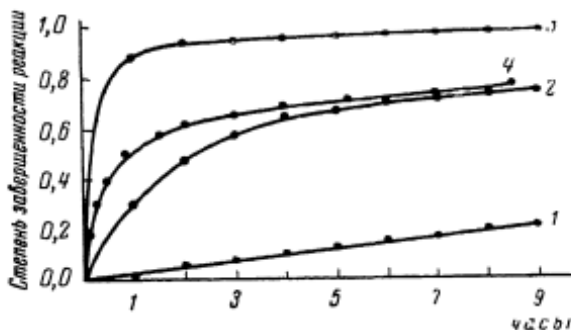


Рис. 3. Изменение степени завершенности реакции от продолжительности поликонденсации хлорангидрида изофталевой кислоты

с дианом: 1 — при 150°C ; 2 — при 210°C ; 3 — при 220°C ;
с триметилпропаном: 4 — при 150°C

в то время как при использовании в качестве диолового компонента диана она равна всего лишь 0,21. В случае поликонденсации хлорангидрида изофталевой кислоты с дианом степень завершенности реакции, равная 0,74, может быть достигнута за 8 час. лишь при проведении поликонденсации при 210°C , т. е. при более высокой температуре. При проведении же поликонденсации хлорангидрида изофталевой кислоты с дианом при 220°C уже за один час протекания реакции степень завершенности составляет 0,89.

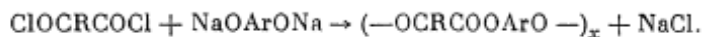
Из приведенных выше данных вытекает, что синтез смешанных полиарилатов, содержащих в цепи свободные гидроксильные группы, целесообразно проводить в две стадии. Первая стадия — поликонденсация двухатомного фенола с хлорангидридом дикарбоновой кислоты, которую следует проводить при повышенных температурах (до 220°C). Вторая стадия (после вступления в реакцию все-

го исходного двухатомного фенола) — поликонденсация образовавшегося полиарилата с алифатическим многоатомным спиртом. Эту стадию процесса необходимо осуществлять при более низких температурах (110—130°С), что позволит достичь достаточно высокой степени завершенности реакции без преждевременного отверждения образующегося продукта.

Межфазная полиэтерификация

Метод синтеза полимеров межфазной поликонденсацией получил свое развитие в полимерной химии лишь в последние годы, несмотря на то, что впервые он был применен еще в 1898 г.

Сущность метода межфазной полиэтерификации заключается в том, что реакция между хлорангидридом дикарбоновой кислоты и двухатомным фенолом, точнее фенолятом двухатомного фенола, происходит при сливании раствора хлорангидрида дикарбоновой кислоты в органическом растворителе с водным щелочным раствором двухатомного фенола:



Реакция проводится при атмосферном давлении, низкой температуре, чаще всего при комнатной, и протекает очень быстро, в течение минут.

Преимущества этого метода синтеза полиарилатов перед методом их получения поликонденсацией в токе инертного газа при повышенных температурах в растворе или в расплаве (иногда в течение многих часов) и с прогреванием на последних этапах реакции в расплаве реакционной смеси в вакууме совершенно очевидны. Положительной стороной поликонденсации на границе раздела фаз является и то, что этим методом можно получать полиарилаты из термически нестойких исходных веществ, а также из веществ, содержащих реакционноспособные группировки (например, двойные связи), могущие в условиях обычной равновесной поликонденсации претерпевать изменения. Кроме того, методом межфазной поликонденсации удается получать полиарилаты значительно более высокого молекулярного веса, чем в случае полиарилатов, получаемых поликонденсацией при повышенных температурах.

К сожалению, метод межфазной полиэтерификации не универсален и не может быть использован для синтеза некоторых марок полиарилатов. Так, им не могут быть получены с высоким молекулярным весом полиарилаты на основе фенолфталеина, а также полиарилаты, содержащие в цепи свободные гидроксильные группы, получаемые совместной поликонденсацией хлорангидридов ароматических дикарбоновых кислот с двухатомными фенолами и многоатомными алифатическими спиртами.

Для успешного протекания межфазной полиэтерификации необходимо, чтобы двухатомный фенол присутствовал в реакционной среде в виде феноксидного иона. Межфазная полиэтерификация осуществляется за счет нуклеофильной атаки фенолята на хлорангидрид дикарбоновой кислоты, и реакция взаимодействия двухатомного фенола с хлорангидридом кислоты при комнатной температуре идет медленно, если двухатомный фенол не присутствует в виде феноксидного иона.

В связи с тем, что взаимодействие хлорангидридов дикарбоновых кислот с двухатомными фенолами происходит при сливании растворов исходных веществ в двух несмешивающихся растворителях, на поликонденсационный процесс большое влияние должна оказывать величина поверхности раздела фаз, обуславливающая величину поверхности соприкосновения реагирующих веществ. Величину поверхности раздела двух несмешивающихся жидкостей можно изменять, применяя эмульгаторы и изменяя интенсивность перемешивания реакционной массы.

На примере изучения межфазной полиэтерификации хлорангидрида изофталевой кислоты с дианом (полиарилат Д-1) было показано, что выход полиарилата существенным образом зависит от интенсивности перемешивания реакционной массы. Так, при увеличении скорости вращения мешалки с 500 до 1500—1700 об/мин выход полимера возрастал с 46 до 93 %.

Большое влияние на молекулярный вес и выход полиарилата оказывает также наличие в реакционной смеси эмульгатора, его природа и количество. Проведение межфазной полиэтерификации хлорангидрида изофталевой кислоты с дианом в присутствии таких эмульгаторов, как стеарат натрия, «мерзозлат» (натриевые соли жирных сульфокислот), «новость» (сульфопроизводные высокомолекулярных жирных спиртов), ОП-20 (моно- и диалкилфенило-

вые простые эфиры полиэтиленгликоля), «некаль» (смесь натриевых солей моно-, ди- и *втор.* трибутилнафталинсульфоокислот) и др., показало, что лучшие результаты получаются при использовании в качестве эмульгаторов мерзолита и некаля. Так, молекулярный вес полиарилата Д-1, полученного при применении некаля, составлял 133 000, а при применении мерзолита — 144 000, в то время как молекулярный вес полиарилата Д-1, полученного в тех же условиях без эмульгатора, составлял 85 000. Следовательно, применение в качестве эмульгирующих средств натриевых солей сульфокислот и жирноароматических сульфокислот способствует получению полиарилата Д-1 большего молекулярного веса. Причем оптимальной концентрацией эмульгатора в случае применения мерзолита является концентрация, равная 1 вес.%, а в случае некаля — 1—2 вес.%.

Изучение влияния таких эмульгаторов, как тритон-Х-100, представляющий собой неионный детергент типа полиэтиленоксида, МР-189 (натриевая соль сульфинированной фракции керосина) и дюпонол МЕ (натриевая соль жирного спирта, в основном лаурилсульфат натрия), на выход и вязкость раствора смешанного полиарилата

Т а б л и ц а 3

Влияние природы эмульгатора на вязкость смешанного полиарилата диана, изофталевой и телефталевой кислот (1 : 0,5 : 0,5 в молях)

Растворитель	Эмульгатор	η_{\log}^*	Выход, %
Трихлорэтилен	МР-189	0,74	92
	Тритон Х-100	0,74	92
	Дюпонол МЕ	1,45	92
Толуол	МР-189	0,92	92
	Тритон Х-100	0,88	92
	Дюпонол МЕ	1,46	95
o-Дихлорбензол	МР-189	0,45	92
	Тритон Х-100	0,64	—
	Дюпонол МЕ	1,00	89

* $\eta_{\log} = \frac{\ln \eta_{\text{отн}}}{c}$ измерена при 0,5%-ной концентрации в смеси сим.м. тетрачлорэтана и фенола (40 : 60 вес. ч.) при 30°C.

на основе хлорангидридов терефталевой и изофталевой кислот с дианом, показало, что лучшим эмульгатором в случае этого полиарилата является дупонол ME (см. табл. 3).

Большое влияние на молекулярный вес образующегося полиарилата, получаемого межфазной поликонденсацией, оказывает концентрация растворов реагирующих веществ. На рис. 4 приведена зависимость изменения

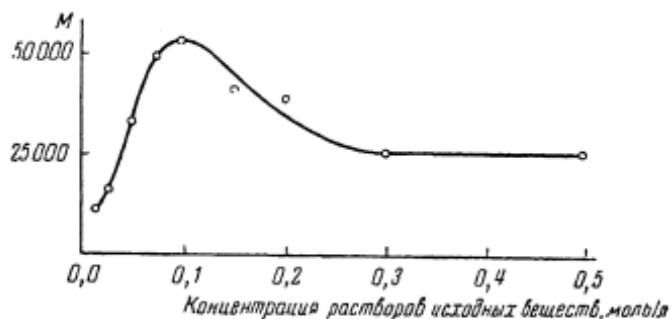


Рис. 4. Изменение молекулярного веса полиарилата Д-1 в зависимости от концентрации реагирующих веществ

молекулярного веса полиарилата Д-1 от концентрации реагирующих веществ. Полиарилат наибольшего молекулярного веса получается при работе с растворами исходных веществ концентрации 0,10 моль/л. Ниже и выше этой концентрации наблюдается уменьшение молекулярного веса полиарилата Д-1. Изменение концентрации растворов исходных веществ не оказывает существенного влияния на величину выхода полиарилата, который колеблется в пределах 80—90 %.

Большое влияние на молекулярный вес образующегося полиарилата оказывает природа применяемой органической фазы. Так, при синтезе полиарилата Д-1 в качестве органического растворителя были использованы самые разнообразные соединения: алифатические углеводороды, ароматические углеводороды, хлорированные алифатические и ароматические углеводороды, серный эфир. Оказалось, что в отсутствие эмульгатора наибольшим молекулярным весом обладали полиарилаты, полученные при применении в качестве растворителя для хлор-

ангидрида изофталевой кислоты ароматических углеводородов, причем наилучшие результаты получались с ксилолами (табл. 4).

Таблица 4

Влияние природы растворителя на выход и молекулярный вес полиарилата Д-1

Растворитель хлорангидрида изофталевой кислоты	Эмульгатор (некаль)*		Без эмульгатора	
	выход полиарилата, %	молекулярный вес	выход полиарилата, %	молекулярный вес
Хлористый метилен	70,0	17 800	—	15 400
Хлороформ	77,0	25 100	Колич.	2 100
Четыреххлористый углерод	83,0	94 600	»	21 100
Дихлорэтан	80,0	52 100	80,0	4 000
Трихлорэтилен	80,0	77 800	—	—
Тетрахлорэтилен	82,0	84 700	—	—
Хлорбензол	80,0	52 100	83,0	6 300
Тетралин	80,0	44 400	86,0	11 600
Этиловый эфир	87,0	37 800	77,0	15 400
o-Ксилол	—	—	80,0	30 100
m-Ксилол	—	—	88,0	39 600
p-Ксилол	80,0	135 000	88,0	84 700
Толуол	—	—	84,0	10 200
Бензол	—	—	91,0	6 300
Петролейный эфир (т. кип. 70—72° С)	—	—	91,0	7 500
n. Гептан	84,0	75 700	Колич.	13 200

* Концентрация некаля в водном слое составляла 1,5 вес. %.

Введение в реакционную смесь эмульгатора позволяет расширить круг растворителей, которые могут быть с успехом использованы в межфазной полиэтерификации. В табл. 4 приведены данные о молекулярном весе и выходе полиарилатов Д-1, полученных межфазной поликонденсацией в присутствии некаля при применении в качестве растворителей хлорангидрида изофталевой кислоты различных соединений.

Сопоставление данных табл. 4 показывает, что применение эмульгатора во всех случаях способствует увеличению молекулярного веса полиарилатов приблизительно

но в 2—3 раза, по сравнению с молекулярными весами полиарилатов, полученных без эмульгатора. Так, полиарилаты высокого молекулярного веса удается получать при применении в качестве растворителя хлорангидрида изофталевой кислоты не только *n*-ксилола, но и таких веществ, как *n*-гептан, четыреххлористый углерод, тетрахлорэтилен, трихлорэтилен.

Молекулярный вес и выход полиарилата зависят от температуры проведения межфазной поликонденсации. На рис. 5 представлена зависимость молекулярного веса полиарилата Д-1 от температуры реакции. С увеличением

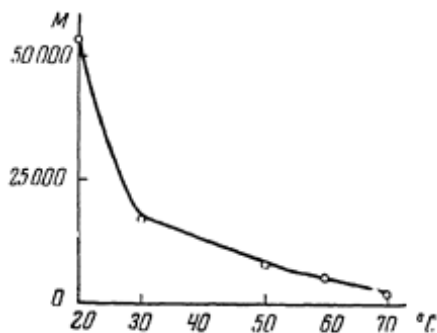


Рис. 5. Изменение молекулярного веса полиарилата Д-1 в зависимости от температуры реакции

температуры проведения межфазной поликонденсации с 20 до 70°C молекулярный вес полиарилата Д-1 уменьшается с 53 800 до 4000. Выход полиарилата с ростом температуры также несколько уменьшается и составляет при 70°C — 75%, в то время как при 20°C он был равен 88%.

При протекании межфазной полиэстерификации в связи с тем, что одна из фаз водная, возможны следующие типы конкурирующих реакций:

- $$\text{ClOCC}_6\text{H}_4\text{COCl} + \text{NaOC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{ONa} \rightarrow$$

$$\rightarrow \text{NaCl} + \text{Cl} \left[-\text{OCC}_6\text{H}_4\text{COOC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}- \right]_x \text{Na};$$
- $$\text{ClOCC}_6\text{H}_4\text{COCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOCC}_6\text{H}_4\text{COOH} + \text{HCl}$$

$$\searrow$$

$$\text{ClOCC}_6\text{H}_4\text{COOH} + \text{HCl};$$
- $$\text{NaOC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{ONa} + \text{HCl} (\text{HOOC} - \dots) \rightarrow$$

$$\rightarrow \text{HOC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH} + \text{NaCl} (\text{NaOOC} - \dots)$$

$$\searrow$$

$$\text{NaOC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH} + \text{NaCl};$$
- $$\text{Cl} \left[-\text{OCC}_6\text{H}_4\text{COOC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}- \right]_x \text{Na} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$$

$$\rightarrow \text{HO} \left[-\text{OCC}_6\text{H}_4\text{COOC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}- \right]_x \text{Na} + \text{HCl};$$
- $$\text{Cl} \left[-\text{OCC}_6\text{H}_4\text{COOC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}- \right]_x \text{Na} + \text{HCl} (\text{HOOC} - \dots) \rightarrow$$

$$\rightarrow \text{Cl} \left[-\text{OCC}_6\text{H}_4\text{COOC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}- \right]_x \text{H} + \text{NaCl} (\text{NaOOC} - \dots).$$

Первая реакция приводит к желаемому для нас результату — синтезу полимера. Остальные реакции (2—5), наоборот, препятствуют его образованию, превращая исходные вещества или растущие цепи в нереакционноспособные, т. е. вызывают обрыв цепи. То обстоятельство, что многие полиарилаты ароматических дикарбоновых кислот, в частности полиарилаты Д-1 и Д-2, получаются с хорошими выходами, говорит, несомненно, о преобладании первого типа реакции, которая, очевидно, протекает со значительно большей скоростью, чем реакции 2—5.

Уменьшение молекулярного веса полиарилата и его выхода с ростом температуры, по-видимому, связано с возрастающей ролью в процессе поликонденсации побочных реакций, скорость которых возрастает при повышенных температурах. В результате уничтожения реакционноспособных групп исходных веществ, с одной стороны, уменьшается выход полиарилата, с другой стороны, нарушается соотношение исходных веществ, что приводит в конечном итоге к обрыву полимерной цепи, т. е. к уменьшению молекулярного веса полиэфира. Кроме того, эти реакции могут затрагивать и функциональные группы растущей цепи и тем самым также обрывать цепь.

На многочисленных примерах классической равновесной высокотемпературной поликонденсации было показано, что соотношение исходных веществ оказывает большое влияние на величину молекулярного веса полимера. На рис. 6 представлено, как изменяется молекулярный вес полиарилата, полученного межфазной поликонденсацией хлорангидрида изофталевой кислоты и диана, в зависимости от соотношения исходных веществ. Едкий натр во всех опытах был взят в количестве, эквивалентном диану.

Как видно из рис. 6, наибольшим молекулярным весом обладает полиарилат, полученный при эквимолекулярном соотношении исходных веществ. Увеличение содержания в реакционной смеси как хлорангидрида изофталевой кислоты (слева от максимума), так и двухатомного фенола (справа от максимума) вызывает уменьшение молекулярного веса полиарилата, причем большее — в случае избытка диана. Избыток в реакционной смеси хлорангидрида изофталевой кислоты в 80% вызывает уменьшение молекулярного веса полиарилата всего лишь менее чем вдвое (с 53 800 для эквимолекулярного соотношения

исходных веществ до 26 400 для 80 %-ного избытка хлорангидрида изофталевой кислоты).

Если сопоставить этот случай изменения молекулярного веса полиарилата с получением полиэфира поликонденсацией в расплаве этиленгликоля с адипиновой кислотой, можно отметить следующее. Как в том, так и в другом случае с увеличением избытка в реакционной среде кислотного агента молекулярный вес полимера падает.

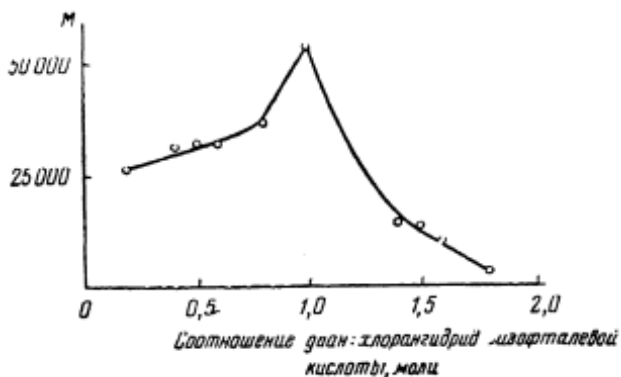


Рис. 6. Изменение молекулярного веса полиарилата Д-1 в зависимости от соотношения исходных веществ

Однако при поликонденсации этиленгликоля с адипиновой кислотой избыток в реакционной смеси адипиновой кислоты в 80 мол. % вызывает уменьшение молекулярного веса полиэфира приблизительно в 6 раз. Следовательно, как и при поликонденсации в расплаве, при межфазной полиэстерификации соотношение исходных веществ оказывает большое влияние на молекулярный вес получаемого полимера, однако механизм действия избыточного компонента в этом случае, по-видимому, будет иной.

Как уже было отмечено выше, из-за наличия в межфазной поликонденсации водной фазы в процессе реакции возможно протекание нескольких типов конкурирующих реакций. Одни из них приводят к синтезу полиарилата, другие — к обрыву реакционной цепи. При наличии в реакционной смеси избытка хлорангидрида изофталевой кислоты возможны следующие реакции, препятствующие росту полиэфирной цепи:

1. $\text{ClOCC}_6\text{H}_4\text{COCl} + \text{H}_2\text{O} (\text{NaOH}) \rightarrow \text{HOCC}_6\text{H}_4\text{COOH} + \text{HCl} (\text{NaCl});$
2. $\text{Cl} [\text{OCC}_6\text{H}_4\text{COOC}_6\text{H}_4\text{C} (\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}]_x \text{Na} + \text{H}_2\text{O} (\text{NaOH}) \rightarrow$
 $\rightarrow \text{HO} [\text{OCC}_6\text{H}_4\text{COOC}_6\text{H}_4\text{C} (\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}] \text{Na} + \text{HCl} (\text{NaCl});$
3. $\text{NaOC}_6\text{H}_4\text{C} (\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{ONa} + \text{HCl} (\text{HOOCR} - \dots) \rightarrow$
 $\rightarrow \text{HOC}_6\text{H}_4\text{C} (\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH} + \text{NaCl} (\text{NaOOCR} - \dots);$
4. $\text{Cl} [\text{OCC}_6\text{H}_4\text{COOC}_6\text{H}_4\text{C} (\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}]_x \text{Na} + \text{HCl} (\text{HOOCR} - \dots) \rightarrow$
 $\rightarrow \text{Cl} [\text{OCC}_6\text{H}_4\text{COOC}_6\text{H}_4\text{C} (\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}]_x \text{H} + \text{NaCl} (\text{NaOOCR} - \dots);$
5. $\text{Cl} [\text{OCC}_6\text{H}_4\text{COOC}_6\text{H}_4\text{C} (\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}]_x \text{Na} + \text{ClOCC}_6\text{H}_4\text{COCl} \rightarrow$
 $\rightarrow \text{Cl} [\text{OCC}_6\text{H}_4\text{COOC}_6\text{H}_4\text{C} (\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}]_x \text{OCC}_6\text{H}_4\text{COCl} + \text{NaCl}.$

То обстоятельство, что во всех опытах, проводимых при избытке в реакционной смеси хлорангидрида изофталевой кислоты, полиарилаты получались с хорошими выходами, несомненно указывает на то, что значительные количества исходных веществ не могли претерпевать реакции 1 и 3, однако какое-то количество хлорангидрида изофталевой кислоты все-таки гидролизовалось. Тот факт, что полиарилатам, полученным при избытке хлорангидрида изофталевой кислоты, были свойственны большие молекулярные веса (см. рис. 6), чем полиарилатам, полученным при избытке диана, как раз и может быть объяснен частичной гидролизуемостью хлорангидрида изофталевой кислоты, которая компенсируется наличием избытка хлорангидрида, фактически уменьшая этот избыток.

При проведении поликонденсации в расплаве избыточный компонент играет двойную роль. С одной стороны, при определенных условиях на определенном этапе реакции он может вызвать обрыв реакционной цепи, приводя к тому, что большинство образовавшихся полимерных молекул будет иметь на концах цепи одинаковые функциональные группы. С другой стороны, избыточный компонент будет вызывать деструкцию полимерных цепей (в первую очередь наиболее длинных), протекающую по механизму реакций ацидолиза или алкоголиза, что также будет способствовать уменьшению молекулярного веса полимера.

В межфазной полиэтерификации деструктивные реакции не могут иметь место из-за низкой температуры проведения процесса. Поэтому уменьшение молекулярного веса полиарилата, синтезируемого межфазной поликонденсацией, может происходить только за счет обрыва поли-

мерной цепи. Этим и объясняется то, что избыток кислотного компонента при межфазной полиэтерификации значительно менее эффективен (с точки зрения уменьшения молекулярного веса полиарилата), чем в случае проведения полиэтерификации в расплаве или в растворе при повышенных температурах.

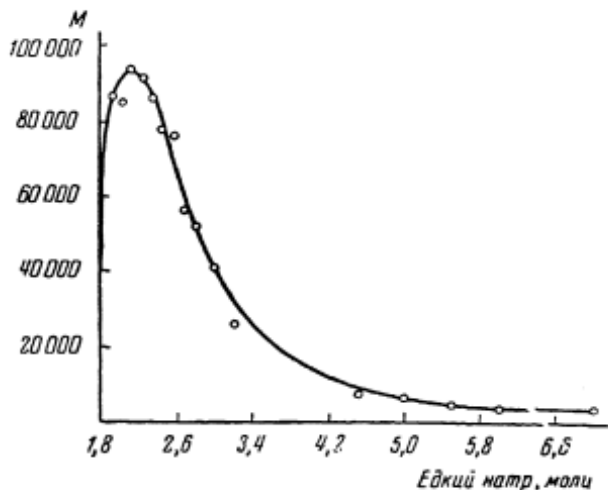


Рис. 7. Изменение молекулярного веса полиарилата Д-1 в зависимости от содержания в реакционной смеси едкого натра

Выше было отмечено, что для успешного протекания межфазной полиэтерификации двухатомный фенол должен присутствовать в реакционной среде в виде фенолята. Поэтому на межфазную полиэтерификацию должно оказывать влияние количество в водной фазе едкого натра. Едкий натр в межфазной полиэтерификации необходим, во-первых, для образования фенолята и, во-вторых, для связывания хлористого водорода, выделяющегося в результате побочных реакций.

На рис. 7 представлено изменение молекулярного веса полиарилата Д-1 в зависимости от содержания в реакционной смеси едкого натра. Из рисунка видно, что полиарилаты наибольшего молекулярного веса получаются тогда, когда в реакцию взят избыток едкого натра

(0,2—0,3 моля) по сравнению с тем количеством, которое необходимо для полного превращения двухатомного фенола в соответствующий фенолят. С увеличением же содержания в реакционной смеси едкого натра возрастает гидролиз как исходного хлорангидрида изофталевой кислоты, так и концевых хлорангидридных групп реакционной цепи. Это приводит, с одной стороны, к уменьшению выхода полимера, с другой стороны, к значительному уменьшению его молекулярного веса, связанному с обрывом растущей полимерной цепи.

На успешное протекание межфазной полиэтерификации оказывает влияние и природа акцептора хлористого водорода, вводимого в реакцию. Наилучшие результаты были получены при использовании в качестве акцептора кислоты едкого натра. С гидроокисью калия получались худшие результаты. Применение же в качестве акцептора пиридина очень сильно уменьшало выход полимера.

Таким образом, наличие в реакционной смеси акцептора кислоты является еще недостаточным условием для успешного протекания межфазной полиэтерификации. Необходимым условием получения высокомолекулярного полиарилата является наличие в системе феноксидного иона.

На успешное протекание межфазной полиэтерификации большое влияние оказывает также и строение исходных веществ. Выше уже было отмечено, что в межфазной полиэтерификации в качестве исходных компонентов не могут быть использованы многоатомные алифатические спирты. Межфазной поликонденсацией не могут быть получены с высоким молекулярным весом полиарилаты на основе фенолфталеина вследствие его изомеризации в щелочной среде. Было также показано, что двухатомные фенолы, содержащие в молекуле отрицательные заместители, такие, например, как сульфо- или карбонильные группы, не столь легко вступают в межфазную поликонденсацию, как незамещенные двухатомные фенолы или двухатомные фенолы с положительными заместителями в молекуле.

Электроноакцепторные группы, увеличивающие кислотность фенола, уменьшают реакционную способность феноксидного иона, который, согласно ряду авторов, является реакционноспособным местом в межфазной по-

лизотерификации. Более низкие молекулярные веса полиарилатов на основе 4,4'-диоксибензофенона, 4,4'-диоксидифенилсульфона, 2,4-диоксибензальдегида (табл. 5) и могут быть как раз объяснены результатом действия отрицательного замещения двухатомного фенола.

Т а б л и ц а 5

Влияние строения двухатомного фенола на вязкость полиарилата

Исходные компоненты		η_{log}
двухатомный фенол	хлорангидрид кислоты	
4,4'-Диоксибензофенон	себациновой	0,01
4,4'-Диоксибензофенон	изофталевой : терефталевой (50 : 50)	0,38
4,4'-Диоксидифенилпропан	то же	1,38
4,4'-Диоксидифенилсульфон	изофталевой	0,41
4,4'-Диоксидифенилпропан	»	1,86
4,4'-Диоксидифенилсульфон	изофталевой : терефталевой (50 : 50)	0,54
2,4-Диоксибензальдегид	то же	0,20
Резорцин	»	1,01

* η_{log} измерена при 0,5%-ной концентрации в смеси тетрачлорэтана и фенола (40 : 60 вес. ч.) при 30° С.

Межфазная полиэтерификация небезразлична к присутствию в реакционной среде монофункциональных веществ той же химической природы, что и исходные компоненты. На рис. 8 и 9 приведены зависимости изменения молекулярного веса полиарилата Д-1 от количества добавки к реакционной среде хлористого бензоила или фенола. Из рисунков видно, что проведение межфазной полиэтерификации в присутствии добавок монофункциональных веществ вызывает уменьшение молекулярного веса образующегося полиарилата. Причем наиболее эффективными являются небольшие количества хлористого бензоила или фенола.

Такое влияние добавок монофункциональных веществ связано с тем, что они, реагируя с исходным веществом или растущей полимерной цепью, закрывают реакцион-

неспособные концевые группы исходного вещества или образующегося полиарилата, в результате чего последние теряют способность к дальнейшим реакциям.

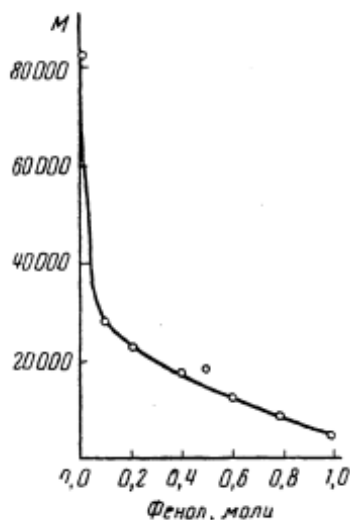


Рис. 8. Изменение молекулярного веса полиарилата Д-1 в зависимости от содержания в реакционной смеси фенола

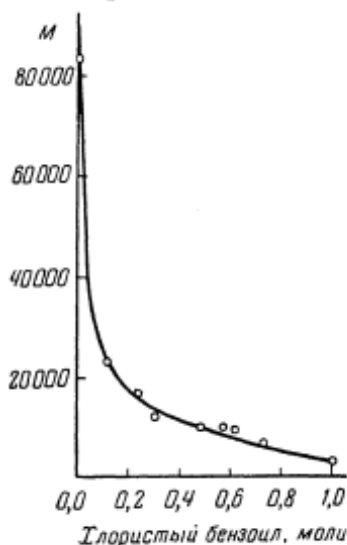


Рис. 9. Изменение молекулярного веса полиарилата Д-1 в зависимости от содержания в реакционной смеси хлористого бензоила

Эти реакции могут быть описаны следующими уравнениями:

- $$\text{NaOC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{ONa} + \text{C}_6\text{H}_5\text{COCl} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOC}_6\text{H}_5 + \text{NaCl};$$
- $$\dots - \text{OCC}_6\text{H}_4\text{COOC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{ONa} + \text{C}_6\text{H}_5\text{COCl} \rightarrow \dots - \text{OCC}_6\text{H}_4\text{COOC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCC}_6\text{H}_5^- + \text{NaCl};$$
- $$\text{ClOCC}_6\text{H}_4\text{COCl} + \text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_6\text{H}_4\text{COOC}_6\text{H}_5 + \text{NaCl};$$
- $$\dots - \text{OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCC}_6\text{H}_4\text{COCl} + \text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} \rightarrow \dots - \text{OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCC}_6\text{H}_4\text{COOC}_6\text{H}_5 + \text{NaCl}.$$

Таким образом, в межфазной полиэтерификации, так же как и в равновесной, высокотемпературной, полиэтерификации, чистота исходных веществ играет большую роль.

В качестве катализаторов межфазной полиэтерификации предложен ряд соединений, например, четырех-

Синтез полиарилата Д-1 с использованием концентрированных растворов исходных веществ

Катализатор ($C_6H_5CH_2$) (C_2H_5)₃NCl (взят 1% от веса хлорангидрида изофталевой кислоты)

Концентрация растворов исходных веществ, вес. %		Эмульгатор в водной фазе (1 вес.%)	Условия внесения катализатора	Выход, %	Молекулярный вес
хлорангидрид изофталевой кислоты	диан				
20,0	27,0	Мерзолят	Внесен в водную фазу сразу	98	21 100
10,0	10,0	»	Внесен в виде порошка через 5 мин. после приливания хлорангидрида	94,0	32 000
15,0	15,0	Катамин А *	Внесен в водную фазу сразу	86,0	50 000
15,0	15,0	Акамон Д **	То же	—	33 800
15,0	15,0	Акамон Д ***	—	82,0	39 600

* Катамин А — хлористый п-алкилбензилтриэтиламмоний.

** Акамон Д — смесь четвертичных солей дивтиламинометилдецилового и дивтиламинометилдodeцилового эфиров.

*** Внесен в органическую фазу — хлористый метилен.

Т а б л и ц а 7

Прочность на разрыв неориентированных пленок полиарилата Д-1 (пленки получены из расплава)*

№ п.п.	Молекулярный вес	Прочность на разрыв, кг/см ²	№ п.п.	Молекулярный вес	Прочность на разрыв, кг/см ²
1	4 000	Пленка хрупкая	6	21 100	500—580
2	7 500	»	7	25 100	500—580
3	8 800	»	8	28 200	500—580
4	10 200	»	9	61 000	680
5	17 100	500—580			

* Относительное удлинение пленок при разрыве образцов № 5—9 составляло 6—12%.

замещенные аммониевые основания, сульфониевые соединения, третичные соли и основания аммония.

Приведенные выше данные по закономерностям межфазной полиэтерификации показывают, что в зависимости от условий проведения поликонденсационного процесса можно получать полиарилаты различного молекулярного веса, т. е., изменяя условия проведения реакции, можно регулировать молекулярный вес полиарилатов. Конечно, для получения различных марок полиарилатов оптимальные условия должны быть подобраны для каждого случая отдельно. Так, например, полиарилат Д-1 с мол. весом выше 100 000 может быть получен проведением межфазной полиэтерификации в следующих условиях.

К 0,1 М водному щелочному раствору диана, содержащему в качестве катализатора хлористый триэтилбензил-аммоний (1% от веса хлорангидрида) и в качестве эмульгатора мерзолит (1% от веса водной фазы), при интенсивном перемешивании в течение 10—15 мин. прибавляют 0,125 М раствор хлорангидрида изофталевой кислоты в *n*-ксилоле, и реакционную смесь перемешивают в течение 20—30 мин. Соотношение исходных веществ, взятых в реакцию: диан : хлорангидрид изофталевой кислоты : едкий натр — 1 : 1 : 2,2 моля. Выход полимера порядка 80%, мол. вес 150 000 — 160 000.

Полиарилат Д-1 с мол. весом порядка 20 000—50 000 (см. табл. 6) может быть получен и проведением межфазной поликонденсации в концентрированных растворах. Из таких полиарилатов уже могут быть получены прочные пленки. Так, из табл. 7, где приведены данные о влиянии молекулярного веса полиарилата Д-1 на его пленкообразующие свойства, видно, что из полиарилата Д-1 мол. веса ~ 17 000 и выше получают прочные пленки.

Химические свойства полиарилатов, как и других высокомолекулярных соединений, определяются их химическим строением. Наличие в полимерной цепи полиарилата сложноэфирных связей обуславливает их способность взаимодействовать с гидроксилсодержащими соединениями, кислотами и т. п. Однако вступают в эти реакции полиарилаты значительно труднее, чем другие типы гетероцепных сложных полиэфиров.

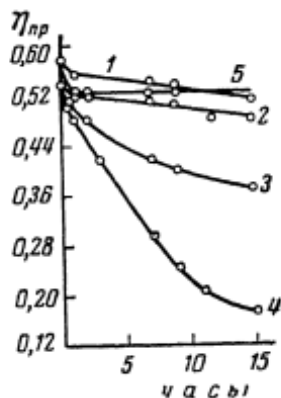


Рис. 10. Деструкция полиарилата Д-1, полученного равновесной поликонденсацией, в растворе *m*-крезола при температурах:

в атмосфере азота: 1 — 105° С; 2 — 140° С; 3 — 164° С; 4 — 183° С; на воздухе: 5 — 105° С

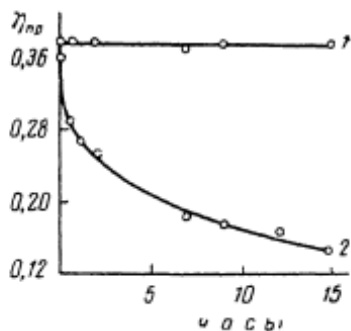


Рис. 11. Деструкция полиарилата Д-2, полученного равновесной поликонденсацией, в *m*-крезоле в атмосфере азота при температурах:

1 — 105° С; 2 — 183° С

На рис. 10—12 дана зависимость приведенной вязкости растворов полиарилатов в *m*-крезоле в процессе нагревания 0,5%-ного раствора полимера в крезоле от температуры. Из рис. 10 и 12 видно, что вязкости растворов полиарилатов Д-1, полученных как межфазной поликонденсацией, так и поликонденсацией в растворе при повы-

шенной температуре, уменьшаются по мере продолжительности нагревания и с ростом температуры. Однако полиарилат, полученный межфазной поликонденсацией, в большей степени подвержен деструкции, чем полиарилат, синтезированный равновесной поликонденсацией. Так, если

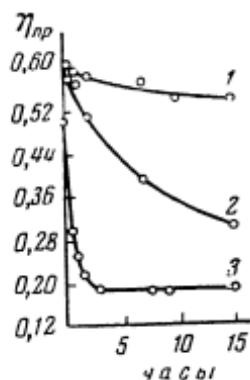


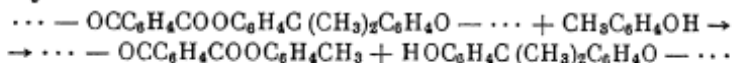
Рис. 12. Деструкция полиарилата Д-1, полученного межфазной поликонденсацией, в *m*-крезоле в атмосфере азота при температурах:

1 — 85° С; 2 — 105° С;
3 — 183° С

у полиарилата, полученного равновесной поликонденсацией при 15-часовом нагревании в *m*-крезоле при 105° С, изменялась приведенная вязкость в крезоле с 0,56 до 0,48, то у полиарилата, синтезированного межфазной поликонденсацией, она уменьшалась приблизительно в два раза (с 0,64 до 0,30). Это поведение можно объяснить различной полидисперсностью полиарилатов, получаемых равновесной и межфазной поликонденсацией. Полиарилатам, синтезированным межфазной поликонденсацией (см. стр. 63), свойственно более широкое распределение по молекулярным весам, и в них содержится часть молекул, обладающих более высоким молекулярным весом, в первую очередь подверженных деструкции.

Стойкость полиарилата к действию крезола зависит также и от химического строения полиарилата. Сопоставление рис. 10 и 11 показывает, что полиарилат Д-2 обладает большей устойчивостью к *m*-крезолу, чем полиарилат Д-1. Так, при температуре 105° С полиарилат Д-2 вообще не деструктируется *m*-крезолом; при 183° С при 15-часовом нагревании приведенная вязкость раствора полиарилата Д-2 в *m*-крезоле уменьшается приблизительно в 2,5 раза (с 0,36 до 0,14), а полиарилата Д-1 — в 3 раза (с 0,56 до 0,18).

Приведенные выше данные показывают, что полиарилаты при повышенных температурах под действием большого избытка *m*-крезола (0,5%-ные растворы) претерпевают деструкцию, которая, очевидно, протекает по механизму алкоголиза:



Результаты деструкции полиарилатов Д-1 и Д-2 в растворе дитоллилметана при повышенной температуре (от 100 до 220° С — 3 часа и при 220° С — 6 час.) под действием диана, изофталевой кислоты и хлорангидрида изофталевой кислоты представлены на рис. 13 и 14.

Из этих рисунков видно, что полиарилаты устойчивы к действию хлорангидрида дикарбоновой кислоты; диан

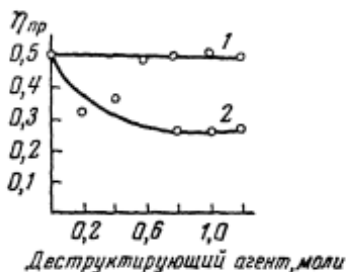
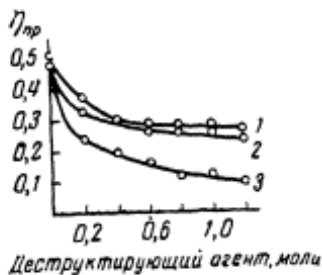


Рис. 13. Деструкция полиарилатов дианом

1 — полиарилат Д-2, полученный равновесной поликонденсацией; 2 — полиарилат Д-1, полученный равновесной поликонденсацией; 3 — полиарилат Д-1, полученный межфазной поликонденсацией

Рис. 14. Деструкция полиарилата Д-1

1 — хлорангидридом изофталевой кислоты; 2 — изофталевой кислотой

и изофталевая кислота вызывают их деструкцию. Однако если у полиэтилентерефталата под действием этиленгликоля, взятого в количестве 100 мол. %, молекулярный вес уменьшается более чем в три раза (с $\sim 17\ 000$ до ~ 5000), то у полиарилата Д-2 в более жестких условиях проведения деструктивного процесса (более высокая температура реакции и большая концентрация раствора) он уменьшается менее чем в два раза (с $\sim 31\ 000$ до $\sim 18\ 000$).

В табл. 8 приведены данные о деструкции полиарилата строения $[-OCC_6H_4OC_6H_4COOC_6H_4C(CH_3)_2C_6H_4O-]_x$ кипящим этиловым спиртом. Для сравнения в этой же таблице приведены данные по деструкции этиловым спиртом поликарбоната диана.

Из табл. 8 видно, что полиарилат значительно более устойчив к действию кипящего этилового спирта, чем поликарбонат. Так, после 66-часового воздействия приведенная вязкость поликарбоната уменьшается более чем

Деструкция полиарилата кипящим этиловым спиртом

Продолжительность воздействия, часы	Приведенная вязкость, дл/г	
	полиарилат	поликарбонат диана
0	0,82	1,0
3	0,72	0,75
66	0,66	0,45

в два раза, в то время как у полиарилата она изменяется менее чем на 20 %.

Влияние на приведенную вязкость полиарилатов Д-1 и Д-2 различных органических растворителей приведено в табл. 9 (полиарилаты подвергались трехчасовому

Т а б л и ц а 9

Стойкость полиарилатов Д-1 и Д-2* к действию различных органических растворителей

Растворитель	Полиарилат Д-1		Полиарилат Д-2	
	после обработки растворителем **	нерастворимая часть	после обработки растворителем **	нерастворимая часть
	$\eta_{\text{пр}}$ (в трикрезоле), дл/г			
Этиловый спирт	0,51	0,52	0,52	0,50
Метилэтилкетон	0,60	0,55	0,56	0,53
Диоксан	0,56	0,59	0,59	0,62
Тетрагидрофуран	0,54	0,56	0,48	0,50
Бензол	0,60	0,60	0,52	0,53
Диметилформаид	0,57	0,52	0,56	0,55
Хлороформ	0,52	0,50	0,55	0,58
Тетрахлорэтилен	0,54	0,55	0,52	—
Тетрахлорэтан	0,50	—	0,48	—
Хлорбензол	0,55	0,68	0,53	0,54

* Исходный полиарилат Д-1 имел $\eta_{\text{пр}}$ в трикрезоле 0,54, дл/г ; исходный полиарилат Д-2 — 0,50 дл/г .

** Приведенная вязкость раствора полиарилата, полностью осажденного петролейным эфиром после обработки растворителем.

действию растворителя при температуре его кипения, если эта температура не превышала 100° С, или нагревались 3 часа при 100° С). Из таблицы видно, что молекулярный вес полиарилатов Д-1 и Д-2 при обработке их растворителями, приведенными в таблице, практически не изменяется.

Стойкость полиарилатов в виде литевых образцов (полиарилат Д-1) и пленки (полиарилат Д-3) к действию различных химических агентов приведена в табл. 10 и 11.

Т а б л и ц а 10

Стойкость литевых образцов полиарилата Д-1

Химический агент и его концентрация	Наменение в весе (%) через			
	24 часа	48 час.	96 час.	10 суток
Бензин Б-70	-0,11	—	—	—
Бензин «галоша»	0,33	—	—	—
Керосин (Т-Р)	-0,13	—	—	—
Трансформаторное масло	0,12	—	—	—
Кремнийорганическая жидкость № 5	0,04	—	—	—
NaOH, 40%	0,28	0,82	2,65	3,29
NaOH, 1N	-0,13	-0,15	-0,29	-0,02
NH ₄ OH, 27%	-0,38	-5,34	-12,30	-23,72
NH ₄ OH, 4%	-0,40	-0,24	-0,49	-3,91
H ₂ SO ₄ , конц.	О б р а з е ц р а з р у ш а е т с я			
H ₂ SO ₄ , 1 N	-0,24	-0,27	-0,35	-2,67
HNO ₃ , конц.	-0,70	-1,04	-1,16	-2,58
HNO ₃ , 10%	-0,27	-0,30	-0,42	-2,92
HCl, конц.	-0,16	-0,16	-0,45	-2,92
HCl, 10%	-0,30	-0,18	-0,38	-3,06
CH ₃ COOH, ледяная	-2,46	-2,55	-2,68	—
HCOOH, 85%	0,45	0,60	0,87	0,95
HCOOH, 10%	0,28	0,34	0,58	1,66
H ₂ O ₂ , 30%	0,22	0,28	0,38	2,44
H ₂ O, кипящая	0,0	0,0	0,0	0,0

Примечания. 1. Приведенная вязкость полиарилата Д-1 в трикрезоле 0,38 дЛ/г. 2. Цифры в таблице — среднее значение двух определений.

Стойкость пленки полиарилата Д-3

Химический агент и его концентрация	Изменение в весе (%) через		
	24 часа	10 суток	30 суток
Петролейный эфир	1,70	5,70	6,60
Бензин «галоша»	1,20	1,75	1,75
Керосин (Т-Р)	1,10	1,55	1,70
Кремнийорганическая жидкость № 5	1,55	4,15	—
Трансформаторное масло	1,55	4,85	4,60
NaOH, 40%	3,0	Образец разрушается	
NaOH, 20%	-0,35	-17,0	-44,0
NaOH, 10%	-1,10	-6,4	-34,0
NaOH, 2,5%	-2,15	-5,1	-8,9
NaOH, 1,0%	-0,75	-5,6	-11,5
NH ₄ OH, 27%	Образец разрушается		
H ₂ SO ₄ , 10%	-0,57	-0,56	-4,30
H ₂ SO ₄ , 5%	-0,32	-3,56	-3,45
H ₂ SO ₄ , 2,5%	-0,80	-1,36	-1,45
H ₂ SO ₄ , 1,0%	0,0	0,0	0,0
HNO ₃ , конц.	—	1,55	1,55
HNO ₃ , 10%	-0,54	-0,80	-0,70
HCl, конц.	1,80	0,60	1,25
CH ₃ COOH, ледяная	-0,65	-7,0	-7,0
CH ₃ COOH, 10%	-0,35	-0,72	-6,55
HCOOH, 85%	-0,55	-9,40	-8,45
HCOOH, 10%	-0,43	-1,25	-2,00
K ₂ Cr ₂ O ₇ , 10%	-0,85	-1,98	-11,6

Примечания. 1. Полиарилат Д-3 — смешанный полиарилат изофталевой и терефталевой кислот с дианом состава: изофталевая кислота : терефталевая кислота : диан = 0,5 : 0,5 : 1 (в молях). 2. Приведенная вязкость полиарилата Д-3 в трикрезоле 0,73 дЛ/г. 3. Цифры в таблице — среднее значение из двух определений.

Из результатов испытаний химической стойкости полиарилатов можно заключить, что литьевые образцы и пленки обладают хорошей стойкостью к длительному воздействию минеральных и органических кислот различной концентрации (за исключением концентрированной серной кислоты), окислителей и разбавленных щелочей.

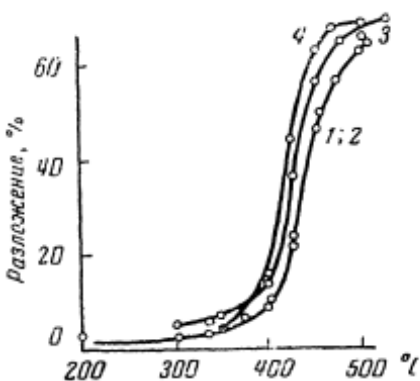


Рис. 15. Зависимость глубины разложения полиарилатов Д-1 и Д-2 от температуры нагрева в течение 1 часа

Полиарилат Д-1 получен: 1 — равновесной поликонденсацией, 4 — межфазной поликонденсацией. Полиарилат Д-2 получен: 2 — равновесной поликонденсацией, 3 — межфазной поликонденсацией

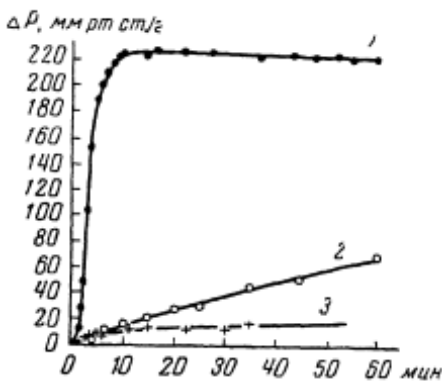


Рис. 16. Скорость термической деструкции некоторых полимеров на основе диана при 400°C, определенная по давлению выделяющихся газов (ΔP)

1 — эпоксидная смола (ЭД-6), отвержденная 30% малеинового ангидрида; 2 — поликарбонат диана; 3 — полиарилат Д-2

Концентрированные растворы щелочей, и в первую очередь аммиак, сравнительно быстро разрушают однородные и смешанные полиарилаты.

Положительным свойством полиарилатов является их высокая термическая стойкость. На рис. 15 приведена зависимость глубины разложения полиарилатов Д-1 и Д-2 (по весу остатка) от температуры нагрева (в течение 1 часа). Из рисунка видно, что эти полимеры весьма термостойки. При 300°C в течение часа они теряют в весе только 5%.

На рис. 16 представлены результаты термической деструкции отвержденной эпоксидной смолы, поликарбоната диана и полиарилата Д-2 при 400°C, определенные по давлению выделяющихся газов. Из рисунка

видно, что наибольшей термической стойкостью обладает полиарилат.

О высокой термической стойкости полиарилатов говорят и результаты по термической деструкции покрытия на основе полиарилата изофталевой кислоты и фенолфталеина (полиарилат Ф-1 наносился трижды на дюралюминий из 8—10 %-ного раствора в тетрахлорэтано) в атмосфере воздуха. Так, потеря в весе покрытия при 300° С за 24 часа составляла 2,4 %, за 48 час.— 4,4 %, а за 72 часа — 4,6 %. (О термической стойкости полиарилатных пленок см. также стр. 54.)

Полиарилаты, содержащие в цепи реакционноспособные группировки, например, гидроксильные или карбоксильные группы, двойные связи, обладают терморезистивными свойствами. Они способны к дальнейшим химическим реакциям и к переходу в неплавкое, в трехмерное состояние, как за счет термической обработки, так и за счет различных химических превращений.

Так, полиарилаты, синтезированные взаимодействием хлорангидрида терефталевой или изофталевой дикарбоновой кислоты с двухатомным фенолом (дианом, фенолфталеином, резорцином и др.) и многоатомным спиртом (глицерином, триметилпропаном, триметилэтаном и др.) и содержащие благодаря этому в полимерной цепи свободные гидроксильные группы: $(-OCC_6H_4COOC_6H_4C(CH_3)_2C_6H_4OOC_6H_4COOR(OH)O-)_x$, способны переходить в трехмерное состояние, как при нагревании, так и за счет взаимодействия с малеиновым или фталевым ангидридом, диизоцианатами и другими реагентами.

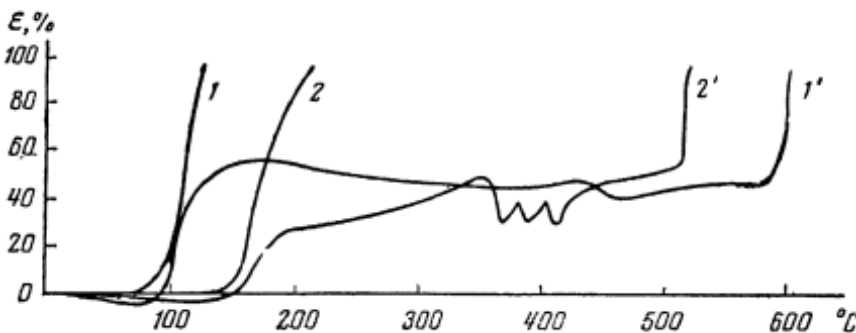
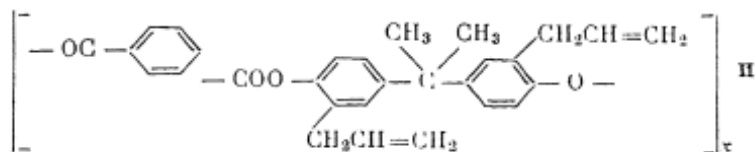


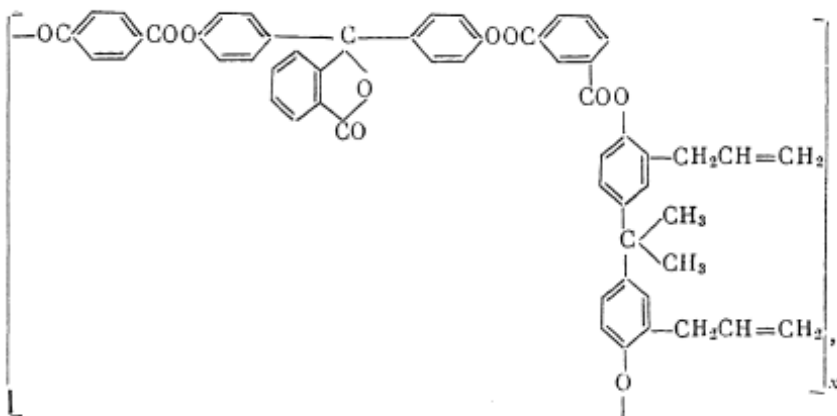
Рис. 17. Термомеханические кривые полиарилатов на основе диаллилдiana до и после (цифры со штрихом) отверждения

Полиарилаты, содержащие двойные связи, например, на основе диаллилдиана, на основе фумаровой кислоты и т. п., могут быть отверждены или нагреванием, или за счет сополимеризации с другими ненасыщенными соединениями.

На рис. 17 приведены термомеханические кривые полиарилатов на основе диаллилдиана следующего строения:



(1)



(2)

подвергнутых в случае 1 термическому отверждению и в случае 2 отверждению за счет сополимеризации с метилметакрилатом (соотношение 1:1, в присутствии 0,1 вес. % перекиси бензоила). Сопоставление термомеханических кривых исходных и отвержденных полиарилатов указывает, что они значительно отличаются по своим свойствам. Отвержденным полиарилатам свойственна высокоэластичная деформация в широкой области температур; разрушение этих полимеров наблюдается лишь при температурах, превышающих 500° С.

Полиарилатам, содержащим в своем составе хлор и фосфор, свойственна негорючесть. Так, смешанные полиарилаты на основе 4-хлоррезорцина, терефталевой и изофталевой кислот негорючи, даже при содержании 12,5% хлора. Полиарилаты на основе окиси бис-(*n*-карбоксофенил)метилфосфина, диана, резорцина и других двухатомных фенолов, будучи удаленными из пламени, самозатухают.

Полиарилаты обладают высокой стойкостью к действию ультрафиолетового облучения и ионизирующего излучения. Радиационный выход газообразных продуктов радиолитического разложения полиарилатов Д-1 и Г-1 (изофталевая кислота — гидрохинон) составляет величину порядка 0,02 молек./100 эв, что значительно ниже (на порядок) выхода газов при облучении полиэтилентерефталата и поликарбоната диана. Молекулярная структура полиарилата заметным образом не изменяется при дозах облучения 10^{23} эв/см³. В полиарилатах диана изопроцильная группа, непосредственно связанная с двумя фенильными ядрами, стабилизирована в отношении радиационного воздействия. Энергия излучения, поглощаемая этой группой, мигрирует к ароматическим звеньям, частично рассеиваясь, а частично за счет этой энергии отщепляются атомы водорода от самих фенильных ядер.

Т а б л и ц а 12

Стойкость пленки полиарилата Ф-2 и полиэтилентерефталата к ионизирующему излучению

Полимер	До облучения		Продолжительность облучения					
			3 часа		6 час.		6 час.*	
	σ , кг/см ²	ϵ , %	σ , кг/см ²	ϵ , %	σ , кг/см ²	ϵ , %	σ , кг/см ²	ϵ , %
Полиарилат Ф-2	1070	17,7	1040	22,7	1080	6,2	40	18,5
Полиэтилентерефталат	1890	109,4	1320	22,6	1200	9,2	Разрушается	

П р и м е ч а н и е. σ — прочность пленки на разрыв; ϵ — относительное удлинение при разрыве.

* Двукратная доза облучения по сравнению с дозами облучения в предыдущих графах.

В табл. 12 приведены данные о стойкости к действию ионизирующего излучения неориентированной пленки полиарилата Ф-2 (терефталевая кислота — фенолфталеин). Для сравнения в таблице приведены соответствующие данные для пленки из полиэтилентерефталата.

Из табл. 12 четко видно, что полиарилат Ф-2 обладает значительно большей стойкостью к действию облучения, чем полиэтилентерефталат. Так, если при менее интенсивном облучении за 6 час. полиарилат Ф-2 совершенно не теряет своей прочности, то полиэтилентерефталат теряет ее более чем на 35%. При более же интенсивном облучении пленка полиэтилентерефталата полностью разрушается, в то время как пленка полиарилата Ф-2 еще сохраняет прочность.

Физические свойства полиарилатов, как и других полимеров, находятся в тесной связи с их химическим строением, величиной молекулярного веса, полидисперсностью. Ниже мы рассмотрим такие физические свойства полиарилатов, как термические, механические, электрические, растворимость и др.


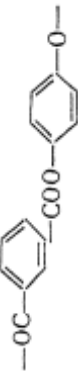
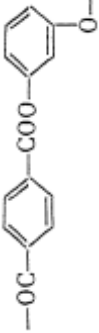
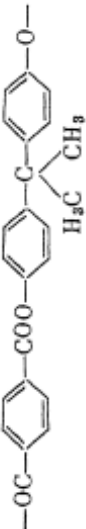
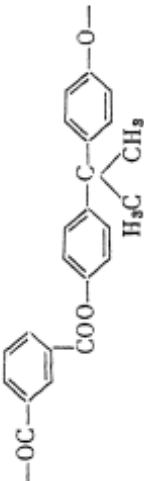
Термические свойства

Температуры размягчения полиарилатов в значительной мере определяются их химической структурой. Большинство полиарилатов не имеет строго определенной температуры размягчения: они постепенно переходят от твердого до расплавленного состояния в каком-то интервале температур. Для многих полиарилатов характерна очень высокая вязкость расплава. В табл. 13 приведены температуры размягчения некоторых полиарилатов.

Сопоставление температур размягчения полиарилатов различного строения показывает, что они сильно зависят от строения полимерной цепи. Наибольшей температурой размягчения обладает полиарилат Г-2, который в капилляре не плавится до 500°C , приобретая лишь при высоких температурах кремоватую окраску. Термомеханическая кривая этого образца показывает, что до 360°C этот полиарилат не испытывает деформации, т. е. его температуры стеклования и размягчения лежат в области более высоких температур. Полигидрохинонизофталат обладает уже меньшей температурой размягчения. Термомеханическая кривая этого полимера показывает, что начало его деформации лежит около 350°C .

Температура размягчения полиарилата зависит и от взаимного расположения функциональных групп в диоле. Так, полиарилаты резорцина с терефталевой и изофталевой кислотами размягчаются значительно ниже соответствующих полиарилатов гидрохинона. Следовательно, полиарилаты ароматических дикарбоновых кислот и двухатомных фенолов, имеющие функциональные группы

Температуры размягчения некоторых полиарилатов *

Марка полиарилата	Повторяющаяся единица	Температура размягчения, °С
Г-2		> 500
Г-1		> 300
Р-2		~270
Д-2		~350
Д-1		~275

* За температуру размягчения полиарилата (из термомеханической кривой) принята температура, соответствующая точке пересечения касательных к наклонам термомеханической кривой в области начала течения.

Таблица 13 (продолжение)

Марка полиарилата	Повторяющаяся единица	Температура размягчения, °C
Ф-2		~320
Ф-1		~265
Ф-7		~305
Ф-8		~275

Марка полиарилата	Повторяющаяся единица	Температура размягчения, °С
Д-6		~410
Ф-4		~350
Ф-9		~350
Ф-12		~310

Марка поли- арилата	Повторяющаяся единица	Темпера- тура раз- мелчения, °С
Д-15 (И:Т:Д = 0,25:0,75:1)		~290
Д-16 (Т:Ф:Дл = 1:0,9:0,1)		~300

П р и м е ч а н и е. Д — днан; Дд — диаллидан; И — изофталевая кислота; Т — терефталевая кислота; Ф — фенолфталеин.

в пара-положении, имеют более высокие температуры размягчения, чем полиарилаты исходных компонентов, у которых функциональные группы находятся в мета-положении.

На рис. 18 представлены термомеханические кривые полиарилатов терефталевой и 4,4'-дифенилдикарбоновой кислот с дианом, фенолфталеином и анилидом фенолфталеина. Из них ясно видно, что температуры размягчения полиарилатов зависят как от строения дикарбоновой

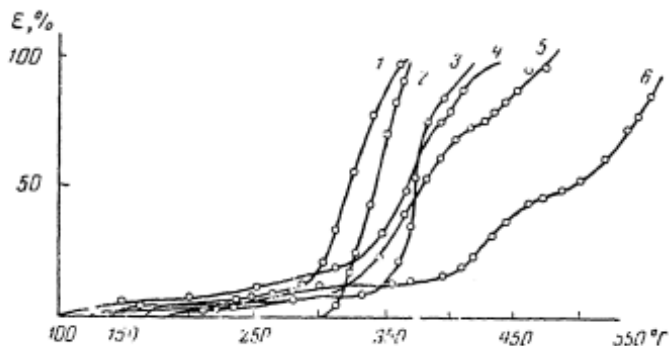


Рис. 18. Термомеханические кривые полиарилатов:

1 — полиарилат Ф-7; 2 — полиарилат Ф-1; 3 — полиарилат Д-2;

4 — полиарилат Ф-9; 5 — полиарилат Ф-4; 6 — полиарилат Д-6 (см. табл. 13)

кислоты, так и от использованного двухатомного фенола: наиболее высокими температурами размягчения обладают полиарилаты диана, затем фенолфталеина и, наконец, анилида фенолфталеина. Увеличение в ароматической дикарбоновой кислоте числа ароматических ядер с одного до двух вызывает увеличение температуры размягчения полиарилата (сравни кривые 1 с 4, 2 с 5, 3 с 6).

Наиболее четко влияние на температуру размягчения полиарилата наличия в остатках дикарбоновой кислоты ароматических ядер выявится, если мы сопоставим температуры размягчения полиарилатов алифатических дикарбоновых кислот (например, себациновой и адипиновой) с температурами размягчения соответствующих полиарилатов ароматических дикарбоновых кислот. Так, если температура размягчения полиарилата гидрохинона с адипиновой кислотой составляет 225°C , а с себациновой — 172°C , то полигидрохинонтерефталат не плавится до

500°С. Температура размягчения полирезорцинтерефталата 270°С, в то время как у полирезорцинадипината она всего лишь 50°С, и т. д. Таким образом, наиболее высокоплавкими полиарилатами являются полиарилаты ароматических дикарбоновых кислот; температура размягчения полиарилата возрастает с увеличением содержания в ароматической дикарбоновой кислоте числа ароматических звеньев.

Температуры размягчения полиарилатов можно изменять в широких пределах, применяя для синтеза полиарилатов несколько исходных двухатомных фенолов или несколько хлорангидридов дикарбоновых кислот, т. е. получая смешанные полиарилаты. В табл. 14—17 приведены данные о некоторых сериях смешанных полиарилатов. Из этих таблиц видно, что в случае полиарилатов, полученных на основе ароматических дикарбоновых кислот, изменение температуры размягчения смешанного полиарилата от состава проходит через минимум. Так, в серии полиарилатов резорцин—диан—терефталевая кислота (см. табл. 14) минимальной температурой размягчения обладает смешанный полиарилат состава резорцин:диан=0,7:0,3. Очевидно, этому соотношению исходных соответствует наименее плотная упаковка полимерных цепей. Увеличение содержания в смеси исходных компонентов как резорцина (выше 70%), так и диана (выше 30%) способствует росту температур размягчения смешанного полиарилата.

*Для смешанных полиарилатов, содержащих в своем составе алифатическую дикарбоновую кислоту (см. табл. 17), характерно увеличение температур размягчения полимеров по мере накопления в исходной смеси ароматической дикарбоновой кислоты. Так, например, температуры размягчения смешанных полиарилатов системы диан—адипиновая кислота—терефталевая кислота увеличиваются по мере накопления в смешанном полиарилате терефталевой кислоты с 63 до 350°С, а для системы диан—себациновая кислота—терефталевая кислота от 26 до 350°С.

На рис. 19 представлены термомеханические кривые пленок полиарилатов Д-3 и Ф-1 аморфной структуры. Для сравнения на том же рисунке приведены термомеханические кривые аморфных пленок полиэтилентерефталата и поликарбоната диана. Из сопоставления этих кривых ясно видно, что полиарилаты обладают

Смешанные полиарилаты хлорангирида терефталевой кислоты (I), резорцина (II) и двана (III)

Соотношение I : II : III, моли	η_{sp} (в крезоле), дл/г	Температура размягчения, °C		σ , кг/см ²	%	Диалектри- ческая посто- янная	Тангенс угла диалектричес- ких потерь (20 °C; $f = 400$ гц)	Структура
		определе- на в на- мощаши- пильре	определе- на на тер- момехани- ческой кривой					
1 : 0 : 1	Не растворяется	~350	> 350	610	8	3,5	0,002	Степень кристаллично- сти ~10%
1 : 0,2 : 0,8	0,54	310—317	310	780	20	3,6	0,0045	Аморфный
1 : 0,4 : 0,6	0,69	255—280	294	720	30	3,7	0,0045	»
1 : 0,6 : 0,4	0,70	240—270	254	720	60	3,8	0,004	Присутствуют слабые признаки кристаллич- ности
1 : 0,7 : 0,3	0,46	180—205	188	690	14	—	—	Аморфный
1 : 0,8 : 0,2	0,36	205—230	—	770	11	3,7	0,005	»
1 : 0,9 : 0,1	Не растворяется	245—255	233	—	—	—	—	Степень кристаллично- сти ~50%
1 : 1 : 0	»	270—285	275	—	—	3,6	0,006	То же, ~70%

Примечания. 1. Полимеры представляют собой порошки белого цвета. Растворимость образцов: в спирте 0—0,2 г/г; в бензоле 0—0,9 г/г; в дихлорэтаноле 0—1,4 г/г. 2. В табл. 14—17: σ — прочность пленки полимера на разрыв; ϵ — относительное удлинение при разрыве.

Смешанные полиарилаты, полученные из гидрохинона (I), диана (II) и хлорангида терефталевой кислоты (III)

Соотношение I : II : III, моли	Температура размягчения*, °C	σ , кг/см ²	ϵ , %	Примечание
0 : 1 : 1	> 350	610	8	Белый порошок
0,2 : 0,8 : 1	294	650	9	Белый порошок
0,4 : 0,6 : 1	290	710	14	$\eta_{ар}$ (в крезоле) 0,72 дЛ/г Белый порошок. В крезоле не растворяется
0,5 : 0,5 : 1	265	—	—	То же
0,6 : 0,4 : 1	296	—	—	»
0,7 : 0,3 : 1	305	—	—	»
0,8 : 0,2 : 1	408	—	—	»
1 : 0 : 1	> 450	—	—	»

* Определена из термомеханической кривой.

Смешанные полиарилаты, полученные из гидрохинона (I), диана (II), хлорангидридов терефталевой (III) и изофталевой (IV) кислот

Соотношение I : II : III : IV, моли	Температура размягчения, °C		σ , кг/см ²	ϵ , %	Структура
	определена в капилляре	определена из термомеханической кривой			
0,2 : 0,8 : 0,5 : 0,5	310—320	274	640	36	Образец с совершенно неупорядоченной структурой, без всякого признака полимерных пачек
0,4 : 0,6 : 0,5 : 0,5	300—310	226	690	12	Аморфный
0,5 : 0,5 : 0,5 : 0,5	300—310	265	630	10	»
0,6 : 0,4 : 0,5 : 0,5	310—320	—	670	11	Аморфный с ярко выраженной пачечной структурой; внутри пачек — газокристаллическая структура
0,7 : 0,3 : 0,5 : 0,5	320—340	325	610	6	Образец пачечной структуры; внутри пачек имеются хорошо упорядоченные области
0,8 : 0,2 : 0,5 : 0,5	> 350	—	—	—	То же

Смешанные полиарилаты, полученные из диана (I) и хлорангидридов адипиновой (II) и терефталевой (III) кислот

Соотношение I : II : III, моли	$\eta_{\text{пр}}$ (в крезоле), $\text{дл}/\text{г}$	Температура размягчения*, $^{\circ}\text{C}$	σ , $\text{кг}/\text{см}^2$	ϵ , %	Структура	Примечание
1 : 1 : 0	0,44	63	—	—	Аморфный с некоторой упорядоченностью внутри пачек цепей	Твердое вещество. Растворимость (в ϵ/λ): в спирте 0,7; в бензоле 9,9
1 : 0,8 : 0,2	0,42	88	—	—	То же	Твердое вещество
1 : 0,6 : 0,4	0,56	185	600	25	Аморфный с высокой упорядоченностью внутри пачек цепей	Порошок белого цвета
1 : 0,5 : 0,5	0,70	242	580	72	То же	Порошок белого цвета. Растворимость (в ϵ/λ): в спирте 0,3; в бензоле 9,8; в дихлорэтаноле 0,6
1 : 0,4 : 0,6	0,58	248	700	15	*	Порошок белого цвета
1 : 0,2 : 0,8	0,63	350	720	22	В основном аморфный, с некоторой упорядоченностью внутри пачек цепей	Порошок белого цвета. Растворимость (в ϵ/λ): в спирте 0; в бензоле 0,65; в дихлорэтаноле 0,3
1 : 0 : 1	Не раствор.	350	610	8	Степень кристалличности ~ 10%	Порошок белого цвета

* Определена из термомеханической кривой.

более высокими температурами стеклования, чем полиэтилентерефталат и поликарбонат диана. Так, если полиэтилентерефталат имеет температуру стеклования 80°C ,

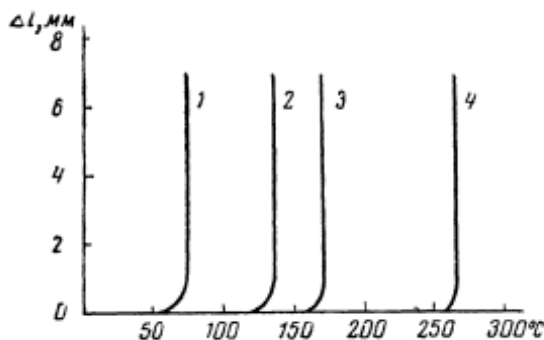


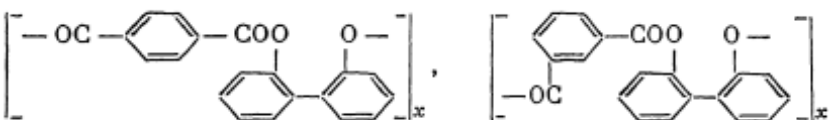
Рис. 19. Термомеханические кривые полиэфирных пленок аморфной структуры (сняты на приборе Кувшинского):

- 1 — полиэтилентерефталат; 2 — поликарбонат диана;
3 — полиарилат Д-3; 4 — полиарилат Ф-1

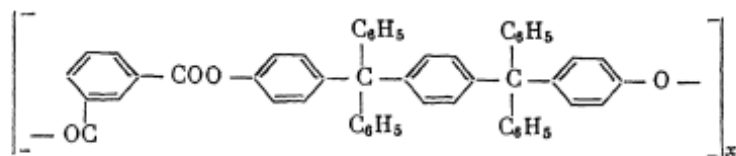
а поликарбонат диана 140°C , то у смешанного полиарилата Д-3 она составляет 170°C , а у полиарилата Ф-1 — 260°C .

Структура полиарилатов

Структура полиарилатов сильно зависит от их строения. Уменьшение плотности упаковки полимерных цепей, создаваемое нахождением в исходных ароматических компонентах функциональных групп не в пара-, а в мета- или орто-положении (например, полиарилаты изофталевой кислоты, полиарилаты на основе o,o' -диоксидифенила, резорцина и др.), а также наличие у двухатомных фенолов боковых заместителей способствуют образованию аморфных полимеров. Так, например, полиарилатам терефталевой и изофталевой кислот с o,o' -диоксидифенилом:



полиарилату изофталевой кислоты и *n,n'*-диоксигексафенилксилола:



свойственна аморфная структура.

Тенденция полиарилатов к кристаллизации уменьшается с появлением у центрального атома двухатомного фенола асимметричного заместителя. Так, если полиарилат, полученный на основе изофталевой кислоты и диана, в определенных условиях все же может кристаллизоваться, то у соответствующего полиарилата из 4,4'-диоксидифенил-2,2-бутана эта способность отсутствует.

Физическое состояние смешанных полиарилатов тесно связано с их составом (см., например, табл. 14, 15, 17). Так, например, смешанным полиарилатам, серии резорцин — диан — терефталевая кислота (см. табл. 14), содержащим в составе менее 90% резорцина, свойственна аморфная структура. Более высокое содержание в составе полиарилата резорцина способствует большему упорядочиванию полимерных цепей, что и проявляется в увеличении степени кристалличности этих образцов.

Структура полиарилатов зависит также и от метода изготовления изделия из полимера. Так, пленке полиарилата Д-1, полученной из раствора, свойственна большая кристалличность, чем пленке, приготовленной из расплава (обычно из расплава получается аморфная пленка). Полиарилат Д-2 большей степени кристалличности может быть получен отжигом отпрессованного образца в течение нескольких часов при температуре 320—350° С.

Механические свойства

Как и другие свойства, механические свойства однородных и смешанных полиарилатов зависят от их строения, молекулярного веса и других факторов. В табл. 7 уже были приведены данные о влиянии молекулярного веса полиарилата Д-1 на его пленкообразующие свойства. Из полиарилата Д-1 с мол. весом 17 000 и выше получают прочные пленки. Во многих случаях для проявления

пленкообразующих свойств полиарилаты должны иметь приведенную вязкость (в дихлорэтане или в тетра-хлорэтане) порядка 0,4—0,5 дл/г. Для волокнообразования необходимо, чтобы приведенная вязкость полиарилата была около 1,0 дл/г.

На прочностные характеристики полиарилатных пленок большое влияние оказывает их химическое строение. Так, например, прочность на разрыв полиарилата себаценовой кислоты и диана составляет ~ 450 кг/см², а относительное удлинение при разрыве — 530%. Прочность же пленки полиарилата того же двухатомного фенола и терефталевой кислоты — 610 кг/см², а относительное удлинение при разрыве всего лишь 8%.

В табл. 18 приведены данные Коникса о физических свойствах пленок некоторых полимеров. Из таблицы видно, что пленки полиарилатов ароматических дикарбоновых кислот выгодно отличаются от пленок других полимеров, в том числе и от поликарбонатов диана, более высокими температурами размягчения.

Данные о прочностных характеристиках неориентированных пленок некоторых серий смешанных полиарилатов приведены в табл. 12—15. Они показывают, что механические свойства смешанных полиарилатов зависят от состава смешанного полиарилата. Так, например, пленки смешанных полиарилатов серии резорцин—диан—терефталевая кислота (см. табл. 12) имеют прочность на разрыв, лежащую в пределах 610—780 кг/см². Относительное удлинение при разрыве этих пленок колеблется в пределах 8—60%. Наибольшим относительным удлинением, т. е. наибольшей эластичностью, обладает пленка полиарилата, содержащая в своем составе 60% резорцина и 40% диана.

Ценным качеством полиарилатных пленок является их способность сохранять хорошие механические показатели не только при комнатной, но и при повышенных температурах. В табл. 19 приведены данные о прочности на разрыв и относительном удлинении при разрыве неориентированных пленок полиарилатов терефталевой кислоты с фенолфталеином и анилидом фенолфталеина при различных температурах. Для сравнения в этой же таблице приведены аналогичные данные для пленки поликарбоната диана. Приведенные данные показывают, что при повышенных температурах пленки полиарилатов Ф-2 и Ф-7

Физические свойства пленок различных полимеров

Свойство	Триацетат целлюлозы	Полиэтарол	Поликарбонат двана	Полиарилат А	Полиарилат Д-1	Полиарилат С
Прочность на разрыв, $\kappa\Gamma/\text{см}^2$	11	6,3	8,4	8,4	7,0	6,3
Напряжение рекристаллизац $\kappa\Gamma/\text{мм}^2$	8	—	6,0	5,8	7,0	5,8
Удлинение при разрыве, %	27—35	2,5—3,5	160	80	90	50
Модуль эластичности, $\kappa\Gamma/\text{мм}^2$	340	315	210	200	220	200
Температура размягчения, °С	—	70—80	160	220	250	160
Водопоглощение (после 24 час. на- хождения в воде), %	4,3	0,5	0,2	0,3	0,2	0,3
Плотность, $\text{г}/\text{см}^3$	1,25—1,30	1,05	1,20	1,21	—	—
Коэффициент преломления	1,48	1,59	1,58	1,62	1,61	1,60
Приведенная вязкость, $\text{дл}/\text{г}$	—	—	1,0	1,1	1,0	0,8

Примечание. Полиарилат А — $\left[-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}- \right]_x$;

полиарилат Д-1 — $\left[-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}- \right]_x$; полиарилат С — $\left[-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}- \right]_x$. Полимеры пластифицированы 15% трифенилфосфата.

Прочность на разрыв (σ) и относительное удлинение при разрыве (ε) неориентированных пленок полиарилатов Ф-2, Ф-7 и поликарбоната диана при различных температурах

Температура, °С	Полиарилат Ф-2		Полиарилат Ф-7		Поликарбонат диана	
	σ , кг/см ²	ε , %	σ , кг/см ²	ε , %	σ , кг/см ²	ε , %
20	850	35	720	13	—	—
30	—	—	—	—	680	96
100	630	56	—	—	475	133
150	540	69	540	14	100	460
180	440	—	590	12	—	—

обладают большей прочностью, чем пленки поликарбоната. Так, при 150°С пленки полиарилатов сохраняют свыше 50% своей первоначальной прочности, в то время

Т а б л и ц а 20

Прочность на разрыв (σ) и относительное удлинение при разрыве (ε) неориентированных пленок полиарилатов 4,4'-дифенилдикарбоновой кислоты с фенолфталеином (полиарилат Ф-4) и анилидом фенолфталеина (полиарилат Ф-9) при различных температурах

Температура, °С	Полиарилат Ф-4		Полиарилат Ф-9	
	σ , кг/см ²	ε , %	σ , кг/см ²	ε , %
20	1000	51	900	26
150	890	49	490	21
180	550	30	400	16
250	500	61	390	15
300	330	6,3	250	12

как пленка поликарбоната сохраняет менее 15% прочности.

В табл. 20 приведены данные о механических показателях при различных температурах неориентированных пленок полиарилатов 4,4'-дифенилдикарбоновой кислоты

с фенолфталеином и анилидом фенолфталеина. Из этих данных видно, что полиарилатные пленки сохраняют хорошую прочность при 250 и 300° С.

Теплостойкость полиарилатных пленок на основе ненасыщенных полиарилатов, например на основе диаллилдиана, может быть увеличена за счет их облучения. В табл. 21 приведены данные о прочности на разрыв и относительном удлинении при разрыве неориентированных пленок

Т а б л и ц а 21

Прочность на разрыв (σ) и относительное удлинение при разрыве (ϵ) неориентированных пленок ненасыщенного полиарилата Д-8 (изофталевая : терефталевая : фенолфталеин : диаллилдиан = 0,5 : 0,5 : 0,9 : 0,1, моли) до и после облучения при различных температурах

Температура, °С	Исходная пленка		Облученная пленка	
	σ , кг/см ²	ϵ , %	σ , кг/см ²	ϵ , %
20	610	4	600	4
150	270	2	310	11
200	—	—	210	10
225	110	17	250	17
250	40	80	210	13
275	Образец течет		180	19
300	»	»	60	64

смешанного полиарилата на основе изофталевой и терефталевой кислот с фенолфталеином и диаллилдианом до и после облучения. Из таблицы видно, что за счет облучения теплостойкость пленок может быть увеличена с 250 до 300° С, что, по-видимому, связано с их частичной подшивкой.

В табл. 22 приведены данные по устойчивости пленок смешанных полиарилатов Д-3 и Д-4 к длительному нагреванию при 150, 175 и 200° С. Они показывают, что полиарилатные пленки, особенно полиарилатов высокого молекулярного веса, способны выдерживать длительное (600—1000 час.) нагревание, сохраняя хорошие механические показатели.

Зависимость прочности на разрыв (σ) и относительного удлинения (ϵ) при разрыве от термического старения неориентированных полиарилатных пленок.

Полиарилат	Темпе- рату- ра, °С	До старения		600 час.		800 час.		1000 час.	
		σ , кг/см ²	ϵ , %	σ , кг/см ²	ϵ , %	σ , кг/см ²	ϵ , %	σ , кг/см ²	ϵ , %
Полиарилат Д-3* (И : Т : Д = 0,5 : 0,5 : 1, моли) **	150	600	25	780	38	720	27	780	49
	175	600	25	820	35	700	21	690	21
	200	600	25	680	21	710	19	640	15
Полиарилат Д-4 *** (И : Т : Д = 0,15 : 0,85 : 1,00, моли) **	150	580	20	620	31	4060	28	760	30
	175	580	20	700	34	650	19	690	28
	200	580	20	400	14	—	—	—	—

* Приведенная вязкость исходного полиарилата в трикрезоле 1,40 дм/г.

** И — изофталевая кислота; Т — терефталевая кислота, Д — дман.

*** Приведенная вязкость исходного полиарилата в трикрезоле 1,30 дм/г.

Ориентацией полиарилатных пленок в двух направлениях можно значительно улучшить их механические свойства. Согласно данным Коникса, ориентированные полиарилатные пленки имеют прочность на разрыв от 15 до 20 $\kappa\Gamma/\text{м}^2$, а удлинение при разрыве — от 15 до 30%.

Из полиарилатов методом литьевого прессования могут быть приготовлены литьевые изделия. Прочность на разрыв литьевых образцов смешанного полиарилата Д-3 составляет 850—900 $\kappa\Gamma/\text{см}^2$.

Полиарилаты обладают адгезией к металлам. Так, нанесением полиарилатов на металл методом вихревого напыления были получены образцы, адгезия которых к металлу составляла 75—150 $\kappa\Gamma/\text{см}^2$.

Электрические свойства

Среди органических материалов, применяемых в настоящее время в изоляционной технике, важное место занимают полимерные изоляционные материалы. Все более повышающиеся требования современной электротехники и радиотехники обуславливают необходимость разработки новых типов теплостойких полимерных изоляционных пленок и пластмасс.

Из числа известных в настоящее время материалов наиболее перспективными для применения в качестве пленочных диэлектриков являются полиэтилентерефталат и поликарбонат диана. Однако предельная рабочая температура этих материалов не превышает 125—140° С. Для современной же изоляционной техники необходимы более теплостойкие материалы, допускающие длительную эксплуатацию при температурах 200° С и выше. В этом отношении несомненный интерес представляют полиарилаты ароматических дикарбоновых кислот (например, полиарилаты Д-1, Д-2, Д-3, Д-4, Ф-1, Ф-2).

По величине диэлектрической проницаемости (3,2—3,5) пленки на основе этих полиарилатов близки к полиэтилентерефталату. Преимуществом этих пленок по сравнению с полиэтилентерефталатом и поликарбонатом диана является незначительное изменение тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) и удельного объемного сопротивления (ρ_v) в широком интервале температур, от —60 до 200° С и выше, и более высокие значения удельного объемного сопротивления при температурах 175—200° С (см. рис. 20 и табл. 23).

Тангенс угла диэлектрических потерь для полиарилатов на основе диана в интервале температур $-60 \div +200^\circ\text{C}$ не превышает $4-5 \cdot 10^{-3}$, а для полиарилатов на основе фенолфталеина $5-8 \cdot 10^{-3}$ в интервале температур $-60 \div 250^\circ\text{C}$. В температурной зависимости $\text{tg}\delta$ пленок

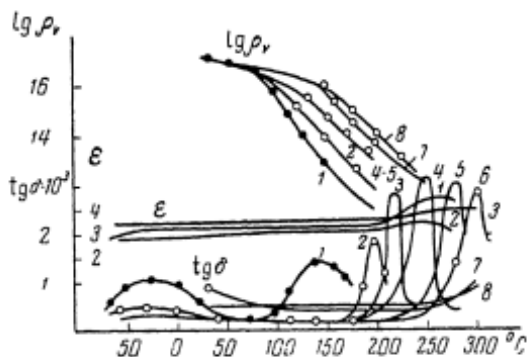


Рис. 20. Зависимость ρ_v , $\text{tg}\delta$ и ϵ (диэлектрической проницаемости) полиэфирных пленок от температуры:

1 — полиэтилентерефталат; 2 — поликарбонат диана; 3 — полиарилат Д-1; 4 — полиарилат Д-3; 5 — полиарилат Д-4; 6 — полиарилат Д-2; 7 — полиарилат Ф-2; 8 — полиарилат Ф-1 (см. табл. 13)

полиарилатов Д-1, Д-2, Д-3, Ф-1, Ф-2 наблюдается два дипольно-релаксационных максимума, однако максимум дипольно-эластических потерь у этих полимеров расположен в области более высоких температур, чем у полиэтилентерефталата и у поликарбоната диана. Так, если максимум $\text{tg}\delta$ у полиэтилентерефталата приходится на температуру 140°C , то у смешанного полиарилата Д-3 состава И : Т = 0,5 : 0,5 (моли) он приходится на 250°C , у смешанного полиарилата Д-4 состава И : Т = 0,15 : 0,75 (моли) на 275°C , а у полиарилатов Ф-1 и Ф-2 он еще не наблюдается и при 300°C .

Пленки перечисленных выше полиарилатов при комнатной температуре имеют высокие значения удельного объемного сопротивления, $> 1 \cdot 10^{17}$ ом·см. При повышенных температурах (200°C) — удельное объемное сопротивление полиарилатов Д-3 и Д-4 составляет $1-3 \cdot 10^{13}$ ом·см, т. е. на 1,5—2 порядка выше, чем у полиэтилентерефталата. Удельное объемное сопротивление у

Основные электрические характеристики полларилатных пленок

Наименование	T _g , °C	ε*		Температура tg δ _{max} , °C	ρ _p ** ^{***} , ом·см	
		f = 10 ³ гц			175° C	200 °C
Полиэтилентерефталат	80	3,2	4—5·10 ⁻³	140	1·10 ¹³	1—3·10 ¹¹
Поликарбонат диана	140	3,0	3—4·10 ⁻³	200	6—8·10 ¹²	1—2·10 ¹²
Полиарилат Д-3 (И : Т : Д = 0,5 : 0,5 : 1)***	170—180	3,2—3,4	4—5·10 ⁻³	250	5—6·10 ¹³	1—3·10 ¹³
Полиарилат Д-4 (И : Т : Д = 0,15 : 0,85 : 1)***	200—210	3,2—3,4	4—5·10 ⁻³	275	5—6·10 ¹³	1—3·10 ¹³
Полиарилат Ф-1	260—270	3,4—3,5	5—8·10 ⁻³	—	10 ¹⁴ —10 ¹⁵	10 ¹² —10 ¹⁴
Полиарилат Ф-2	260—270	3,4—3,5	5—8·10 ⁻³	—	10 ¹⁴ —10 ¹⁵	10 ¹³ —10 ¹⁴

* ε — диэлектрическая проницаемость.

** ρ_p > 1·10¹⁷ (25°С).

*** И — изофталевая кислота; Т — терефталевая кислота; Д — диан.

полиарилатов на основе фенолфталеина при 200° С на один порядок выше, чем у полиарилатов на основе диана. Результаты испытаний также показали, что после 1000-часовой выдержки полиарилатных пленок при 175 и 200° С их электрические характеристики ($\text{tg}\delta$ и ρ_v) практически не изменяются и пленки не теряют своей механической прочности. Пленка же полиэтилентерефталата становится хрупкой после выдержки при 175° С в течение 500—600 час.

Растворимость

Растворимость полиарилатов зависит от их химического строения и молекулярного веса. Полиарилаты, полученные на основе ароматических дикарбоновых кислот типа терефталевой, изофталевой и таких двухатомных фенолов, как гидрохинон и резорцин, не растворимы в органических растворителях.

Наличие в молекуле кислоты и двухатомного фенола боковых заместителей увеличивает растворимость получаемого на их основе полиарилата. Так, например, полиарилат Д-1 растворим в крезоле, 1,2,2-трихлорэтаноле и *сим.м.* тетрахлорэтаноле. Полиарилаты изофталевой кислоты с 4,4'-диоксидифенил-2,2-бутаном и 4,4'-диоксидифенилдиметилметаном растворимы в метилхлориде, 1,2-дихлорэтаноле, 1,2,2-трихлорэтаноле, тетрахлорэтаноле.

Полиарилаты ароматических пара-дикарбоновых кислот обладают меньшей растворимостью, чем соответствующие полиарилаты ароматических мета-дикарбоновых кислот. В качестве примера в табл. 24 приведены данные о растворимости полиарилатов Д-1 и Д-2 в некоторых органических растворителях.

Смешанные полиарилаты, например, на основе диана, изофталевой и терефталевой кислот, обладают лучшей растворимостью, чем соответствующие гомополиарилаты. Так, смешанный полиарилат этой серии состава 1 : 0,5 : 0,5 (моли) обладает наименее ограниченной растворимостью в простых эфирах, таких, как диоксан, тетрагидрофуран, кетонах, хлорированных углеводородах, амидах, сложных эфирах и нитросоединениях. Смешанным полиарилатам указанной выше серии свойственна высокая набухаемость в ароматических углеводородах. В спиртах же и алифатических углеводородах они не растворяются и не набухают.

Растворимость (в г/л) полиарилатов Д-2 и Д-1 в различных растворителях

$\eta_{пр}$ в крезоле: для полиарилата Д-2 0,50 дЛ/г; для полиарилата Д-1 0,54 дЛ/г

Растворитель	Полиарилат Д-2	Полиарилат Д-1
Этиловый спирт	0	0,1
Диоксан	3,9	20,6
N,N-Диметилформамид	1,3	3,8
Метилэтилкетон	0,4	0,7
л-Ксилол	0,7	0,9
Бензол	1,0	2,1
Хлорбензол	2	13,3
Хлороформ	8,2	12,4
Тетрахлорэтан	95	190
Тетрахлорэтилен	0,6	1,1
Четыреххлористый углерод	0,3	0,8
Метиленхлорид	5,7	32
Гептан	0	0
Тетрагидрофуран	1,8	5,3

Как было отмечено выше, ценным свойством полиарилатов являются их высокие температуры размягчения. Однако высокие температуры размягчения полиарилатов иногда сильно затрудняют переработку полиарилата в изделие, поскольку они часто лежат вблизи их температур разложения. В этой связи большое значение приобретает растворимость высокоплавких полиарилатов, так как это открывает возможность превращения полиарилата в теплоустойчивое изделие (например, пленку, волокно, покрытие) из раствора, т. е. минуя высокие температуры при превращении его в изделие через расплав.

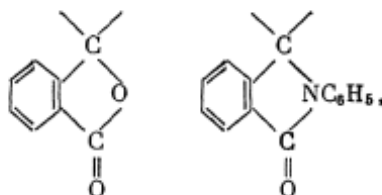
Таковыми высокоплавкими полиарилатами, которые могут быть переработаны в изделия из раствора, являются, например, полиарилаты фенолфталеина и анилида фенолфталеина, хорошо растворимые в ряде органических растворителей. В табл. 25 приведена в качестве примера растворимость полиарилата Ф-1 в различных органических растворителях. Из нее видно, что полиарилат Ф-1

Растворимость полиарилата Ф-1 в различных органических растворителях

 $\eta_{\text{пр}}$ в трикрезоле 0,46 дЛ/г

Растворитель	Растворимость, г/л	Растворитель	Растворимость, г/л
Хлороформ	>250	Циклогексанон	>100
Дихлорэтан	>200	Диоксан	23
Тетрахлорэтан	>250	Бензол	0,1
Тetraгидрофуран	>250		

обладает хорошей растворимостью в таких растворителях, как хлороформ, циклогексанон, тетрагидрофуран и др. Хорошая растворимость названных выше полиарилатов обусловлена наличием в двухатомном феноле боковых объемистых заместителей:



уменьшающих плотность упаковки полимерных цепей и тем самым способствующих их растворению.

Молекулярный вес и полидисперсность

В настоящее время имеется еще очень мало сведений о полидисперсности полиарилатов и о связи молекулярного веса полиарилатов с вязкостью их растворов. Изучение фракционного состава полиарилатов Д-1, полученных равновесной и межфазной поликонденсацией, показало (дифференциальные и интегральные кривые распределения полиарилатов Д-1 по молекулярным весам представлены на рис. 21), что полиарилат, синтезированный межфазной полиэтерификацией, обладает большей полидисперсностью, чем полиарилат, полученный поликонденса-

цией при повышенной температуре. Это безусловно связано с отсутствием в межфазной поликонденсации обменных и деструктивных процессов.

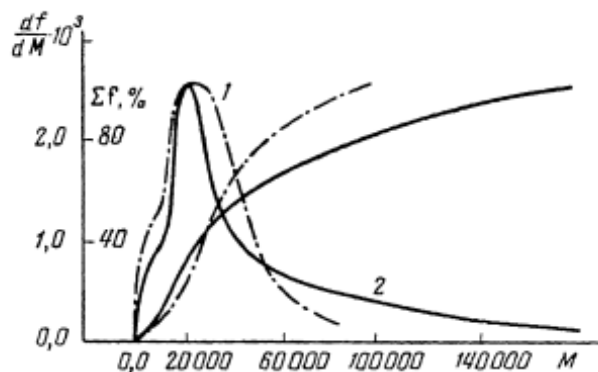


Рис. 21. Интегральные и дифференциальные кривые распределения по молекулярным весам полиарилатов, полученных равновесной (1) и межфазной (2) поликонденсацией

Для раствора полиарилата Д-1 в трикрезоле между молекулярным весом и характеристической вязкостью существует следующая зависимость:

$$[\eta] = 6,04 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,64}.$$

Представление о зависимости молекулярного веса (определен методом светорассеяния) смешанного полиарилата Д-3 (И : Т : Д = 0,5 : 0,5 : 1, моли) и его характеристической вязкости (в смеси тетрахлорэтана и фенола = 40 : 60 вес. ч. при 30° С) можно получить из табл. 26.

Таблица 26

Молекулярный вес и характеристическая вязкость $[\eta]$ смешанного полиарилата Д-3
(И : Т : Д = 0,5 : 0,5 : 1 в молях)

η_{\log}^*	$[\eta]$	M^{**}	η_{\log}^*	$[\eta]$	M^{**}
0,77	0,61	24 000	1,08	1,00	68 000
1,03	0,89	60 000	1,51	1,10	88 000

* $\eta_{\log} = \frac{\ln \eta_{\text{отн}}}{c}$, где $\eta_{\text{отн}}$ — относительная вязкость, c — концентрация (0,5%). Измерена в растворе тетрахлорэтан : фенол (40 : 60 вес. ч.).

** Молекулярный вес определен методом светорассеяния; в качестве растворителя был взят хлороформ.

Полиарилаты представляют собой новый класс высокомолекулярных соединений, обладающих рядом ценных свойств. Высокие температуры плавления позволяют применять эти полимеры для изготовления различных изделий, могущих работать при температурах, значительно более высоких, чем обычные. Так, пленки из полиарилата могут работать длительное время при температуре 200°C и выше, а жесткие пенопласты имеют теплостойкость до 300°C . Наряду с этим, положительным качеством полиарилатов является устойчивость к действию многих химических агентов. Изделиям из полиарилатов свойственна хорошая механическая прочность. Наконец, полиарилаты имеют высокие диэлектрические свойства и являются хорошими изоляторами. Благодаря наличию таких свойств полиарилаты могут быть использованы для изготовления пластмасс, пленочных диэлектриков, синтетического волокна, пенопластов, электроизоляционных материалов, лакокрасочных покрытий и пленок.

Ввиду высоких температур плавления полиарилатов особенно перспективными являются методы их переработки, основанные на использовании растворов. Из различных хорошо растворимых полиарилатов могут быть изготовлены пленки, волокна, а также с помощью растворов нанесены пленочные покрытия на различные изделия. Применение в виде растворов особенно перспективно для таких полиарилатов, которые хорошо растворимы в органических растворителях. К их числу относятся полиарилаты на основе фенолфталеина, анилида фенолфталеина, диаллилдiana, различные смешанные полиарилаты и др.

Большая группа полиарилатов, получаемых с применением диана, по своей растворимости значительно уступает аналогичным продуктам, получаемым из фенолфталеина и его производных. Они могут быть использованы для изготовления различных изделий методами литьевого прессования. Однако в этом случае вследствие высоких

температур плавления полимеров необходимо принимать меры для защиты их от окисления, что может быть достигнуто применением среды инертного газа — азота, углекислоты, аргона и др., а также путем применения различных стабилизаторов, позволяющих длительное время выдерживать полиарилаты при высоких температурах. Смешанные полиарилаты, которые плавятся при более низких температурах, можно перерабатывать путем литьевого прессования на воздухе.

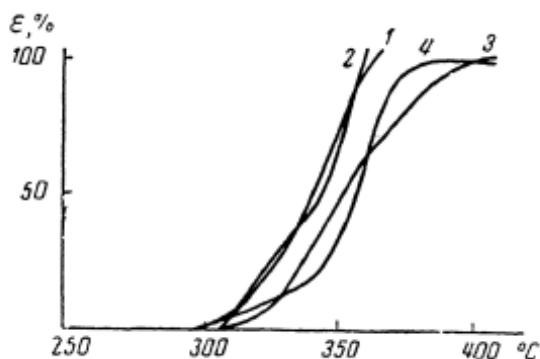


Рис. 22. Термомеханические кривые полиарилатов:
 1 — полиарилат Ф-2; 2 — полиарилат Ф-2 + 30% SiO₂;
 3 — полиарилат Ф-2 + 40% талька; 4 — полиарилат Ф-2 + 10% полисилоксана

Полиарилаты можно перерабатывать также и методом прессования под давлением. В этом случае получают прочные изделия как из самих полиарилатов, так и с применением различных наполнителей. В качестве наполнителей могут быть использованы как порошкообразные, так и волокнистые материалы. Наполнители могут добавляться к полиарилатам в большом количестве, иногда до 90% по весу. Применение наполнителей значительно облегчает процесс переработки полиарилатов. Температура же размягчения полимеров при этом, как видно на рис. 22, где приведены термомеханические кривые различных образцов, снижается незначительно.

Для улучшения перерабатываемости полиарилатов в процессе их прессования весьма полезно применение различных пластифицирующих добавок. Такими добавками могут являться многие низкоплавкие полиарилаты алифа-

тических дикарбоновых кислот, совол, кремнийорганические полимеры и др. Полиарилаты на основе диана могут быть использованы для нанесения покрытий на металл методом вихревого напыления. Полученные в этом случае изделия имеют пленку, адгезия которой к металлу достигает 150 кг/см^2 .

Высокоплавкие полиарилаты могут быть использованы также для получения пленок и волокон из расплава. Однако в этом случае необходимо преодолеть опасность деструкции, вызываемой возможностью термического разложения и окисления полимера в процессе переработки. Полиарилаты могут быть использованы также и как связующие для изготовления стеклопластиков. На основе полиарилатов с активными функциональными группами могут быть получены жесткие пенопласты с теплостойкостью до 300°C .

Из приведенных примеров ясно видно, что полиарилаты представляют весьма перспективный класс полимеров, которые могут применяться в очень многих областях полимерной техники, где нужна высокая теплостойкость, светостойкость и хорошие электроизоляционные свойства, наряду с высокой прочностью. Несомненно, что в будущем, когда будут получены более полные данные о свойствах полиарилатов, возможные области их применения расширятся еще больше.

- Акутин М. С., Коршак В. В., Родивилова Л. А.,
Виноградова С. В., Будницкий Ю. М., Ва-
лецкий П. М., Лебедева А. С. Пласт. массы, № 11,
20 (1962).
- Валецкий П. М. Кандидатская диссертация. ИНЭОС АН СССР,
1964.
- Виноградова С. В., Коршак В. В. ДАН СССР, 123,
849 (1958).
- Виноградова С. В., Коршак В. В. Высокомолек. соед.,
1, 838 (1959).
- Виноградова С. В. Докторская диссертация. ИНЭОС АН
СССР, 1959.
- Виноградова С. В., Коршак В. В., Лебедева А. С.
Авт. свид. 134857 и 138381, 1960.
- Виноградова С. В. Природа, № 8, 91 (1961).
- Виноградова С. В., Коршак В. В., Валецкий
П. М., Миронов Ю. В. Изв. АН СССР, серия химич.,
в печати.
- Виноградова С. В., Коршак В. В., Миронов
Ю. В., Валецкий П. М. Изв. АН СССР, серия химич.,
в печати.
- Гордон Г. Я. Успехи химии и технологии полимеров. М.,
Госхимиздат, 1960, стр. 67.
- Итоги науки. Химия и технология синтетических высокомолеку-
лярных соединений. Гетероцепные соединения. М., Изд-во
АН СССР, 1961, стр. 82.
- Князева Т. С., Коршак В. В., Акутин М. С., Ку-
лева М. М., Виноградова С. В., Родивилова
Л. А., Недопекина Т. П., Валецкий П. М., Мо-
розова С. А., Салазкини С. Н. Пласт. массы, № 12,
37 (1962).
- Коварская Б. М. Пласт. массы, № 10, 11 (1962).
- Коварская Б. М., Стрижкова А. С., Левантов-
ская И. И., Шабадаш А. Н., Нейман М. Б., Кор-
шак В. В., Виноградова С. В., Валецкий П. М.
Высокомолек. соед., 4, 433 (1962).
- Коршак В. В., Виноградова С. В. Изв. АН СССР,
ОХН, 1958, 637.
- Коршак В. В., Виноградова С. В. Высокомолек. соед.,
1, 834, 1482 (1959).
- Коршак В. В., Виноградова С. В. Усп. хим., 30, 421
(1961).
- Коршак В. В., Виноградова С. В., Артемова В. С.
Авт. свид. 133222, 1959.

- Коршак В. В., Виноградова С. В., Михайлов Г. П., Эйдельмант М. П. Авт. свид. 132399, 1959.
- Коршак В. В., Виноградова С. В., Лебедева А. С. Высокомолек. соед., 2, 61, 977, 1162 (1960).
- Коршак В. В., Виноградова С. В., Валецкий П. М., Мионов Ю. В. Высокомолек. соед., 3, 67 (1961).
- Коршак В. В., Виноградова С. В., Валецкий П. М., Салазкин С. Н. Высокомолек. соед., 3, 72 (1961).
- Коршак В. В., Виноградова С. В., Салазкин С. Н. Авт. свид. 140990, 1961.
- Коршак В. В., Фрунзе Т. М., Виноградова С. В., Курашов В. В. Высокомолек. соед., 3, 371, 984 (1961).
- Коршак В. В., Акутин М. С., Виноградова С. В., Родивилова Л. А., Валецкий П. М., Лебедева А. С., Салазкин С. Н. Пласт. массы, № 1, 9 (1962).
- Коршак В. В., Виноградова С. В., Валецкий П. М. Высокомолек. соед., 4, 987 (1962).
- Коршак В. В., Виноградова С. В., Салазкин С. Н. Высокомолек. соед., 4, 339 (1962).
- Коршак В. В., Виноградова С. В., УБань-юань. Высокомолек. соед., 4, 982, 1320 (1962).
- Коршак В. В., Виноградова С. В., Лебедева А. С. Высокомолек. соед., 4, 968 (1962).
- Коршак В. В., Виноградова С. В., Салазкин С. Н., Сидоров Т. А. Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 1416.
- Коршак В. В., Виноградова С. В., Валецкий П. М., Деборин М. Г. Лакокрасочные материалы и их применение, № 1, 3 (1963).
- Лебедева А. С. Кандидатская диссертация. ИНЭОС АН СССР, 1963.
- Михайлов Г. П., Эйдельмант М. П. Высокомолек. соед., 2, 287, 295 (1960).
- Фрунзе Т. М., Курашов В. В., Козлов Л. В. Усп. хим., 30, 593 (1961).
- Чжао Сян-цзунь, Валецкий П. М., Виноградова С. В., Глазунов П. Я., Коршак В. В., Рафиков С. Р., Цетлин Б. Л. (в печати).
- Eagelsson W. M. J. Polymer Science, 40, 299 (1959).
- Einhorn A. Ann., 300, 135 (1898).
- Conix A. Ind. Chim. Belge, 22, 1457 (1957).
- Conix A. Ind. Eng. Chem., 51, 147 (1959).
- Levine M., Temin S. C. J. Polymer Science, 28, 179 (1958).
- Schnell H. Angew. Chem., 68, 633 (1956).

Содержание

Введение	3
Способы получения полиарилатов	7
Поликонденсация хлорангидридов дикарбоновых кислот с двухатомными фенолами при повышенных температу- рах	8
Межфазная полиэтерификация	14
Химические свойства полиарилатов	29
Физические свойства полиарилатов	40
Термические свойства	40
Структура полиарилатов	50
Механические свойства	51
Электрические свойства	57
Растворимость	60
Молекулярный вес и полидисперсность	62
Применение полиарилатов	64
Литература	67

Василий Владимирович Коршак
Светлана Васильевна Виноградова

Полиарилаты

Утверждено к печати
Институтом элементарноорганических соединений
Академии наук СССР

Редактор *И. П. Лоскутова*
Технический редактор *А. П. Гусева*

Сдано в набор 11/XII 1963 г. Подписано к печати 3/III 1964 г.

Формат 84×108^{1/16}. Печ. л. 2,25=3,69 усл. печ. л.

Уч.-изд. л. 3,1 Тираж 4500 экз. Т-03424

Изд. № 2344. Тип. зак. № 3041. Темплан 1964 г. № 566

Цена 22 к.

Издательство «Наука»
Москва, К-62, Подсосенский пер., 21

2-я типография Издательства «Наука»
Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

Уважаемый читатель!

В магазинах книготоргов и «Академкнига»

Вы можете приобрести следующие книги

Издательства «Наука»

(Издательства Академии наук СССР):

- Андрянов К. А. Полимеры с неорганическими главными цепями молекул. 1962. 324 стр. 2 р. 05 к.
- Волькенштейн М. В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. 1959. 466 стр. 3 р. 37 к.
- Волькенштейн М. В. Молекулы и их строение. (Научно-популярная серия.). 1955. 230 стр. 38 коп.
- Гефтер Е. Л. Фосфорорганические мономеры и полимеры. 1960. 288 стр. 1 руб.
- Зарубежные промышленные полимерные материалы и их компоненты. Толковый словарь-справочник. 1963. 429 стр. 2 р. 50 к.
- Колесников Г. С. Синтез виниловых производных ароматических и гетероциклических соединений. 1960. 303 стр. 1 р. 90 к.
- Коршак В. В., Виноградова С. В. Гетероцепные полиэфирь. 1958. 403 стр. 1 руб.
- Коршак В. В., Фрунзе Т. М. Синтетические гетероцепные полиамиды. 1962. 524 стр. 3 р. 10 к.
- Кренцель Б. А., Рохлин М. И. Новая химия и ее сырьевая база. (Научно-популярная серия.) 1962. 104 стр. 18 коп.
- Петров А. Д., и др. Синтез кремнийорганических мономеров. 1961. 551 стр. 3 р. 05 к.
- Рафиков С. Р. и др. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. 1963. 335 стр. 2 р. 14 к.
- Топчиев А. В., Завгородний С. В., Крючкова В. Г. Реакция алкилирования органических соединений олефинами. 1962. 324 стр. 1 р. 67 к.
- Химия сераорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах. 1959. 376 стр. 60 коп.

Для получения книг почтой заказы просим направлять по адресу: Москва, Центр, Б. Черкасский пер., 2/10, магазин «Книга — почтой» конторы «Академкнига» или в ближайший магазин «Академкнига».

Адреса магазинов «Академкнига»:

Москва, ул. Горького, 6 (магазин № 1); Москва, ул. Вавилова, 55/5 (магазин № 2); Ленинград, Д-120, Литейный проспект, 57; Свердловск, ул. Белинского, 71-в; Новосибирск, Красный проспект, 51; Киев, ул. Ленина, 42; Харьков, Уфимский пер., 4/6; Алма-Ата, ул. Фурманова, 129; Ташкент, ул. Карла Маркса, 29; Баку, ул. Джапаридзе, 12.

«Академкнига»

ИСПРАВЛЕНИЯ И ОПЕЧАТКИ

Страница	Строка	Напечатано	Должно быть
4	9 сл.	$-(\text{CH}_2)_n$	$-(\text{CH}_2)_{11}-$
26	8 сл.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_6\text{H}_4\text{COOC}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OOC}_6\text{H}_4\text{COOC}_2\text{H}_5$
26	9 сл.	$)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCC}_6\text{H}_5$	$)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OOC}_6\text{H}_5$
53	4 св.	рекристаллизац	рекристаллизации

ИСПРАВЛЕНИЯ И ОПЕЧАТКИ

Страница	Строка	Напечатано	Должно быть
4	9 сл.	$-(\text{CH}_2)_n$	$-(\text{CH}_2)_{11}-$
26	8 сл.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_6\text{H}_4\text{COOC}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OOC}_6\text{H}_4\text{COOC}_2\text{H}_5$
26	9 сл.	$)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCC}_6\text{H}_5$	$)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OOC}_6\text{H}_5$
53	4 св.	рекристаллизац	рекристаллизации