

ПОЛИАРИЛАТЫ

В. В. Коршак и С. В. Виноградова

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	421
II. Способы получения полиарилатов	421
1. Реакция перэтерификации	421
2. Взаимодействие хлорангидридов дикарбоновых кислот с двухатомными фенолами	422
3. Получение полиарилатов из дикетенов и двухатомных фенолов	437
III. Свойства полиарилатов	437
1. Химические свойства	437
2. Физические свойства	441
IV. Применение полиарилатов	468

I. ВВЕДЕНИЕ

Полиарилаты представляют собой гетероцепные сложные полиэфиры двухатомных фенолов. Первые представители полимеров этого типа были получены свыше 60 лет назад в 1898 г. Эйнхорном¹, который осуществил взаимодействие фосгена с пирокатехином, резорцином и гидрохиноном, приведшее в случае пирокатехина к циклическому мономерному карбонату, а в случае гидрохинона и резорцина к полимерным продуктам. В 1902 г. Бишофф и Хеденштрем² описали получение полиарилатов щавелевой кислоты взаимодействием дифенилоксалата с гидрохиноном и резорцином.

В научной литературе вплоть до недавнего времени отсутствовали работы по полиарилатам, однако за последнее десятилетие в печати стали появляться сообщения, посвященные этому классу полимеров. Особенное внимание исследователей к полиарилатам было привлечено после опубликования Шнеллем³ результатов исследования поликарбонатов, полиэфиров двухатомных фенолов различного строения и угольной кислоты, обладающих рядом практически ценных свойств. С этого времени систематически публикуются статьи, посвященные изучению этого типа полиарилатов⁴⁻²⁸.

Начали появляться данные и о других полиарилатах²⁹⁻⁷², из которых наибольший интерес представляют полиэфиры двухатомных фенолов и ароматических дикарбоновых кислот^{31-40, 46, 47, 48, 51-54, 70, 71}, а также некоторые смешанные полиэфиры двухатомных фенолов^{33-35, 54, 72}. Этим полиэфирам свойственны такие ценные качества, как высокая температура размягчения, хорошие диэлектрические показатели, высокая стойкость к действию химических агентов, способность образовывать прочные пленки и т. п. Есть все основания полагать, что в недалеком будущем они найдут широкое практическое применение.

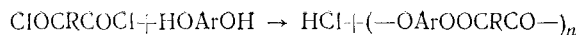
II. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИАРИЛАТОВ

1. РЕАКЦИЯ ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ:

Получение полиарилатов из диацетатов двухатомных фенолов и дикарбоновых кислот.

Волегрон и Ридер³⁰, Левин и Темин⁴⁸ описали получение полиарилатов взаимодействием диацетатов двухатомных фенолов с дикарбоно-

ратурах. Синтез полиарилатов поликонденсацией хлорангидридов дикарбоновых кислот и двухатомных фенолов:



при повышенных температурах описан в работах ^{31-35, 39, 41-45, 49, 56-69}.

Коршак и Виноградова синтезировали некоторые полиарилаты нагреванием хлорангидрида дикарбоновой кислоты с двухатомным фенолом сначала в токе азота, затем в вакууме ($\sim 1-2$ мм рт. ст.). Ими были получены полиэферы терефталевой и изопталеваей кислот с *о,о'*-диоксифенилом ³¹, полиэфир себаценоваей кислоты с резорцином и дианом ³⁵ и другие полиарилаты.

Многие исследователи применяли метод поликонденсации в расплаве для получения фосфорсодержащих полиарилатов из хлорокиси фосфора, дихлорангидридов кислот фосфора (фосфиновых, фосфинистых, тиофосфиновых, амидофосфиновых) и двухатомных фенолов ^{41-45, 56-66}.

Обычно при получении этих полиарилатов реакцию проводят при эквимолярном соотношении исходных веществ, повышенной температуре и при перемешивании реакционной смеси, часто в присутствии катализаторов (например, галогидных солей тяжелых металлов).

Для более быстрого удаления образующегося в процессе реакции хлористого водорода и исключения воздуха реакцию проводят в токе инертного газа. На последней стадии процесса температуру реакции повышают (иногда до $250-300^\circ$) и применяют вакуум ⁵⁷.

Пийроя ⁴⁴ исследовал механизм и кинетику поликонденсации в расплаве резорцина с фенилоксифосфорилдихлоридом при температурах $110, 150$ и 200° , продолжительности реакции от 8 до 25 часов и эквимолярном соотношении исходных веществ. В некоторых опытах это соотношение исходных веществ не сохранялось.

Исследование Пийроя ⁴⁴ показало, что выход полиэфира и его молекулярный вес находятся в линейной зависимости от температуры реакции. Нарушение эквимолярного соотношения исходных веществ вызывает значительное уменьшение молекулярного веса полимера. Образование полиэфира в первые часы опыта протекает очень интенсивно, а в дальнейшем значительно замедляется. При 150° молекулярный вес и выход полиэфира после 20 часов больше не увеличивается, хотя часть исходных веществ остается непрореагировавшей. Автор считает, что торможение скорости реакции обуславливается высокой вязкостью реакционной смеси.

Стремясь увеличить скорость взаимодействия резорцина с фенилоксифосфорилдихлоридом Раудсепп и Пийроя ⁴⁵, исследовали каталитическое действие хлористого кальция и хлористого алюминия на поликонденсацию. Оказалось, что при применении хлористого кальция реакцию можно проводить при более низких температурах. Так, при 110° молекулярный вес полиэфира достигает 1350 уже через 8 часов; полиэферы максимального молекулярного веса (~ 2300) были получены при 150° . В присутствии хлористого алюминия были получены полиэферы с молекулярным весом до 2500, причем все исходные вещества полностью вступали в реакцию. Авторы считают, что причиной остановки роста молекулярного веса полиэфира в исследуемой реакции является высокая вязкость реакционной среды.

Авторы ⁴⁵ подвергли полиэфир молекулярного веса ~ 2500 , полученный поликонденсацией в расплаве при 150° в присутствии хлористого алюминия, дальнейшей поликонденсации в хлорбензоле. В результате им удалось получить полимер с молекулярным весом ~ 5000 . Еще большего увеличения молекулярного веса полиэфира (до ~ 7500) авторам удалось достигнуть при добавлении к хлорбензолу пиридина для связывания выделяющегося в процессе реакции хлористого водорода.

Метод синтеза полиарилатов из хлорангидридов дикарбоновых кислот и двухатомных фенолов поликонденсацией в расплаве имеет ограниченное применение и не может быть распространен на полиарилаты, обладающие высокими температурами размягчения — полиарилаты из терефталевой кислоты и гидрохинона, резорцина, диана и других. Благодаря высоким температурам размягчения этих полиэфиров, реакционная масса вскоре после начала реакции затвердевает и ее невозможно без разложения перевести в расплав. В результате реакция останавливается на очень ранней стадии. Этого можно избежать, проводя поликонденсацию в растворе.

Большинство однородных и смешанных полиарилатов, описанных Коршаком и Виноградовой^{31, 32–35}, получены именно этим методом: поликонденсацией хлорангидридов дикарбоновых кислот с двухатомными фенолами в высококипящем растворителе в токе азота при повышенных температурах.

Коршак и Виноградова³² исследовали также кинетику и механизм взаимодействия хлорангидридов дикарбоновых кислот с двухатомными фенолами в растворе динила на примерах взаимодействия хлорангидридов изофталевой и терефталевой кислот с дианом в интервале температур 150–210°, хлорангидрида терефталевой кислоты с *о,о'*-диоксидифенилом, резорцином и гидрохиноном при 170°, а также хлорангидрида себациновой кислоты с дианом при 150°.

Оказалось, что исследованные реакции протекают по бимолекулярному механизму. В табл. 1 приведены данные о константах скоростей и степенях завершенности реакций.

ТАБЛИЦА 1

*Константы скорости и степень завершенности реакции
хлорангидридов дикарбоновых кислот и двухатомных фенолов*

Исходные вещества	Температура реакции, °C	Константа скорости, л/моль/сек 10 ⁵	Степень завершенности реакции через 7 часов
$\text{HO} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{OH} +$ (I)	150	5,72	0,17
	170	10,70	0,26
	180	17,99	0,38
	200	50,30	0,63
	210	92,00	0,72
+ хлорангидрид изофталевой к-ты			
(I) + хлорангидрид терефталевой кислоты (II)	150	2,99	0,09
	170	6,56	0,17
	180	14,30	0,33
	190	30,40	0,46
	210	79,60	0,64
(I) + хлорангидрид себациновой кислоты	150	34,40	—
<i>о, о'</i> -диоксидифенил + (II)	170	6,90	0,16
Резорцин + (II)	170	7,06	0,19
Гидрохинон + (II)	170	11,70	0,27

Авторы показали также, что изменение констант скоростей реакции диана с хлорангидридами терефталевой и изофталевой кислот протекает в согласии с уравнением Аррениуса (см. рис. 1). Обработка экспериментальных данных по методу наименьших квадратов для этих двух реакций дала уравнения Аррениуса в следующем виде: $K = 7,13 - 4963/T$ и $K = 5,81 - 4308/T$, соответственно. По этим уравнениям энергия активации взаимодействия хлорангидрида изофталевой кислоты с 4,4'-диоксидифенил-2,2-пропаном составляет 19700 кал при факторе вероятности $0,646 \cdot 10^6$. Энергия активации реакции хлорангидрида терефталевой кислоты с дианом равна 22700 кал, при факторе вероятности

$0,135 \cdot 10^8$. Более высокое значение фактора вероятности взаимодействия хлорангидрида терефталевой кислоты с 4,4'-диоксидифенилпропаном авторы объяснили пространственным эффектом: реакционноспособные группы в хлорангидриде изофталевого кислоты создают большие препятствия к приближению второй молекулы, чем в случае пара-положения их в ароматическом ядре.

Сопоставление констант скоростей различных реакций, приведенных в табл. 1 позволило сделать заключение о влиянии строения исходных веществ на скорость реакции³². Оказалось, что хлорангидрид изофталевого кислоты реагирует с дианом с большей скоростью, чем хлорангидрид терефталевой кислоты. Замена хлорангидрида ароматической кислоты на хлорангидрид алифатической кислоты сильно увеличивает скорость реакции. Так, хлорангидрид себаценовой кислоты при 150° взаимодействует с дианом со скоростью, приблизительно в 60 раз превышающей скорость взаимодействия хлорангидрида изофталевого кислоты и в 115 раз скорость взаимодействия хлорангидрида терефталевой кислоты.

Скорость реакции зависит также и от строения применяемого двухатомного фенола. Диан, резорцин, гидрохинон и *o,o'*-диоксидифенил по скорости реакции с хлорангидридом терефталевой кислоты при 170° располагаются следующим образом: гидрохинон > резорцин > *o,o'*-диоксидифенил > диан.

Авторами³² показано также, что к определенному моменту реакции степень ее завершенности возрастает с ростом температуры и с увеличением концентрации реагирующих веществ. На рис. 2 представлено графически изменение в ходе реакции при 220° хлорангидрида изофталевого кислоты с дианом состава реакционной смеси и приведенной вязкости полиэфира в крезоле. Из рис. 2 видно, что с увеличением продолжительности реакции наблюдается непрерывный рост приведенной вязкости полиэфира в крезоле, то есть его молекулярного веса.

Тот же факт, что количество полимера практически мало меняется через три часа после начала реакции, а количество низкомолекулярной части к этому времени уже весьма незначительно, несомненно указывает на то, что рост цепи полимера в это время осуществляется в основном за счет полимерных молекул.

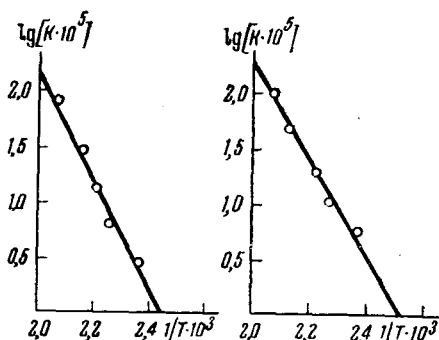


Рис. 1. Зависимость констант скоростей от температуры для взаимодействия диана, а — с хлорангидридом терефталевой кислоты, б — с хлорангидридом изофталевого кислоты

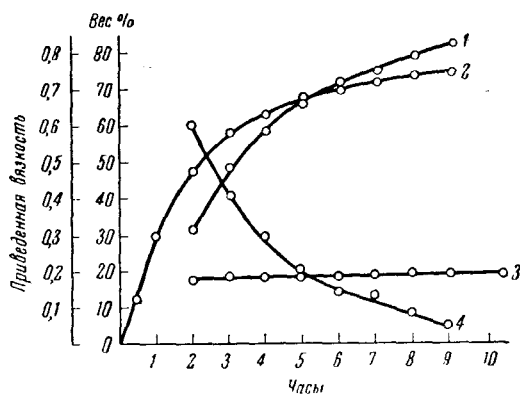


Рис. 2. Кинетика поликонденсации хлорангидрида изофталевого кислоты с дианом при 220° , 1 — изменение количества хлористого водорода, выделяющегося в процессе реакции; 2 — изменение количества полиэфира в реакционной массе; 3 — изменение количества исходных веществ и низкомолекулярного полиэфира в реакционной массе; 4 — изменение приведенной вязкости полиэфира

Детальное изучение влияния различных факторов на поликонденсацию хлорангидрида терефталевой кислоты с дианом было проведено Коршаком с сотрудниками³⁹. Ими исследовано влияние на приведенную вязкость полиэфира и его выход, температуры и продолжительности реакции, природы растворителей, соотношения исходных веществ и т. п.

ТАБЛИЦА 2

Зависимость приведенной вязкости в трикрезоле и выхода полиагилатов из дихлорангидрида терефталевой кислоты и диана от природы растворителя и концентрации исходных веществ

Концентрация исходных веществ, моль/л	Приведенная вязкость в трикрезоле			Выход, %		
	диголил-метан *	динил	тетралин **	диголил-метан	динил	тетралин
0,05	0,30	0,25	0,15	44,0	70,0	—
0,10	0,40	0,33	0,20	57,0	70,0	15,2
0,20	0,42	0,35	0,22	67,0	76,5	48,0
0,30	0,40	0,29	0,26	67,0	81,5	70,0
0,40	0,49	0,43	0,30	71,0	76,0	73,0
0,60	0,62	0,42	0,28	76,0	81,0	43,5
	(0,69)					
0,80	0,60	0,47	0,36	73,5	75,0	46,0
1,00	0,54	0,50	0,30	81,0	77,0	58,0
	(0,60)					

* Поликонденсация проводилась в токе азота с постепенным повышением температуры от 100 до 220° за 3 часа, а затем при 220° в течение 10 часов.

** Поликонденсация проводилась в токе азота с постепенным повышением температуры от 100 до 195° за 2,5 часа, а затем при 195° в течение 10 часов.

Из полученных данных видно (см. табл. 2), что полиарилаты с наибольшей вязкостью получаются в растворе диголилметана при концентрации исходных веществ 0,6 моль/л.

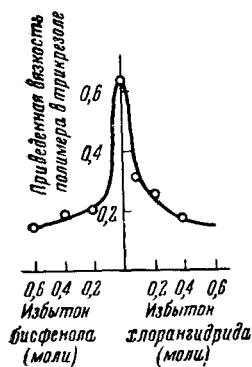


Рис. 3. Изменение приведенной вязкости полиарилата в крезоле в зависимости от соотношения взятых исходных веществ

В диниле и тетралине были получены плохо промываемые полимеры серого цвета, в диголилметане полимеры имели светложелтую окраску и промывались хорошо.

Исследование влияния на приведенную вязкость полиарилата температуры (220 и 240°) и продолжительности поликонденсации в растворе диголилметана показало, что наилучшие результаты получаются при 220°. Авторами³⁹ установлено, что полиарилаты наибольшего молекулярного веса получаются при эквимольном соотношении исходных веществ. На рис. 3 показано, как изменяется приведенная вязкость полиэфира в зависимости от соотношения в реакции исходных веществ.

Ямагути, Такаянаги и Курияма⁴⁹ описали получение полигидрохинонадипината нагреванием хлорангидрида адипиновой кислоты с гидрохиноном в нитробензоле и атмосфере инертного газа.

Исследовано^{43, 69} влияние различных факторов на реакцию дихлорангидрида метилфосфиновой кислоты с гидрохиноном в диниле в интервале температур 140—170°; найдено, что степень завершенности реакции увеличивается с ростом

температуры и с увеличением концентрации реагирующих веществ (см. рис. 4). Особенно быстрое возрастание степени завершенности реакции наблюдается в первые часы, когда главным образом взаимодействуют исходные вещества. Определение в ходе реакции состава реакционной

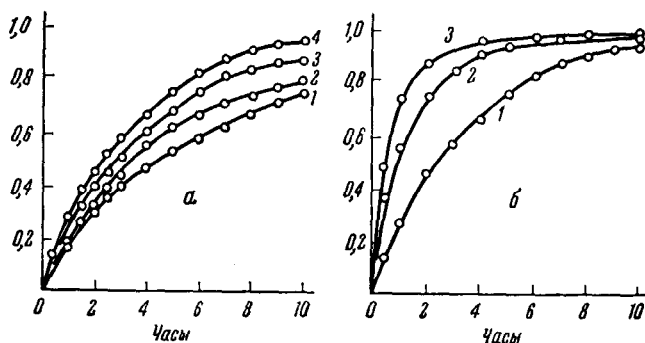


Рис. 4. Степень завершенности реакции (ордината) дихлорангидрида метилфосфиновой кислоты с гидрохиноном в растворе нитробензола: *a* — при различных температурах проведения реакции; 1 — 140, 2 — 150, 3 — 160, 4 — 170°; *б* — при различных начальных концентрациях исходных реагентов (170°): 1 — 0,1 моль/л, 2 — 0,3 моль/л, 3 — 0,5 моль/л

смеси и приведенной вязкости полиарилата (см. рис. 5) показало, что по мере прохождения реакции наблюдается рост молекулярного веса полиэфира. Сопоставление этого факта с количеством в реакционной смеси исходных веществ и полимера позволило авторам заключить, что рост цепи полимера через 4—5 часов от начала реакции осуществляется в основном за счет реакции между собой полимерных молекул. Реакция дихлорангидрида метилфосфиновой кислоты с гидрохиноном по своим закономерностям подчиняется реакции второго порядка. При 150° константа скорости реакции равна 0,000330, при 160° — 0,000444, при 170° — 0,000557 л/моль · сек. Авторы⁴³ установили, что изменение констант скоростей реакции от температуры подчиняется закону Аррениуса. Энергия активации этого процесса равна 10470 ± 700 кал/моль.

Синтез фосфорсодержащих полиарилатов из хлорокиси фосфора и дихлорангидридов кислот фосфора и двухатомных фенолов при поликонденсации в растворе описан и в других работах^{57, 61, 67, 88}.

б. Получение полиарилатов межфазной поликонденсацией. Впервые метод межфазной поликонденсации для получения полиарилатов применил еще в 1898 г. Эйхорн¹. Однако применение и детальное исследование

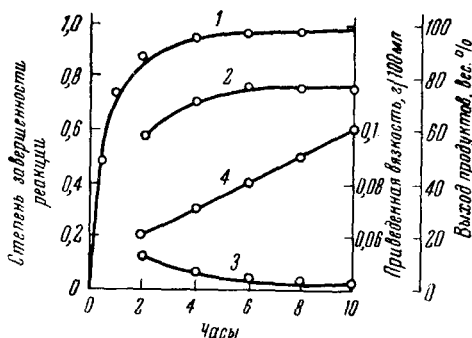


Рис. 5. Кинетика реакции дихлорангидрида метилфосфиновой кислоты с гидрохиноном в нитробензоле. Концентрация 0,5 моль/л, т. 170°: 1 — изменение степени завершенности реакции, 2 — изменение выхода общего количества полиэфира; 3 — изменение количества низкомолекулярной части, 4 — изменение приведенной вязкости полиэфира

дование этого метода для синтеза полимеров началось лишь в последние годы ^{3, 20, 21, 35-37, 46, 47, 51-54}.

Сущность метода межфазной полиэтерификации в том, что реакция между хлорангидридом дикарбоновой кислоты и двухатомным фенолом протекает на границе раздела двух фаз при соединении раствора хлорангидрида дикарбоновой кислоты в органическом растворителе с водным щелочным раствором двухатомного фенола. Реакция проводится при атмосферном давлении, при низкой, чаще всего комнатной, температуре, в очень короткие сроки (минуты).

Преимущества этого метода синтеза полиарилатов по сравнению с методом их получения поликонденсацией в токе инертного газа при повышенных температурах в растворе или в расплаве, иногда в течение многих часов и с применением вакуума на последних этапах реакции в расплаве совершенно очевидны. Преимущество поликонденсации на границе раздела фаз заключается и в том, что этим методом можно получать полимеры из термически нестойких исходных веществ, а также из веществ, содержащих реакционноспособные группировки (например, двойные связи), способные изменяться в условиях обычной равновесной поликонденсации.

В настоящее время имеются литературные данные, из которых можно заключить, что методом межфазной полиэтерификации удастся получать полиарилаты значительно более высокого молекулярного веса (до 275 000⁴⁷), чем молекулярные веса полиэфиров, получаемых поликонденсацией при повышенных температурах.

Сведения о механизме и закономерностях полиэтерификации, протекающей на границе раздела фаз, приведены в очень немногих работах ^{36-38, 52-54}. Морган⁵³, высказывая предположение о механизме полиэтерификации, протекающей на границе раздела фаз, считает, что поликонденсация, по-видимому, осуществляется за счет нуклеофильной атаки фенолята на хлорангидрид дикарбоновой кислоты. Реакция взаимодействия двухатомного фенола с хлорангидридом кислоты при комнатной температуре идет медленно, если фенол присутствует не в виде иона фенолята.

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

Коршак, Виноградова и Лебедева³⁶ на примере изучения межфазного взаимодействия хлорангидрида изофталевой кислоты с дианом показали, что выход полиарилата существенным образом зависит от интенсивности перемешивания реакционной массы. При увеличении скорости вращения мешалки с 500 об/мин до 1500—1700 об/мин. выход полимера возрастал с 46 до 93%.

Большое влияние на приведенную вязкость и выход полиарилата оказывает также присутствие в реакционной смеси эмульгатора, его природа и количество. Исследовано влияние на межфазную полиэтерификацию хлорангидрида изофталевой кислоты и 4,4'-диоксидифенил-2,2-пропана таких эмульгаторов, как стеарат натрия, «мерзозит» (натриевые соли жирных сульфокислот), «новость» (сульфопроизводные высокомолекулярных жирных спиртов), ОП-20 (моно- и диалкилфениловые простые эфиры полиэтиленгликоля), трилон Б (динатриевая соль этилендиаминотетрауксусной кислоты), «некаль» (смесь натриевых солей моно-, ди- и втор.-трибутилнафталинсульфокислот).

Лучшие результаты были получены при использовании в качестве

эмульгаторов мерзолата и некаля. Так, приведенная вязкость полиарилата в крезоле, полученного при применении некаля, составляла 1,44, а при применении мерзолата — 1,54, в то время как приведенная вязкость полиарилата, полученного в тех же условиях без эмульгатора, составляла всего лишь 1,02. Следовательно, применение мерзолата и некаля способствует образованию полиарилата большего молекулярного веса.

Исследовано влияние концентрации эмульгатора на приведенную вязкость и выход полиарилата. Полученные результаты показали, что оптимальная концентрация мерзолата равна одному весовому проценту; для некаля оптимальная концентрация составляет 1—2 вес. %.

Влияние природы эмульгатора на вязкость растворов смешанного полиарилата, получаемого из диана и смеси хлорангидридов изофталевой и терефталевой кислот, взятых в соотношении 50 : 50 (мол. %), исследовал также Эрикссон⁵⁴. В качестве эмульгаторов он использовал: тритон-X-100, представляющий собой неионный детергент типа полиоксиэтилена, МР-189 (натриевая соль сульфированной фракции керосина) и дюпонол-МЕ (натриевая соль жирного спирта, в основном лаурилсульфат натрия). Как видно из табл. 3, наилучшим эмульгатором оказался дюпонол-МЕ.

На приведенную вязкость полиарилата оказывает также влияние скорость и порядок прибавления исходных веществ³⁶. При одинаковых условиях опыта наибольшими приведенными вязкостями обладают полиэферы, полученные при прибавлении раствора хлорангидрида изофталевой кислоты (в *p*-ксилоле) к щелочному раствору диана. Кроме того, на приведенную вязкость образующегося полиэфира оказывает влияние и продолжительность прибавления реагента. Наилучшие результаты были получены при добавлении реагентов в течение 9—18 минут.

На выход полиэфиров существенного влияния не оказывает ни порядок прибавления реагентов, ни продолжительность прибавления. Выходы полиэфиров колеблются в пределах 85—94 %.

Большое влияние на молекулярный вес образующегося полиэфира оказывает концентрация реагирующих веществ. Коршак, Виноградова и Лебедева³⁶ привели данные зависимости выхода полиарилата из хлорангидрида изофталевой кислоты и диана и его приведенной вязкости от концентрации (при равных концентрациях) реагирующих веществ. Как видно из рис. 6, приведенная вязкость полиэфира изменяется по кривой с максимумом, приходящимся на концентрацию исходных веществ 0,10 моль/л. Ниже и выше этой концентрации наблюдается уменьшение приведенной вязкости полиэфира. Применение растворов с концентрацией большей, чем 0,30 моль/л, на величину приведенной вязкости влияния не оказывает. Изменение концентрации исходных веществ не влияет существенно на выход полиэфира, который колеблется в пределах 78—91 %.

Исследована зависимость приведенной вязкости полиэфира и его выхода от природы растворителя (см. табл. 4). В качестве растворите-

ТАБЛИЦА 3

Влияние природы эмульгатора на вязкость смешанного полиарилата диана, изофталевой и терефталевой кислот (состав = 1 : 0,5 : 0,5)

Растворитель	Диспергатор	η	Выход, %
Трихлорэтилен	МР-189	0,74	92
То же	Тритон-X-100	0,74	92
» »	Дюпонол-МЕ	1,45	92
Толуол	МР-189	0,92	92
То же	Тритон-X-100	0,88	92
» »	Дюпонол-МЕ	1,46	95
о-Дихлорбензол	МР-189	0,45	92
То же	Тритон-X-100	0,64	—
» »	Дюпонол-МЕ	1,00	89

Примечание. $\eta = \frac{\ln \eta_{\text{отн.}}}{c}$ изме-

рена при 0,5% концентрации в смеси сим. тетрачлорэтана и фенола, 40/60 (вес. %) при 30°.

лей были использованы самые разнообразные соединения: алифатические углеводороды (*n*-гептан), ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилолы), хлорированные алифатические углеводороды (хлоро-

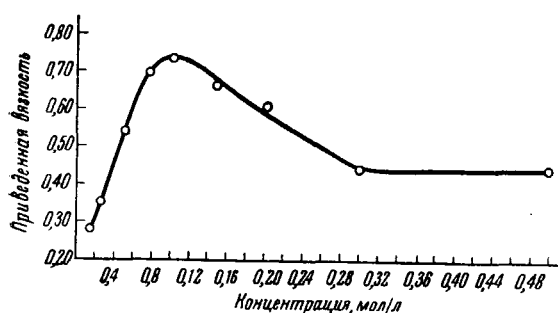


Рис. 6. Изменение приведенной вязкости полиэфира в крезоле в зависимости от концентрации реагирующих веществ

форм, четыреххлористый углерод, дихлорэтан и симм-тетрахлорэтан), хлорированные ароматические углеводороды (хлорбензол), а также тетралин, серный и петролейный эфиры.

Оказалось, что природа растворителя сильно влияет на приведенную вязкость получающегося полиэфира. В отсутствие эмульгатора наибольшей приведенной вязкостью обладали полиэфиры, полученные при применении

в качестве растворителей хлорангидрида изопфталевой кислоты, ароматических углеводородов, причем наилучшие результаты получались с ксилолами. В ряду изомерных ксилолов приведенная вязкость полиэфиров увеличивается следующим образом: *p*-ксилол > *m*-ксилол > *o*-ксилол.

ТАБЛИЦА 4

Влияние природы растворителя на приведенную вязкость и выход полиарилата

Растворитель хлорангидрида изопфталевой кислоты	Опыты в присутствии эмульгатора (некаля) *		Опыты без эмульгатора	
	приведенная вязкость полиэфира в крезоле	выход, в %	приведенная вязкость полиэфира в крезоле	выход, %
<i>p</i> -Ксилол	1,46	80	1,02	88
Тетралин	0,64	80	0,28	86
<i>n</i> -Гептан	0,94	84	0,30	Количественный
Четыреххлористый углерод	1,12	83	0,40	То же
Хлороформ	0,44	77	0,12	» »
Дихлорэтан	0,72	80	0,16	80
Тетрахлорэтилен	1,02	82	—	—
Трихлорэтилен	0,96	80	—	—
Хлорбензол	0,72	80	0,20	83
Этиловый эфир	0,58	87	0,33	77
Петролейный эфир с т. кип. 70—72°	—	—	0,22	91
Тетрахлорэтан	—	—	0,10	17
Бензол	—	—	0,25	91
Толуол	—	—	0,26	84
<i>m</i> -Ксилол	—	—	0,60	88
<i>o</i> -Ксилол	—	—	0,45	80

* Применялся 1,5% раствор некаля в водном слое.

Применение эмульгатора позволяет расширить круг растворителей для полиэтерификации, протекающей на границе раздела двух фаз³⁸. В табл. 4 приведены также данные о приведенных вязкостях и выходах

полиэфиров, полученных межфазной полиэтерификацией в присутствии некаля при применении различных растворителей хлорангидрида изотермической вязкости полиарилатов во всех случаях способствует увеличению вязкости полиарилатов в крезоле приблизительно в 2—3 раза (см. табл. 4) по сравнению с приведенными вязкостями полиарилатов, полученных в отсутствие эмульгатора. Так, полиэфиры с высокими вязкостями были получены при применении не только *p*-кислота, но и *n*-гептана, четыреххлористого углерода, тетрахлорэтана, трихлорэтилена.

ТАБЛИЦА 5
Влияние природы растворителя на вязкость смешанного полиарилата

Выход, %	Полн-эфир	η	Растворитель	
			хлорангидрида	кислота
89			Хлороформ	
95		1,73	1,1,2-Трихлорэтан	
92		1,59	Дихлорэтилен	
94		2,02	Трихлорэтилен	
89		1,00	<i>o</i> -Дихлорбензол	
87		0,86	<i>o</i> -Нитротолуол	
95		1,62	Толуол	
92		1,15	Ксилол	Линкотекасан
94		1,38		

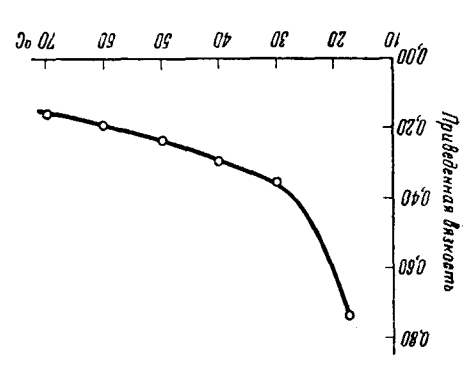
При мечании η — из-мерена при 0,5% концентрации в растворе тетрахлорэтана и фенола (10/60 вес. %) при 30°.

$$\eta = \frac{c}{\ln \eta_{\text{отн.}}}$$

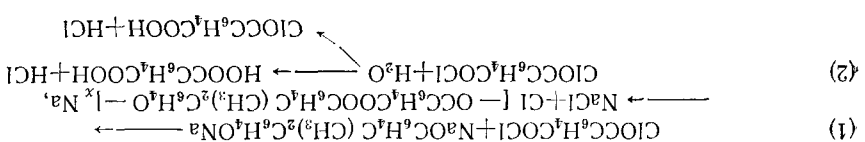
которые служат хорошими растворителями для смешанных полиарилатов, получают полиэфиры наибольшего молекулярного веса. По Эрикссону⁵⁴, эти растворители способствуют образованию пленки полимера на поверхности раздела, через которую мигрирует хлорангидрид кислоты для реакции с феноксидными ионами в водной фазе. Если полимер становится нерастворимым в органической фазе, ненабухающая пленка полимера препятствует миграции молекул хлорангидрида и тем самым ограничивает выход и молекулярный вес полимера.

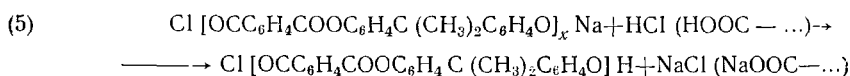
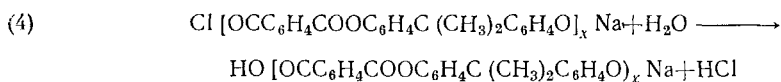
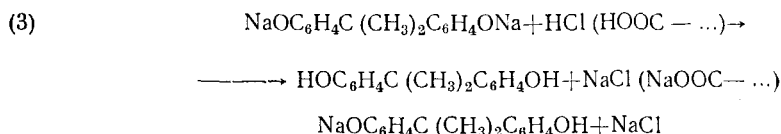
Влияние температуры исследовано³⁶ на примере межфазной поликонденсации хлорангидрида изотермической вязкости с дианом при 20, 30, 50, 60 и 70°. Оказалось (см. рис. 7), что приведенная вязкость полиарилата уменьшается от 0,74 до 0,16 с увеличением температуры реакции от 20 до 70°. Выход полиарилата с ростом температуры реакции также несколько уменьшается и составляет при 70° — 75%, при 20° — 88%.

Рис. 7. Изменение приведенной вязкости полиэфира в крезоле в зависимости от температуры реакции.



При полиэтерификации на границе раздела фаз, когда одна из фаз водная, возможны следующие типы конкурирующих реакций:





Первая из них приводит к синтезу полимера. Остальные (2—5) препятствуют его образованию, превращая исходные вещества или растущие цепи в нереакционноспособные, то есть вызывая обрыв цепи. То обстоятельство, что в большинстве исследованных случаев полимеры

получались с хорошими выходами, свидетельствует, по мнению авторов, о преобладании первого типа реакции, которая, очевидно, протекает со значительно большей скоростью, чем другие реакции.

Уменьшение молекулярного веса полиэфира и его выхода с ростом температуры, по-видимому, можно объяснить возрастающей ролью в процессе поликонденсации этих реакций, скорость которых, конечно, возрастает при повышенных температурах. В результате уничтожения реакционноспособных групп исходных веществ, с одной стороны, умень-

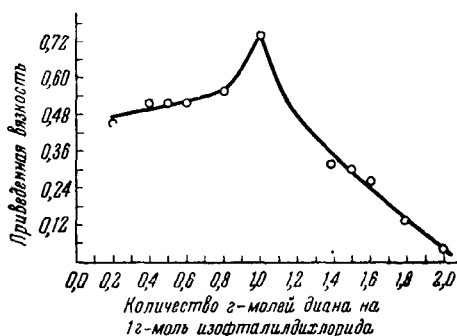


Рис. 8. Изменение приведенной вязкости полиэфира в крезоле в зависимости от соотношения исходных веществ.

шается выход полимера, с другой, — нарушается соотношение исходных веществ, что приводит в конечном итоге к обрыву полимерной цепи, то есть, к уменьшению молекулярного веса полиэфира. Эти реакции могут затрагивать и функциональные группы растущей цепи и, тем самым, также обрывать цепь.

На многочисленных примерах классической равновесной поликонденсации показано, что соотношение исходных веществ оказывает большое влияние на величину молекулярного веса полимера^{73, 74}. Проведены³⁷ работы по выяснению влияния соотношения исходных веществ на молекулярный вес и выход полиэфира при проведении полиэтерификации на границе раздела двух фаз.

На рис. 8 представлено, изменение приведенной вязкости полиарилата, полученного из хлорангидрида изофталевой кислоты и диана, в зависимости от соотношения исходных веществ. Едкий натр во всех опытах был взят в количестве, эквивалентном диолу, то есть соотношение диола к едкому натру составляло 1 : 2.

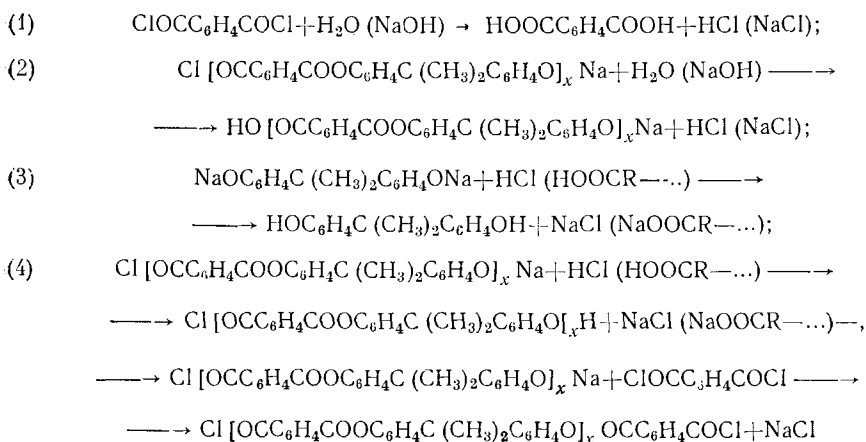
Как видно из рис. 8, наибольшей приведенной вязкостью (т. е. наибольшим молекулярным весом) обладает полиарилат, полученный при эквимольном соотношении исходных веществ. Увеличение содержания как хлорангидрида изофталевой кислоты (слева от максимума), так и двухатомного фенола (справа от максимума) вызывает уменьшение приведенной вязкости полиарилата, причем большее в случае избытка диана.

80%-ный избыток хлорангидрида изофталевой кислоты вызывает уменьшение приведенной вязкости полиэфира менее, чем вдвое (от 0,74 при эквимолекулярном соотношении исходных веществ до 0,46 при 80% избытке хлорангидрида).

Авторы сопоставили характер изменения молекулярного веса полиэфира в зависимости от избытка кислотного компонента в приведенном выше примере и при поликонденсации в расплаве этиленгликоля с адипиновой кислотой^{73, 74} и отметили, что как в том, так и в другом случае с увеличением избытка кислотного реагента молекулярный вес полимера падает. Однако в случае поликонденсации этиленгликоля с адипиновой кислотой 80 мол. %-ный избыток адипиновой кислоты вызывает уменьшение молекулярного веса полиэфира приблизительно в 6 раз.

Из этих данных сделано заключение, что при полиэтерификации на границе раздела двух фаз, как и при поликонденсации в расплаве, соотношение исходных веществ оказывает большое влияние на молекулярный вес получаемого полиэфира, однако механизм действия избыточного компонента различен.

Как уже было отмечено, при полиэтерификации на границе раздела двух фаз, когда одна из фаз водная, возможны конкурирующие реакции. Одни из них приводят к синтезу полиэфира, другие — к обрыву реакционной цепи. При наличии в реакционной смеси избытка хлорангидрида изофталевой кислоты возможны следующие реакции, препятствующие росту полиэфирной цепи



То обстоятельство, что во всех опытах этой серии авторы получали полимеры с хорошими выходами, несомненно указывало на незначительность реакций (1) и (3); однако какое-то количество хлорангидрида изофталевой кислоты все-таки гидролизовалось. Тот факт, что полиэфирам, полученным при избытке хлорангидрида изофталевой кислоты, были свойственны большие приведенные вязкости, чем полиэфирам, полученным при избытке диана, по мнению авторов, может быть объяснен частичной гидролизуемостью хлорангидрида изофталевой кислоты, которая компенсируется наличием его избытка фактически уменьшая этот избыток.

При поликонденсации в расплаве избыточный компонент играет двоякую роль. С одной стороны, при определенных условиях на определенном этапе реакции он может вызывать обрыв реакционной цепи, приводя к тому, что большинство образовавшихся полимерных молекул будет иметь на концах цепи одинаковые функциональные группы; с другой, — избыточный компонент будет вызывать деструкцию полимерных цепей (в первую очередь наиболее длинных), что также будет способствовать уменьшению молекулярного веса полимера.

При полиэтерификации на границе раздела двух фаз деструктивные реакции, очевидно, отсутствуют. Поэтому уменьшение молекулярного веса полимера может происходить только за счет обрыва растущей полимерной цепи. Этим обстоятельством и объясняется то, что избыток кислотного компонента при межфазной полиэтерификации значительно менее эффективен (с точки зрения уменьшения молекулярного веса полиэфира), чем при полиэтерификации в расплаве или в гомогенном растворе при повышенных температурах.

Как было отмечено выше, помимо реакции гидролиза, приводящей к обрыву полимерной цепи, росту молекулярного веса полиэфира препятствует также превращение

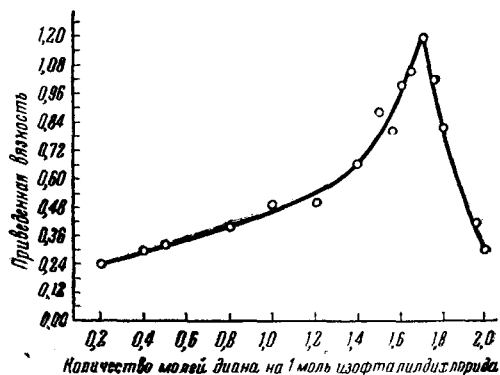


Рис. 9. Изменение приведенной вязкости полиэфира в крезоле в зависимости от соотношения исходных веществ

фенолятной группы в гидроксильную за счет взаимодействия фенолята или полимера с хлористым водородом [реакции (3) и (4), стр. 433], получающимся при гидролизе хлорангидридных групп. Стремясь исключить влияние хлористого водорода на поликонденсационный процесс при изучении влияния соотношения исходных веществ, Коршак с сотрудниками провели серию опытов, в которых едкий натр был взят в количестве, достаточном для полной нейтрализации хлорангидрида изофталевой кислоты, т. е. в отношении 4:1. Результаты этих опы-

тов показывают (см. рис. 9), что максимальной приведенной вязкостью обладает полиарилат, полученный не при эквимольном соотношении исходных веществ, а при соотношении диана и хлорангидрида изофталевой кислоты, равном 1,7 (сравни рис. 8 и 9). Это смещение максимума в область больших значений соотношения диана к хлорангидриду изофталевой кислоты, по-видимому, может быть связано со значительно возрастающей ролью гидролиза хлорангидрида кислоты при наличии в реакционной смеси больших количеств свободной щелочи.

Описанные опыты позволили авторам высказать предположение, что результаты межфазной полиэтерификации зависят от количества едкого натра, находящегося в водной фазе. Во-первых, едкий натр необходим для образования фенолята, во-вторых присутствие в реакционной смеси едкого натра необходимо для связывания хлористого водорода, выделяющегося в процессе полиэтерификации.

Учитывая это, Коршак с сотрудниками³⁷ провели серию опытов, в которых соотношение хлорангидрида изофталевой кислоты к диану и прочие условия опыта оставались постоянными, а количество едкого натра в водной фазе изменялось.

Результаты опытов приведены на рис. 10, из которого видно, что полиэфиры с наибольшей приведенной вязкостью получаются при небольшом избытке едкого натра (0,2—0,3 моля) по сравнению с количеством, необходимым для полного превращения двухатомного фенола в соответствующий фенолят. С увеличением в реакционной смеси содержания едкого натра, очевидно, возрастает гидролиз как исходного хлорангидрида изофталевой кислоты, так и концевых хлорангидридных групп реакционной цепи. Это приводит к уменьшению выхода полимера и к значительному уменьшению его приведенной вязкости, связанному с реакцией обрыва растущей цепи.

Эриксон⁵⁴ показал, что на межфазную полиэтерификацию оказывает влияние и природа вводимого в реакцию вещества, связывающего хлористый водород. Наилучшие результаты были получены им при использовании едкого натра. С едким кали получались худшие результаты. Применение же пиридина очень сильно уменьшало выход полимера. Исходя из этих данных, было сделано заключение, что наличие веществ, связывающих кислоту, еще недостаточно для успешного протекания реакции. Необходимым условием получения высокомолекулярного полиарилата является наличие в системе феноксидного иона⁵⁴.

Большое влияние на реакцию оказывает также строение исходных веществ. Так, двухатомные фенолы, содержащие в молекуле отрицательные заместители (например сульфо- или карбонильные группы), не столь легко вступают в поликонденсацию, как незамещенные двухатомные фенолы или двухатомные фенолы с положительными заместителями в молекуле⁵⁴.

Электроноакцепторные группы, увеличивающие кислотность фенола, уменьшают реакционную способность феноксидного иона, который, по Моргану^{52, 53} и Эриксону⁵⁴, является активным центром в межфазной полиэтерификации. Более низкие молекулярные веса полиарилатов, полученных Эриксоном⁵⁴ из 4,4'-диоксибензофенона, 2,4-диоксибензофенона, 4,4'-диоксидифенилсульфона и 2,4-диоксибензальдегида (см. табл. 6) были объяснены им как результат действия отрицательных заместителей двухатомного фенола.

ТАБЛИЦА 6

Влияние строения двухатомного фенола на вязкость полиарилата

Бифенол	Исходные компоненты	η
	хлорагидрид кислоты:	
4,4'-Диоксибензофенон	себаценовой	0,01
2,4-Диоксибензофенон	изофталевой:	
	терефталевой (50 : 50)	0,38
4,4'-Диоксидифенилпропан	То же	1,38
4,4'-Диоксидифенилсульфон	изофталевой	0,41
4,4'-Диоксидифенилпропан	То же	1,86
4,4'-Диоксидифенилсульфон	изофталевой:	
	терефталевой (50 : 50)	0,54
2,4-Диоксибензальдегид	То же	0,20
Резорцин	» »	1,01

Примечание. η — измерена при 0,5% в тетрахлор-

этано и феноле (40/60 вес. %) при 30°, $\eta = \frac{\ln \eta_{\text{отн}}}{c}$.

Исследовано также³⁷ влияние на межфазную полиэтерификацию добавок к исходным компонентам монофункциональных веществ. В качестве добавок применялись вещества той же химической природы, что и исходные компоненты, а именно хлористый бензоил и фенол. Оказа-

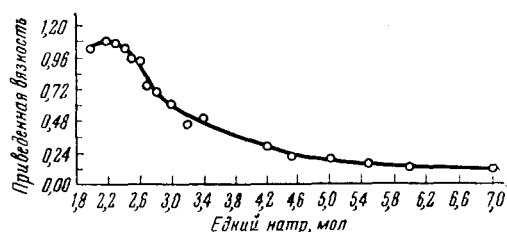


Рис. 10. Изменение приведенной вязкости полиэфира в крезоле в зависимости от содержания в реакционной смеси количества едкого натра

лось (см. рис. 11 и 12), что как добавка хлористого бензоила, так и добавка фенола приводят к значительному понижению приведенной вязкости полиарилата, то есть его молекулярного веса. Причем наиболее эффективны небольшие количества хлористого бензоила или фенола.

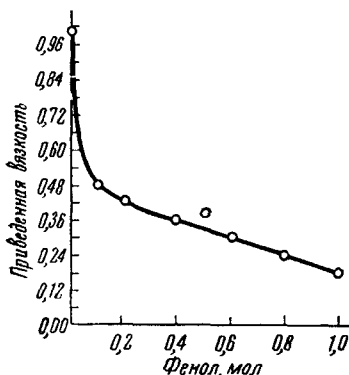


Рис. 11. Изменение приведенной вязкости полиэфира в крезоле в зависимости от содержания в реакционной смеси фенола.

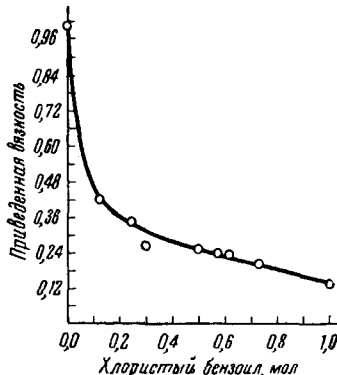
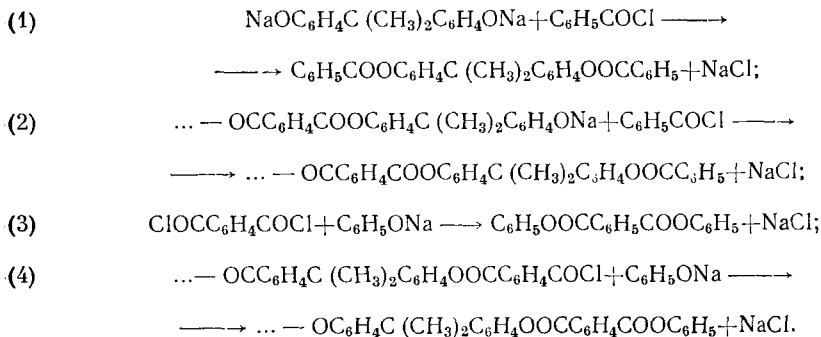


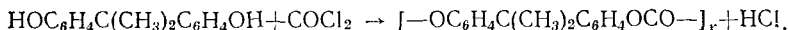
Рис. 12. Изменение приведенной вязкости полиэфира крезоле в зависимости от содержания в реакционной смеси хлористого бензоила.

Такое влияние добавок монофункциональных веществ на выход и молекулярный вес полиэфира авторы объяснили тем, что добавки, реагируя с исходным веществом или растущей полимерной цепью, закрывают реакционноспособные концевые группы исходного вещества или образующегося полиэфира, в результате чего последние теряют способность к дальнейшим реакциям. Эти реакции могут быть описаны следующими уравнениями:



В качестве катализаторов полиэтерификации, протекающей на границе раздела двух фаз, был предложен ряд соединений, например, четырехзамещенные аммониевые основания^{3, 20, 21, 46, 47, 53}, сульфониевые соединения⁴⁷, третичные соли и основания аммония^{20, 53}.

в. *Получение поликарбонатов поликонденсацией фосгена с двухатомными фенолами в пиридине или в присутствии пиридина.* Поликонденсация фосгена с двухатомным фенолом, например, с дианом протекает по реакции:



Обычно эту реакцию приводят пропусканием фосгена в раствор двухатомного фенола в пиридине, причем пиридин во-первых, связывает выделяющийся хлористый водород, во-вторых, является растворителем,

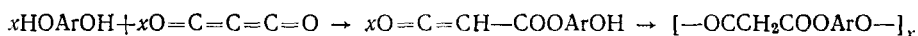
в-третьих, по-видимому, катализирует процесс²¹. Когда объем вводимого фосгена достигнет стехиометрического количества, реакционная смесь сразу же становится очень вязкой. Полимер из реакционной смеси осаждают метанолом, изопропанолом и тому подобными веществами.

Поликонденсацию фосгена с двухатомным фенолом можно также проводить в бензоле, толуоле, хлорбензоле, диоксане, метилхлориде, трихлорэтилене, и т. п. растворителях, добавляя к этим растворителям пиридин в стехиометрическом количестве (в отношении выделяющегося хлористого водорода) и выше.

Молекулярный вес получаемого этим способом поликарбоната можно варьировать, изменяя температуру реакции, концентрацию двухатомного фенола, скорость пропускания фосгена и т. д.²¹. Этот способ получения поликарбоната вследствие расхода пиридина экономически менее выгоден, чем другие способы синтеза.

3. ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИАРИЛАТОВ ИЗ ДИКЕТЕНОВ И ДВУХАТОМНЫХ ФЕНОЛОВ

В 1959 г. Коршак, Рогожин и Волков⁵⁵ предложили новый метод синтеза полиэфиров. Он заключается в том, что на гликоли и двухатомные фенолы действуют субокисью углерода. При взаимодействии субокиси углерода с гидрохиноном и дианом авторами были получены полиарилаты малоновой кислоты по реакции:



Полимеризация была проведена авторами в хлороформе в запаянных ампулах. В течение 24 часов температура реакции поднималась от -50 до $+10^\circ$. Затем реакция продолжалась в течение 5—10 дней при комнатной температуре.

Можно ожидать, что аналогичная реакция будет протекать и с другими соединениями, содержащими в молекуле две кетеновые группировки.

III. СВОЙСТВА ПОЛИАРИЛАТОВ

1. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Химические свойства полиарилатов описаны в ряде работ^{3, 17, 19—21, 26, 40, 47, 54, 69}.

Так, Шнелль^{3, 20} Ремонд¹⁹, Хехельхаммер и Пейлштокер²⁶ и другие привели данные о химических свойствах поликарбонатов. Для поликарбонатов характерна устойчивость к воде, водным растворам нейтральных солей, минеральным кислотам, даже концентрированным (включая азотную и плавиковую кислоты), водным растворам органических кислот, окислителям (даже в кислой среде), растворам слабых щелочей (таких как карбонат и бикарбонат натрия), высшим спиртам, алифатическим и циклоалифатическим углеводородам, маслам, жирам, виногравному, апельсиновому и томатному сокам, настойке йода^{3, 17, 19, 20, 21, 26}.

Поликарбонаты обладают ограниченной устойчивостью к действию сильных щелочей, таких как едкий натр и едкое кали, которые медленно разрушают образец с поверхности, в то время как оставшееся вещество не изменяет ни молекулярный вес, ни другие физические свойства³. Пленка поликарбоната из диана толщиной $110\text{ }\mu$ после обработки 5%-ным раствором едкого натра в течение 13 недель становилась тоньше на $24\text{ }\mu$, в 10%-ном растворе щелочи — на $29\text{ }\mu$, в 20%-ном растворе щелочи — на $46\text{ }\mu$ ³. Поликарбонат из 4,4'-диокси-3,3,3,5,5-тетрахлордифенил-2,2-пропана значительно более устойчив к гидролизу. Действие на него 20%-ного раствора едкого натра в течение 13 недель при комнатной тем-

пературе не вызывало изменения свойства полимера. Неустойчивы поликарбонаты к аммиаку и аминам^{17, 19, 26}.

Шнелль³ установил, что пленки поликарбоната из диана, облученные в течение 72 часов ультрафиолетовым светом, не изменяли своего цвета и механических свойств; 26-недельное хранение пленок этого поликарбоната на воздухе при 150° и 8-недельное при 170° также не сопровождалось существенным изменением свойств полиэфира. В табл. 7 приве-

ТАБЛИЦА 7

Устойчивость поликарбонатных пленок к действию кислорода воздуха²⁰

Двухатомный фенол, из которого получен поликарбонат	Толщина пленки, μ	Температура, °C	Продолжительность воздействия, недели	Прочность на разрыв, кг/см^2	Удлинение при разрыве, %
Диан	45	140	0	663	54
			4	664	8
			8	749	7
	50	150	12	684	8
			0	868	105
			14	695	15
	80	160	26	705	12
			0	774	148
			8	647	58
4,4'-Диоксидифенил- -1,1-циклогексан	65	170	12	635	14
			0	814	56
	60	190	4	769	8
			0	1023	7
			4	1006	10
			8	1007	9
4,4'-Диокси-3,3',5,5'- тетрахлордифенил- -2,2'-пропан					

дены данные по устойчивости поликарбонатных пленок к действию кислорода воздуха при различных температурах²⁰.

Физические свойства полиарилатов, полученных из диана с терефталевой и изофталевой кислотами, описаны в статье Коршака с сотрудниками⁴⁰. Авторы установили, что эти полиарилаты устойчивы к действию этанола, хлороформа, диоксана, четыреххлористого углерода, метилхлорида, диметилформамида, метилэтилкетона, бензола, хлорбензола, *p*-ксилола, тетрахлорэтана, тетрахлорэтилена, тетрагидрофурана, *n*-гептана. Трехчасовое нагревание полиарилатов в перечисленных соединениях при температуре кипения соединения (если т. кип. не превышала 100°) или при 100° не вызывало уменьшения приведенной вязкости полимеров в крезоле, сопровождаясь в некоторых случаях лишь частичным растворением полимера.

Исследована также устойчивость полиарилатов к действию *m*-крезола при различных температурах (см. рис. 13—15). Из рис. 13 и 14 видно, что вязкости растворов полиарилатов диана с изофталевой кислотой, полученных как межфазной поликонденсацией (рис. 14), так и поликонденсацией при повышенных температурах в растворе, уменьшаются с ростом температуры и продолжительности нагревания. Однако полиарилат, полученный межфазной поликонденсацией, в большей степени подвержен деструкции, чем полиэфир, полученный равновесной поликонденсацией. Так, приведенная вязкость полиарилата, полученного равновесной поликонденсацией, изменялась при 15-часовом нагревании в *m*-крезоле при 105° с 0,56 до 0,48, в то время как приведенная вязкость полиарилата, синтезированного поликонденсацией на границе раздела двух фаз, уменьшалась приблизительно в два раза (0,64 до 0,30). По-видимому, это поведение связано с различной полидисперсностью полиарилатов, получаемых методом равновесной и неравновесной

поликонденсации. Есть все основания предполагать, что полиарилатам, синтезированным на границе раздела двух фаз, свойственно более широкое распределение по молекулярным весам. Если это так, то в поли-

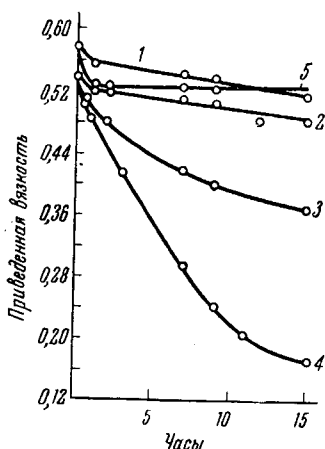


Рис. 13. Деструкция полиарилата, полученного из хлорангидрида изофталевой кислоты и диана равновесной поликонденсацией, в растворе крезоло при температурах: 1—105°, 2—140°, 3—164°, 4—183°; в атмосфере азота, 5—105° — на воздухе.

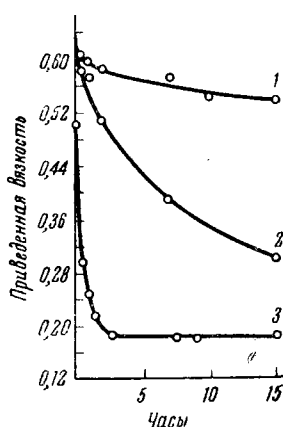


Рис. 14. Деструкция полиарилата, полученного из хлорангидрида изофталевой кислоты и диана поликонденсацией на границе раздела фаз, в растворе *m*-крезоле в атмосфере азота при температурах: 1—85°, 2—105°, 3—183°.

мере должна содержаться часть молекул, обладающих более высоким молекулярным весом, в первую очередь подверженных деструкции.

Стойкость полиарилата к действию крезоло зависит также и от его химического строения. Сопоставление рис. 15 с рис. 13 показывает, что полиарилат диана с терефталевой кислотой обладает большей устойчивостью к *m*-крезолу, чем полиарилат изофталевой кислоты. Так, при 105° полиарилат терефталевой кислоты вообще не деструктируется *m*-крезолом; при 183° и 15-часовом нагревании приведенная вязкость полиарилата терефталевой кислоты в *m*-крезоле уменьшается приблизительно в 2,5 раза (с 0,36 до 0,14), а полиарилат изофталевой кислоты — в 3 раза (с 0,56 до 0,18).

Из полученных данных авторами было сделано заключение, что под действием большого избытка *m*-крезола (0,5%-ные растворы) при повышенных температурах полиарилаты претерпевают деструкцию, которая, очевидно, протекает по механизму алкоголиза:

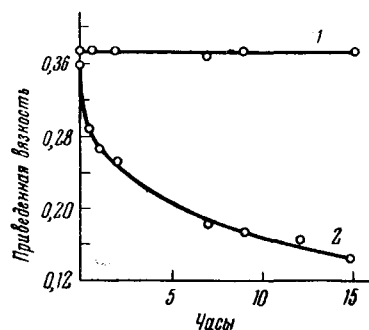
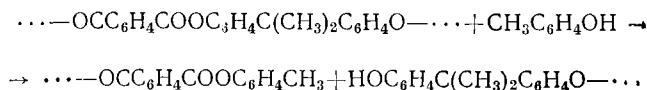


Рис. 15. Деструкция полиарилата, полученного из хлорангидрида терефталевой кислоты и диана равновесной поликонденсацией в растворе *m*-крезола, в атмосфере азота при температурах: 1—105°, 2—183°.

Была исследована также подверженность полиарилата химической деструкции при действии хлорангидрида дикарбоновой кислоты, дикарбоновой кислоты и двухатомного фенола (см. рис. 16)⁴⁰.

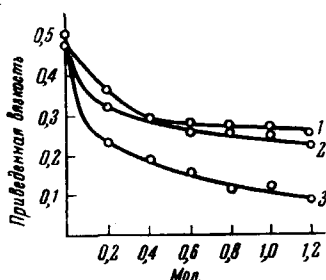
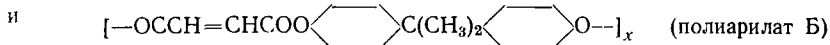
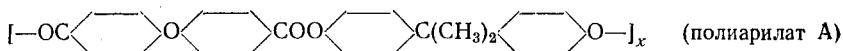


Рис. 16. Деструкция полиарилатов дианом: полиарилат получен из диана и 1 — хлорангидрида терефталевой кислоты, равновесной поликонденсацией, 2 — хлорангидрида изофталевой кислоты, равновесной поликонденсацией, 3 — хлорангидрида изофталевой кислоты, межфазной поликонденсацией

Устойчивость полиарилатов строения А и Б:



к действию кипящего спирта, растворов кислот и щелочей исследовал Коникс⁴⁷. Полученные им данные приведены в табл. 8 и 9, из которых

ТАБЛИЦА 8
Деструкция полиарилатов кипящим этанолом⁴⁷

Продолжительность воздействия, часы	Приведенная вязкость полиарилата:		
	полиарилат А	полиарилат Б	—ОСО—C ₆ H ₄ —C(CH ₃) ₂ —C ₆ H ₄ —О—
0	0,82	1,3	1,0
3	0,72	0,80	0,75
66	0,66	нерастворим	0,45

ТАБЛИЦА 9
Действие на полиарилаты (пленки) различных веществ⁴⁷

Вещество	Температура, °С	Продолжительность воздействия, час.	Потеря в весе (%), и свойства	
			полиарилат А	полиарилат Б
0,1 N NaOH	кипение	1	0,8 (прочная, прозрачная)	разрушается
	то же	19	3,5 то же	
	» »	90	13,5 (прочная, матовая)	
	25	75	не изменяется	19 (хрупкая, матовая)
	25	360	то же	
NaHCO ₃ (10%)	кипение	24	не изменяется	8,4 (прочная, но матовая)
	то же	164	2,3 (прочная, прозрачная)	—
NH ₄ OH (3,5%)	25	70	не изменяется	разрушается
	25	164	то же	
NH ₄ OH (25%)	25	60	разрушается	
0,1 N H ₂ SO ₄	кипение	24	не изменяется	не изменяется

видно, что продолжительное кипячение полиарилатов в этаноле приводит к некоторому уменьшению приведенной вязкости полимера, наименьшему в случае полиарилата ароматической дикарбоновой кислоты. Данные табл. 9 показывают, что пленки полиарилатов устойчивы к действию водных растворов кислот и щелочей при комнатной температуре и даже при кипячении, но разрушаются концентрированными растворами аммиака.

Эриксон⁵⁴, отметил, что полиарилатам свойственна весьма незначительная горючесть. Смешанные полиарилаты на основе 4-хлоррезорцина, терефталевой и изофталевой кислот негорючи даже при содержании хлора 12,5%. Для смешанных полиарилатов диана с терефталевой и изофталевой кислотами характерна высокая гидролитическая стойкость к кислотам и щелочам. Полиарилаты устойчивы к ультрафиолетовому облучению, однако при этом они изменяют свою окраску, приобретая желтый цвет.

Коршак, Грибова и Андреева⁶⁹ описали действие рентгеновского излучения на фосфорсодержащие полиарилаты и показали, что полиарилаты фосфиновых кислот подвергаются радиационной вулканизации. При этом полиарилат феноксифосфиновой кислоты и гидрохинона приобретает шитую структуру уже после 30 часов облучения, тогда как полиарилат фенилфосфиновой кислоты и гидрохинона — лишь после 50 часов облучения.

2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Физические свойства полиарилатов, как и других полимеров, находятся в тесной связи с их химическим строением, величиной молекулярного веса, полидисперсностью.

а. Термические свойства. Температуры размягчения полиарилатов в значительной мере определяются их химической структурой. Большинство полиарилатов не имеет строго определенной температуры размягчения: они постепенно переходят из твердого в расплавленное состояние в каком-то интервале температур. Для поликарбонатов этот интервал обычно составляет 10—20°^{3, 19}. Для многих полиарилатов характерна очень высокая вязкость расплава^{3, 19, 20, 31, 46}.

В табл. 10 приведены некоторые описанные в литературе полиарилаты и их температуры размягчения. Эти данные, безусловно, не могут быть строго сопоставимыми, поскольку они были получены различными исследователями, применявшими различные методы синтеза и исследования полимеров. Все же из них можно получить представление о зависимости температур размягчения полиарилатов от их строения.

Сопоставление температур размягчения поликарбонатов различных двухатомных фенолов (см. табл. 10 №№ 1—26)³ показывает, что наибольшими температурами размягчения обладают поликарбонаты 4,4'-диоксидифенилметана и 4,4'-диоксидифенилэтана, то есть поликарбонаты двухатомных фенолов, содержащих между ароматическими ядрами неразветвленную метиленовую цепочку.

При замещении атома водорода у центрального атома на алифатические остатки температура размягчения полиэфира понижается. Замена в бифеноле алифатического заместителя на ароматический или циклоалифатический вызывает увеличение температуры размягчения полимера.

Коршак и Виноградова^{31, 35} исследовали влияние строения исходных компонентов на температуру размягчения полиарилатов терефталевой, изофталевой, себациновой и адипиновой кислот с двухатомными фенолами различного строения (см. табл. 10, №№ 31—34, 40—42, 45—48, 52—59, 63—65). Они показали, что температуры размягчения полиэфиров сильно зависят от строения полимерной цепи. Наибольшей температурой размягчения обладает полиарилат гидрохинона и терефталевой

ТАБЛИЦА 10

Температуры размягчения полиарилатов различного строения








№№ п/п	Повторяющаяся единица	Т. размягч., °С	Ссылка на литературу
1	$-\text{OSOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-$	>300	3, 19, 20
2	$-\text{OSOC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-$	185	3, 19, 20
3	$-\text{OSOC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-$	150	3, 19, 20
4	$-\text{OSOC}_6\text{H}_4\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-$	170	3, 19, 20
5	$-\text{OSOC}_6\text{H}_4\text{CHC}_6\text{H}_4\text{O}-$ 	240	3, 19, 20
6	$-\text{OSOC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-$ 	250	3, 19, 20
7	$-\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-$	200	3, 19
8	$-\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-$	220	3, 19, 20
9	$-\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$ 	150	3, 20
10	$-\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-$	205	3, 19, 20
11	$-\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-$	200	3, 19
12	$-\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)[\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-$	200	3, 19, 20
13	$-\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_9)\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-$	180	3, 19, 20
14	$-\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_7\text{H}_{15})\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-$	170	3, 19
15	$-\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-$	210	3, 19, 20
16	$-\text{OCOC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_7)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-$	190	3, 19, 20
17	$-\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-$	20	20
18	$-\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-$	210	20
19	$-\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}-$	230	20
20	$-\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{SC}_6\text{H}_4\text{O}-$	220	20
21	$-\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{SOC}_6\text{H}_4\text{O}-$	230	20
22	$-\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-$	200	20
23	$-\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$ 	190	20
24	$-\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$ 	250	20
25	$-\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$ 	260	20
26	$-\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$ 	240	20
27	$-\text{OCCOC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-$	155	54
28	$-\text{OCC}_6\text{H}_4\text{COOC}_6\text{H}_4\text{O}-$	230	55
29	$-\text{OCC}_6\text{H}_4\text{COOC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-$	85	55
30	$-\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{COOC}_6\text{H}_4\text{O}-$	230, 270	54, 46
31	$-\text{OC}(\text{CH}_3)_4\text{COOC}_6\text{H}_4\text{O}-$	225, 235, 190	35, 46, 49, 54

ТАБЛИЦА 10 (продолжение)

№№ пп	Повторяющаяся единица	Т. размягч. °C	Ссылка на литературу
32		50	35
33		80	35, 48, 54
34		55	35
35		—	48
36		140	48
37		300	48
38		—	48
39		—	48
40		172, 150	35, 54
41		38	35
42		60	35, 48, 54
43		—	48
44		50	54
45		—	31, 54
46		270	31, 54
47		250, 350	31, 47, 48, 54
48		172	31
49		150	47
50		200	47
51		250	47
52		220	31
53		230	31
54		—	31
55		—	31
56		~320	

ТАБЛИЦА 10 (продолжение)

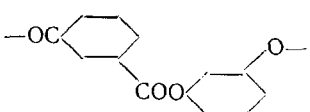
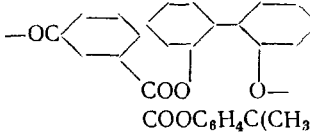
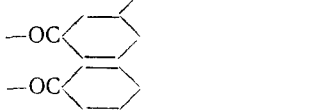
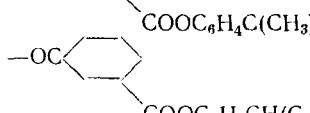
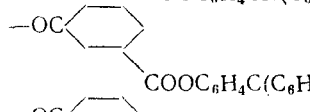
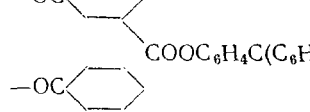
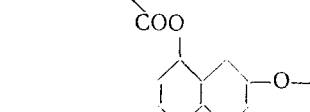
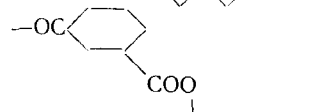
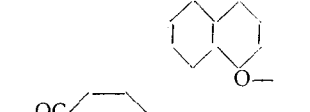
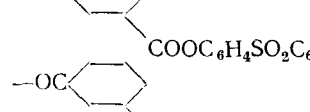
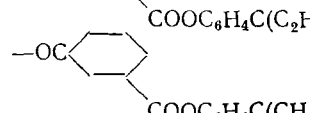
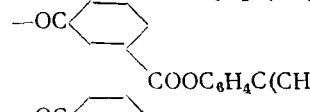
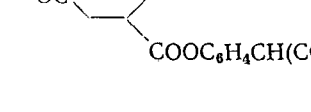

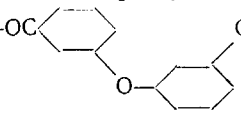




№№ пп	Повторяющаяся единица	Т. размягч. °С	Ссылка на литературу
57		230, 245	31, 64
58		158	31
59		275, 243, 280	31, 46, 54
60		130, 120	46, 47
61		164, 160	46, 47
62		190	46, 47
63		157	31
64		188	31
65		—	31
66		250	54
67		120	47
68		135	47
69		175	47
70		130	47

ТАБЛИЦА 10 (продолжение)

№ № пп	Повторяющаяся единица	Т. размягч. °С	Ссылка на литературу
71	$-\text{OCC}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-$	220, 200	46, 47
72	$-\text{OCC}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-$	112	47
73	$-\text{OCC}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOC}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-$	130	47
74	$-\text{OCC}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-$	160	47
75	$-\text{OCC}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-$	175	47
76	$-\text{OCC}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-$	160	47
77	$-\text{OCC}_6\text{H}_4\text{COC}_6\text{H}_4\text{COOC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-$	160	47
78	$-\text{OCC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOC}_6\text{H}_4\text{COC}_6\text{H}_4\text{O}-$	122	47
79	$-\text{OCC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-$	170	47
80	$-\text{OCC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-$	130	47
81	$-\text{OCC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-$	170	47
82	$-\text{OCC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-$	225	46, 47
83	$-\text{OCC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-$	190, 230	47, 54
84	$-\text{OCC}_6\text{H}_4\text{CCl}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-$	220	47
85	$-\text{OCC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-$	—	54
86		85	46
87	$-\text{OCC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-$	190	46
88	$-\text{OCC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_{11})\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-$	170	46
89	$-\text{OCC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-$	218	46
90	$-\text{OCC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{COOC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-$	225	46
91	$-\text{OCCH}=\text{CHCOOC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-$	150, 240	46, 54
92	$-\text{OCCH}=\text{CHCOOC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-$	130	46
93	$-\text{OCCH}=\text{CHCOOC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_{11})\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-$	180	46
94	$-\text{OPO}(\text{CH}_3)\text{O}$  $\text{O}-$	63	41, 42
95	$-\text{OPO}(\text{CH}_3)\text{O}$  $\text{O}-$	36	42
96	$-\text{OPO}(\text{CH}_3)\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-$	110	42
97	$-\text{OPO}(\text{CH}_3)\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-$	88	42
98	$-\text{OPO}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}-$	83	41, 42
99	$-\text{OPO}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{O}$  $\text{O}-$	55	42
100	$-\text{OPO}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-$	120	42
101	$-\text{OPO}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-$	55	41, 42
102	$-\text{OPO}(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}-$	23	
103	$-\text{OPO}(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{O}$  $\text{O}-$	17	42
104	$-\text{OPO}(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-$	55	42
105	$-\text{OPO}(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-$	12	42
106	$-\text{OPO}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}-$	36	41
107	$-\text{OPO}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}-$	35	41

кислоты, который в капилляре не плавится до 500°, приобретая лишь при высоких температурах кремоватую окраску. Термомеханическая кривая этого образца показывает, что до 360° этот полиарилат не испытывает деформации, то есть его температуры стеклования и размягчения лежат в области более высоких температур. Полигидрохинон-изофталат обладает уже меньшей температурой размягчения. Однако она еще довольно высока. Термомеханическая кривая этого полимера показывает, что начало его деформации лежит около 350°.

Температура размягчения полиарилата зависит и от взаимного расположения функциональных групп в диоле. Так, полиарилаты резорцина с терефталевой и изофталевой кислотой размягчаются значительно ниже соответствующих полиарилатов гидрохинона. Следовательно, для полиарилатов, цепь которых построена только из ароматических звеньев и сложнэфирных групп, наблюдается та же закономерность, что и для полиэфиров ароматических дикарбоновых кислот и алифатических гликолей^{75, 76}. Полиэфиры кислот и диолов, имеющие функциональные группы в пара-положении имеют более высокие температуры размягчения, чем полиэфиры исходных компонентов, у которых функциональные группы находятся в мета-положении. Исследованные авторами³¹ полиарилаты терефталевой и изофталевой кислот с дианом *p,p'*-диоксигексафенилксиллом и диокси-нафталинами подтвердили эту закономерность.

Сопоставление температур размягчения полиарилатов адипиновой и себаценовой кислот с соответствующими полиарилатами терефталевой кислоты позволило сделать заключение³⁵, что замена в полиэфирной цепи остатков терефталевой кислоты на алифатическую значительно снижает температуры размягчения полиарилатов. Так, например, температура размягчения полиарилата гидрохинона с адипиновой кислотой равна 225°, с себаценовой — 172°, в то время как полигидрохинонтерефталат не плавится до 500°. Температура размягчения полирезорцинтерефталата 270°, в то время как у полирезорцинадипината она всего лишь 50°. Полиарилаты адипиновой кислоты обладают более высокими температурами размягчения, чем соответствующие полиарилаты себаценовой кислоты, что, по-видимому, связано с уменьшением жесткости полимерных цепей в последнем случае вследствие уменьшения концентрации ароматических ядер³⁵.

Синтезированы и исследованы^{41, 42} свойства полиарилатов фосфиновых кислот различного строения (см. табл. 10, №№ 94—107). Замена в угольной кислоте группы —CO— на группу —PO(R)— сильно понижает температуру размягчения полиэфира. Так, например, поликарбонат из диана имеет температуру размягчения 220°, в то время как у соответствующего полиарилата метилфосфиновой кислоты она всего лишь 88°, у полиарилата фенилфосфиновой кислоты 55°, а у полиарилата фенокси-фосфиновой кислоты — 12°.

На ряде серий смешанных полиарилатов показано^{33—35}, что температура размягчения смешанного полиарилата зависит от строения и соотношения исходных компонентов, из которых получен полиарилат. В табл. 11—14 приведены свойства синтезированных полиарилатов. Из данных этих таблиц видно, что в случае полиарилатов, полученных на основе ароматических дикарбоновых кислот, изменение температуры размягчения смешанного полиарилата в зависимости от состава проходит через минимум. Так, в серии полиарилатов: резорцин—диан—терефталевая кислота (табл. 11) минимальной температурой размягчения обладал смешанный полиэфир состава резорцин:диан=0,7:0,3. Очевидно, этому соотношению исходных веществ 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.

ТАБЛИЦА 11

Смешанные полиэфиры из хлорангидрида терефталевой кислоты, резорцина и диана

Соотноше- ние компо- нентов (мол.)	Приведен- ная вяз- кость в крезоле	Температура размягча- ния (°C) определена		σ , кг/см ²	ϵ , %	Ди- электри- ческая постоян- ная	Тангенс угла ди- электрич. потерь при 20°C, $f=400$ гц	Состояние, %
		в капилляре	из термо- механичес- кой кривой					
1 : 0 : 1	нераство- рим	~350	>350	610	8	3,5	0,002	~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	то же
1 : 0,6 : 0,4	0,70	240—270	254	720	60	3,8	0,004	присутст- вуют 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	то же
1 : 0,9 : 0,1	нераство- рим	245—255	233	—	—	—	—	~50
1 : 1 : 0	то же	270—285	275	—	—	3,6	0,006	~70

Примечание: полимеры представляют собой порошки белого цвета. Раствори-
мость образцов в спирте: 0—0,2 г/л; в бензоле 0—0,9 г/л; в дихлорэтано 0—1,4 г/л.
 σ — прочность пленки полиэфира на разрыв, ϵ — относительное удлинение при разрыве

ТАБЛИЦА 12

Смешанные полиэфиры, полученные из гидрохинона, диана и хлорангидридов
терефталевой и изофталевой кислот

Соотношение компонентов (мол.)	Температура размягч. (°C) определенная		Проч- ность на раз- рыв, кг/см ²	Относи- тельное удлинен. при раз- рыве, %	Состояние
	в капил- ляре	из термо- механич. кривой			
0,2 : 0,8 : 0,5 : 0,5	310—320	274	640	36	Образец с совершен- но неупорядоченной струк- турой, без всякого при- знака 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	То же
0,6 : 0,4 : 0,5 : 0,5	310—320	—	670	11	Аморфный с ярко вы- раженной пачечной струк- турой. Внутри пачек — газокристаллич. струк- тура
0,7 : 0,3 : 0,5 : 0,5	320—340	325	610	6	Образец пачечной структуры. Внутри пачек имеются хорошо упоря- доченные области
0,8 : 0,2 : 0,5 : 0,5	>350	—	—	—	То же

Для смешанных полиарилатов, содержащих алифатическую дикар-
боновую кислоту (см. табл. 13, 14), характерно увеличение температур
размягчения полимеров по мере накопления в исходной смеси арома-
тической дикарбоновой кислоты. Так, например, температуры размягче-
ния смешанных полиарилатов системы диан — адипиновая — терефталев-
вая кислоты увеличиваются по мере накопления в смешанном
полиарилате терефталевой кислоты от 63 до >350° и т. д. Замена в
смешанном полиарилате адипиновой кислоты на себацдиновую сопро-
вождается понижением температуры размягчения полиарилата³⁴.

ТАБЛИЦА 13

Смешанные полиэфиры, полученные из диана и хлорангидридов адипиновой и терефталевой кислот

Соотношение компонентов (мол.)	Приведенная вязкость, в крезоле	Температура размягчения, °С (из термомеханической кривой)	σ кг/см ² *	ε , % **	Состояние	Примечание
1:1:0	0,44	63	—	—	Аморфный, с некоторой упорядоченностью внутри пачек цепей	Твердое вещество. Растворимость в г/л: 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 г/л: в спирте 0,3, в бензоле — 9,8; в дихлорэтано — 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 г/л: в спирте — 0, в бензоле — 0,6, в дихлорэтано — 0,3.
1:0:1	нераств.	350	610	8	~10%	Порошок белого цвета

* σ — прочность пленки полиэфира на разрыв.

** ε — относительное удлинение при разрыве.

ТАБЛИЦА 14

Смешанные полиэфиры, полученные из диана и хлорангидридов себаценовой и терефталевой кислот

Соотношение компонентов (мол.)	Приведенная вязкость, в крезоле	Температура размягчения, °С (из термомеханической кривой)	Состояние	Примечание
1:1:0	0,58	26		Почти твердое, просвечивающееся вещество. Прочность пленки на разрыв 450 кг/см ² ; относительное удлинение при разрыве 530%.
1:0,8:0,2	0,38	59	Аморфный с низкой упорядоченностью внутри пачек цепей	Твердый прозрачный. Растворимость в г/л в спирте 0,4, в бензоле 5,8, в дихлорэтано — 7,8
1:0,6:0,4	0,36	156	Аморфный, с высокой упорядоченностью внутри пачек цепей	Порошок белого цвета
1:0,5:0,5	0,38	171	То же	То же. Растворимость в г/л: в спирте — 0,2, в бензоле — 10,3, в дихлорэтано — 0,8.
1:0,4:0,6	0,46	235	» »	Порошок белого цвета.
1:0,3:0,7	0,50	275	С признаками кристалличности	То же. Растворимость в г/л: в спирте — 0, в бензоле — 3,7, в дихлорэтано — 0,3.
1:0,2:0,8	0,42	305	То же	Порошок белого цвета.
1:0:1	нерастворим	>350	~10%	То же

ТАБЛИЦА 15

Температуры стеклования, плотности и коэффициенты преломления поликарбонатов

Бифенол, из которого получен поликарбонат	Температура стеклования, °C	Плотность, г/см ³	Коэффициент преломления
R ₁ R ₂ -1,1-Этан *	130	1,22	1,5937
R ₁ R ₂ -1,1-Бутан	123	1,17	1,5792
R ₁ R ₂ -1,1-Изобутан	149	1,18	1,5702
R ₁ R ₂ -2,2-Пропан	149	1,20	1,5850
R ₁ R ₂ -2,2-Бутан	134	1,18	1,5827
R ₁ R ₂ -2,2-Пентан	137	1,13	1,5745
R ₁ R ₂ -4,4-Гептан	148	1,16	1,5602
R ₁ -Фенилметилметан	176	1,21	1,6130
R ₁ R ₂ -Дифенилметан	121	1,27	1,6539
R ₁ R ₂ -1,1-Циклопентан	167	1,21	1,5993
R ₁ R ₂ -1,1-Циклогексан	175	1,20	1,5900
4,4'-Диокси-3,3'-дихлордифенил-2,2-пропан	147	1,32	1,5900
4,4'-Диокси-3,3',5,5'-тетрахлордифенил-2,2-пропан	180	1,42	1,6056
4,4'-Диокси-3,3',5,5'-тетрахлордифенил-1,1-циклогексан	163	1,38	1,5858
4,4'-Диокси-3,3',5,5'-тетрабромдифенил-2,2-пропан	157	1,91	1,6147
4,4'-Диокси-3,3'-диметилдифенил-2,2-пропан	95	1,22	1,5783

* R₁R₂=4,4'-диоксидифенил

ТАБЛИЦА 16

Термические свойства поликарбоната диана²¹

Свойства	Результаты испытаний		
Теплостойкость	138—143° при нагрузке 18,5 кг/см ² 140—145° при нагрузке 4,6 кг/см ²		
Расчетная усадка	0,005—0,007 см/см		
Теплопроводность	4,6·10 ⁻⁴ кал/сек/см ² /°C/см		
Коэффициент линейного расширения	7·10 ⁻⁶ см/см·°C		
Температура плавления кристаллического продукта	268°		
Воспламеняемость	Самоугасание		
Усадка при старении (после 2000 час. при 125°)	0,001 см/см		
Вязкость расплава при 300°	4000—6000 пуаз		
Деформация при нагрузке (куб со стороны 12,7 мм)	Температура, °C	Нагрузка, кг	Деформация, %
	70	454	0,282
	70	227	0,080
	25	454	0,220
	25	227	0,101

В табл. 15 приведены данные Шнелля^{3,20} о температурах стеклования некоторых поликарбонатов, определенных рефрактометрическим или дилатометрическим методом, а также данные о плотности и о коэффициентах преломления этих поликарбонатов. Большинство поликарбонатов имеет температуры стеклования, лежащие в области 130—170°.

Для поликарбоната из диана были исследованы и другие термические свойства, приведенные в табл. 16²¹.

б. *Кристалличность* у полиарилатов сильно зависит от их строения. Шнелль³ отметил, что поликарбонаты из 4,4'-диоксидифенилметана и 1,2-этана очень легко кристаллизуются. Тенденция к кристаллизации, хотя и меньшая, чем у этих двух поликарбонатов, также характерна и для поликарбонатов из диана. Общей закономерностью в ряду поликарбонатов является то, что тенденция кристаллизоваться у полимеров тем слабее, чем более асимметрична и разветвлена замещающая группа у центрального атома углерода двухатомного фенола¹⁹.

Многие из поликарбонатов после расплавления и охлаждения независимо от скорости охлаждения и размеров образца дают бесцветные, прозрачные продукты. Это указывает на то, что, если и образуются кристаллиты, то их размеры меньше длины волны видимого света. Кристаллизацию в поликарбонатах, способных к кристаллизации, можно вызвать обработкой полимера набухающими средствами.

Кристаллическая структура поликарбоната из диана подробно исследована рентгенографически Притцком²³. Он пришел к выводу, что этот поликарбонат, несмотря на громоздкое строение его молекул, можно закристаллизовать и ориентировать; кристаллическая структура полимера очень стабильна.

Коршак и Виноградова^{31, 33–35, 70}, исследуя рентгенографические свойства однородных и смешанных полиарилатов самого разнообразного строения, пришли к заключению, что уменьшение плотности упаковки полимерных цепей, создаваемое наличием в исходных ароматических компонентах функциональных групп не в пара-, а в мета- или орто-положениях (например, полиарилаты изофталевой кислоты, полиарилаты на основе *о,о'*-диоксидифенила, резорцина и др.), а также наличие у двухатомного фенола боковых заместителей, способствует образованию аморфных полимеров. Так, например, полиарилатам терефталевой и изофталевой кислот с *о,о'*-диоксидифенилом, полиарилату *р,р'*-диоксигексафенилксилола и изофталевой кислоты свойственна аморфная структура. Такой же полиарилат, как полигидрохинонтерефталат представлял собой кристаллическое вещество.

Показано также^{33, 35}, что физическое состояние смешанных полиарилатов тесно связано с их составом (см. табл. 11–14). Так, например, смешанным полиарилатом серии резорцин — диан — терефталевая кислота, содержащим менее 90% резорцина, свойственна аморфная структура. Более высокое содержание в полиарилате резорцина способствует большему упорядочению полимерных цепей, что и проявляется в увеличении степени кристалличности этих образцов.

Кристалличность полиарилатов зависит также и от метода изготовления изделия из полимера. Так, Михайлов и Эйдельмант⁷¹ отметили, что пленке полиарилата из диана и изофталевой кислоты, полученной из раствора, свойственна большая кристалличность, чем пленке, полученной из расплава (обычно из расплава получается аморфная пленка). Полиарилат из диана и терефталевой кислоты большей степени кристалличности может быть получен отжигом отпрессованного образца в течение нескольких часов при 320–350°⁷¹.

Исследуя свойства полиарилатов ароматических дикарбоновых кислот различного строения, Коникс^{46, 47} отметил, что тенденция полиарилатов к кристаллизации уменьшается с появлением у центрального атома двухатомного фенола асимметричного заместителя. Так, например, 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.

в. *Механические свойства* полиарилатов описаны в ряде статей^{3, 19–21, 31, 33–35, 46, 47}. Шнелль^{3, 20}, Томпсон и Голдбаум²¹, Хехлхаммер и Пейлштокер²⁶ и другие привели данные о механических свойствах поликарбонатов. Отмечено, что механические свойства поликарбонатов зависят от метода получения полимера, его кристалличности и молекулярного веса^{3, 19}. Так, поликарбонаты, получаемые межфазной поликонденсацией (по сравнению с полимерами, полученными равновесной поликонденсацией в растворе или в расплаве) имеют хорошие механические свойства лишь при относительно высоких молекулярных весах. По мнению Шнелля³, это связано с аномальной функцией распределения поликарбонатов, полученных на границе раздела фаз (см. рис. 21).

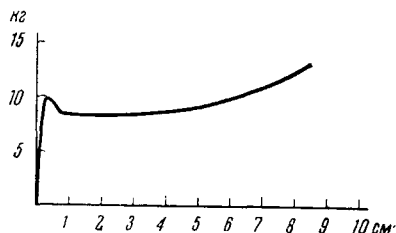


Рис. 17. Кривая нагрузки — удлинение пленки поликарбоната из диана, толщиной 100 μ

Поликарбонаты можно вытягивать³. Под действием растяжения макромолекулы поликарбонатов могут ориентироваться параллельно направлению растяжения, приобретая благодаря этому повышенную прочность и двойное лучепреломление. При растяжении ниже температуры стеклования поликарбонат может быть растянут лишь на длину двойную по сравнению с исходной. При растяжении выше температуры стеклования удлинение может быть более значительным, благодаря термопластической деформации^{3, 19}.

В табл. 17 приведены характеристики прочности пленок поликарбонатов различного строения¹⁹. На рис. 17 представлена кривая нагрузка — удлинение для поликарбоната из диана.

Механическая прочность пленок зависит и от метода изготовления пленки. В табл. 18 приведены данные о механических свойствах пленок поликарбоната, полученных различными методами из диана.

ТАБЛИЦА 17

*Механические свойства пленок поликарбонатов, полученных из раствора (толщина пленок 50–60 μ)*¹⁹

Исходный дифенол	Ориентация	Прочность на разрыв, кг/см ²	% удлинение при разрыве, %	Прочность на удар, см·кг/см ²	Число изгибов
R ₁ R ₂ -1,1-Этан	не вытянутая	759	167	1013	>10 000
R ₁ R ₂ -1,1-Изобутан	то же	775	147	300	>10 000
R ₁ R ₂ -2,2-Пропан	» »	820	180	900	>10 000
R ₁ R ₂ -2,2-Пропан	вытянутая 1 : 2	1400—1700	32—40	—	>10 000
R ₁ R ₂ -2,2-Пропан	вытянутая 1 : 4,7 кристал.	2150	15	425	>10 000
R ₁ R ₂ -2,2-Пропан	вытянутая 1 : 11	3500	20	320	>10 000
R ₁ R ₂ -2,2-бутан	не вытянутая	725	70	363	5800
R ₁ R ₂ -2,2-Пентан	то же	665	66	703	900
R ₁ R ₂ -Метилфенилметан	» »	824	55	172	1000
R ₁ R ₂ -4,1-Циклогексан	» »	814	56	169	5000
R ₁ R ₂ -1,1-Циклопентан	» »	708	119	552	>10 000
4,4'-Диоксидифенил-3,3'-дихлордифенил-2,2-пропан	» »	995	19	65	>10 000
4,4'-Диоксидифенил-3,3'-5,5'-тетрахлордифенил-2,2-пропан	» »	1154	40	33	3000
4,4'-Диоксидифенил-3,3'-5,5'-тетрабромдифенил-2,2-пропан	» »	1112	—	36	1000

* R₁R₂=4,4'-диоксидифенил.

ТАБЛИЦА 18

Механические свойства пленок поликарбоната из диана
(Полимер имеет $Z\eta=0,087$ и число изгибов $>10\ 000$)¹

Способ получения пленки	Степень ориентации	Прочность на разрыв, кг/см^2	Удлинение при разрыве, %	Прочность на удар, $\text{см}\cdot\text{кг/см}^2$
Отлига из раствора	не вытянута	820	180	900
То же	вытянута на 200%	1400—1700	32—40	—
Дутье	дополнительно не вытягивалась	890	155	700

Характеристики прочности поликарбонатных пленок зависят от температуры. В табл. 19 приведены эти данные для поликарбоната из диана.

ТАБЛИЦА 19

Прочность пленок поликарбоната, отлитых из раствора, различных степеней вытяжки в зависимости от температуры³

Температура, °C	Исходная пленка		Пленка, вытянутая в 1,5 раза		Пленка, вытянутая в 1,9 раза	
	прочность на разрыв, кг/см^2	удлинение при разрыве, %	прочность на разрыв, кг/см^2	удлинение, %	прочность на разрыв, кг/см^2	удлинение, %
30	680	96	891	9	1110	17
50	640	99	871	18	970	19
100	475	133	555	22	826	44
150	100	460	186	54	411	66

Литые изделия поликарбоната из диана прозрачны, бесцветны и отличаются хорошими механическими свойствами (см. табл. 20).

Механические свойства однородных и смешанных полиарилатов различного строения были исследованы Коршаком и Виноградовой^{31, 33—35}. Оказалось, что характеристики прочности неориентированных полиарилатных пленок, полученных из расплава, зависят от химического строения полиарилата. Так, например, прочность пленки полиарилата се-

баценовой кислоты и диана на разрыв составляет $450\ \text{кг/см}^2$, а относительное удлинение при разрыве 530%. Прочность же пленки полиарилата того же двухатомного фенола и терефталевой кислоты $610\ \text{кг/см}^2$,

ТАБЛИЦА 20

Физические свойства изделий из поликарбоната, отлитых под давлением

Свойство	Численная величина
Прочность на изгиб, кг/см^2	800—1000
Прочность на удар	100%, не разбивается
Прочность на закал, кг/см^2	9—10
Начало текучести, кг/см^2	650—700
Твердость по Бринеллю через 10 сек.	930
То же через 60 сек.	900
Модуль упругости, кг/см^2	22 000
Термостойкость по Мартенсу, °C	125
» по Вика	165
Сохранение теплостойкости, °C	140

а относительное удлинение при разрыве всего лишь 8%. Эти данные наглядно показывают, что замена в полиарилате остатка ароматической дикарбоновой кислоты на остаток алифатической сопровождается некоторой потерей прочности пленки на разрыв и очень сильным увеличением эластичности полиарилата.

Из табл. 11—14 видно, что механические свойства смешанных полиарилатов зависят от их состава. Так, например, пленки смешанных полиарилатов серии резорцин—диан—терефталевая кислота (см. табл. 11) имеют прочность на разрыв, лежащую в пределах 610—780 кг/см^2 . Относительное удлинение при разрыве этих пленок колеблется в пределах 8—60%. Наибольшим относительным удлинением, то есть наибольшей эластичностью, обладала пленка полиарилата, содержащая в своем составе 60% резорцина и 40% диана.

В табл. 21 приведены данные Коникса⁴⁶ о механических свойствах некоторых полиарилатных пленок, полученных из раствора в хлорированных углеводородах. Для сравнения в этой же таблице приведены свойства пленок из триацетата целлюлозы, полистирола и поликарбоната из диана. Коникс отметил, что механические свойства полученных им полиарилатных неориентированных пленок, хотя и зависят от химического строения полиарилата, но изменяются в следующих пределах: прочность на разрыв от 6 до 9 кг/мм^2 , напряжение рекристаллизации

ТАБЛИЦА 21
Физические свойства пленок различных полимеров⁴⁶

Свойство	Триацетат- целлюлоза	Полисти- рол	Поли- карбо- нат	Поли- арилат А	Поли- арилат Б	Поли- арилат В
Прочность на разрыв, кг/мм^2	11	6,3	8,4	8,4	7,0	6,3
Напряжение рекристаллизации, кг/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, кг/мм^2	340	345	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, г/см^3	1,28—1,30	1,05	1,20	1,21	—	—
Коэффициент преломления	1,48	1,59	1,58	1,62	1,61	1,60
Приведенная вязкость	—	—	1,0	1,1	1,0	0,8

Примечание.

Полиарилат А — $\left[-\text{ОС} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{---} \end{array} \text{О} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{---} \end{array} \text{СОО} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{---} \end{array} \text{С}(\text{CH}_3)_2 \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{---} \end{array} \text{О} - \right]_n$;

полиарилат Б — $\left[-\text{ОС} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{---} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{---} \end{array} \text{СОО} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{---} \end{array} \text{С}(\text{CH}_3)_2 \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{---} \end{array} \text{О} - \right]_x$;

полиарилат В — $\left[-\text{ОССН}=\text{CHCOO} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{---} \end{array} \text{С}(\text{CH}_3)_2 \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{---} \end{array} \text{О} - \right]_n$;

полимеры пластифицированы 15% трифенилфосфата.

от 5 до 8 кг/мм^2 , удлинение при разрыве от 20 до 100% и модуль эластичности от 170 до 250 кг/мм^2 . Полиарилаты сохраняют хорошие механические свойства вплоть до температуры размягчения. Ориентацией полиарилатных пленок в двух направлениях можно значительно улучшить их механические свойства. Так, ориентированные полиарилатные пленки имеют прочность на разрыв от 15 до 20 кг/мм^2 , а удлинение при разрыве от 15 до 30%⁴⁷.

Согласно Кониксу⁴⁶, для проявления пленкообразующих свойств полиарилаты должны иметь приведенную вязкость (в 1,2-дихлорэтаноле или в тетрагидрофуране) по крайней мере 0,4—0,5. Для волокнообразования необходимо, чтобы приведенная вязкость полиарилата была ~1,0.

г. Электрические свойства поликарбонатов исследованы Шнеллем^{3, 20} (см. табл. 22).

Особенно детально были изучены электрические свойства поликарбоната из диана^{3, 19, 20, 21} (см. табл. 23).

Исследование изменения тангенса угла диэлектрических потерь и диэлектрической постоянной от температуры для поликарбоната из ди-

ТАБЛИЦА 22

Электрические свойства поликарбонатов различного строения²²

Исходный двухатомный фенол	Тангенс угла диэлектрических потерь (1000 гц, 25°) · 10 ⁴	Диэлектрич. постоян. (1000 гц, 25°)	Тангенс угла диэлектрич. потерь (1000 гц, 100°) · 10 ⁴	Диэлектрич. постоян. (1000 гц, 100°)
R ₁ R ₂ -1,1-этан *	4,9	2,9	4,9	2,9
R ₁ R ₂ -1,1-бутан	5,2	3,3	5,2	3,3
R ₁ R ₂ -1,1-изобутан	5,2	2,4	5,2	2,4
R ₁ R ₂ -2,2-пропан	4,9	2,8	4,9	2,8
R ₁ R ₂ -2,2-бутан	4,5	3,1	4,5	3,1
R ₁ R ₂ -2,2-пентан	4,2	2,3	4,2	2,3
R ₁ R ₂ -метилфенилметан	5,0	3,3	5,0	3,3
R ₁ R ₂ -1,1-циклопентан	5,0	2,9	5,0	2,9
R ₁ R ₂ -1,1-циклогексан	11,2	3,0	11,2	3,0
4,4'-Диокси-3,3'-диметилдифенил-1,1-этан	9,9	3,4	90,0	3,6
4,4'-Диокси-3,3'-диметилдифенил-2,2-пропан	20,4	2,5	40,0	2,6
4,4'-Диокси-3,3'-дихлордифенил-2,2-пропан	11,5	3,3	16,0	3,6
4,4'-Диокси-3,3',5,5'-тетрахлордифенил-2,2-пропан	10,0	3,0	37,0	3,0
4,4'-Диокси-3,3',5,5'-тетрахлордифенил-1,1-циклогексан	5,0	2,6	40,0	2,6
4,4'-Диокси-3,3',5,5'-тетрабромдифенил-2,2-пропан	20	2,7	38,0	2,7

* R₁R₂=4,4'-Диоксидифенил.

ТАБЛИЦА 23

Электрические свойства поликарбоната из диана (лексана)²¹

Свойства	Температура, °C				
	—30	—3	23	100	125
Диэлектрическая постоянная при: 60 гц	3,12	3,12	3,17	3,15	3,13
1 · 10 ⁶ гц	—	—	2,96	—	—
Тангенс угла диэлектрических потерь при 60 гц	0,005	0,004	0,0009	0,009	0,0011
1 · 10 ⁶ гц	—	—	0,01	—	—
Объемное сопротивление, ом·см	>10 ¹⁷	>10 ¹⁷	2,1 · 10 ¹⁶	2,1 · 10 ¹⁵	2,0 · 10 ¹⁴
Дугостойкость (электроды из пластин из нержавеющей стали)	—	—	10—11 сек	—	—
Электрическая прочность при кратко- временных испытаниях при 25°	98000 77250 64200 28300 10000	V/мм при толщине образца То же » » » » » »			0,038 мм 0,075 » 0,120 » 0,575 » 3,125 »
Электрическая прочность при кратко- временных испытаниях при 100°	85000 31400 15000	» » » » » »			0,075 » 0,575 » 3,125 »
Устойчивость к электронной радиации	не отмечено изменений при облучении дозой 500рентген				

на показало, что эти свойства мало изменяются до 150°. Выше температуры стеклования эти величины стремятся к максимуму, который приходится на температуру 175°^{3, 19}.

Диэлектрические свойства полиарилатов некоторых других дикарбоновых кислот приведены в статьях Коршака и Виноградовой³³ (см. табл. 11), Михайлова и Эйдельмант^{71, 72}.

Михайлов и Эйдельмант⁷¹ исследовали изменение тангенса угла диэлектрических потерь и диэлектрической постоянной в зависимости от температуры для поликарбоната диана, полиарилатов диана с се-

базиновой, терефталевой и изофталевой кислотами. Из рис. 18 видно, что изменение тангенса угла диэлектрических потерь ($\operatorname{tg} \delta$) с температурой проходит через два максимума. Одна область максимума $\operatorname{tg} \delta$ наблюдается выше 20° . Авторы считают, что эти диэлектрические потери по своей природе и механизму могут быть отнесены к дипольноэластическим потерям. Другая область максимума $\operatorname{tg} \delta$, наблюдаемая при температуре ниже 20° , была отнесена авторами к диэлектрическим потерям дипольнорадикального типа. Дипольнорадикальные потери сложных полиэфиров авторы связывают с движением участков цепей, содержащих сложноэфирные группы. Дипольноэластические потери обусловлены релаксацией сегментов макромолекулы.

Отмечено ⁷¹, что с увеличением в полиарилате концентрации ароматических ядер температуры максимума (t_{\max}) дипольноэластических потерь повышаются, то есть время релаксации увеличивается (см. табл. 24).

На величину времени релаксации оказывает влияние также кристалличность полимера, концентрация полярных групп в цепи и их расположение. Михайлов и Эйдельмант полагают, что различие в температурах t_{\max} дипольноэластических потерь полиарилатов диана, имеющих одинаковую концентрацию полярных групп, по-видимому, является следствием различной кристалличности этих полиарилатов.

ТАБЛИЦА 24

Значение $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ и t_{\max} для дипольноэластических и дипольнорадикальных потерь при $f = 20$ кГц ⁷¹

Полиарилат	Кон-центр. ароматических ядер в цепи	Дипольноэластические потери		Дипольнорадикальные потери	
		$\operatorname{tg} \delta_{\max}$	t_{\max}	$\operatorname{tg} \delta_{\max}$	t_{\max}
<chem>-O-C6H4-C(CH3)2-C6H4-OOC(CH2)8CO-</chem>	0,154	3,1	47	3,0	—100
<chem>-O-C6H4-C(CH3)2-C6H4-OOC-</chem>	0,500	2,65	174	0,6	— 40
<chem>-O-C6H4-C(CH3)2-C6H4-OOC-C6H4-CO-</chem>	0,600	4,0	210	1,85	— 9
<chem>-O-C6H4-C(CH3)2-C6H4-OOC-C6H4-CO-</chem>	0,600	1,0	260	1,30	— 13

Примечание. Концентрация ароматических ядер в цепи определялась отношением количества ароматических ядер в звене к общему количеству других групп в звене.

На рис. 19 изображено изменение $\operatorname{tg} \delta$ от температуры для полиарилатов, различной степени кристалличности, полученных прессованием, из раствора и отожженного образца. Из этого рисунка видно, что у ото-

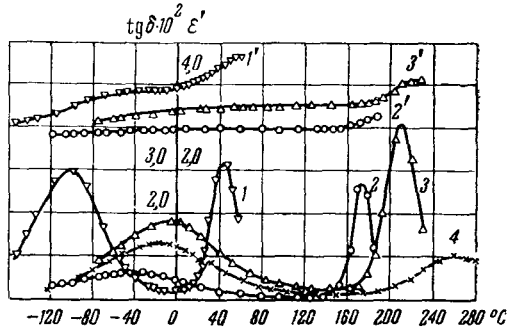


Рис. 18. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь (1—4) и диэлектрической постоянной (1'—4') от температуры для полиарилатов; из диана и 1—1,1'-себазиновой кислоты, 2—2,2'-угольной кислоты, 3—3,3'-изофталевой кислоты, 4—4,4'-терефталевой кислоты

жженного образца максимум дипольноэластических потерь сдвигается в область более высоких температур (на $\sim 40^\circ$); максимум дипольнорадикальных потерь уменьшается. Это указывает на возрастание у полиарилата диана и терефталевой кислоты степени кристалличности при отжиге.

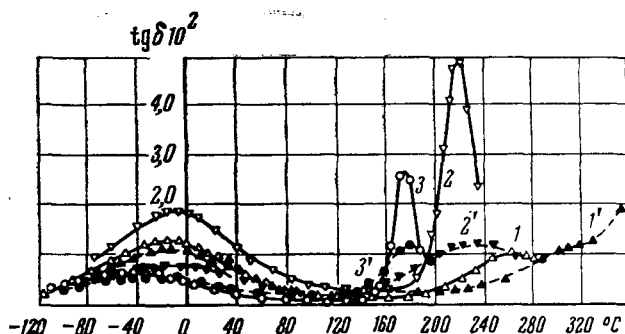


Рис. 19. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь для полиарилатов различной степени кристалличности из диана: 1 — 1,1'-терефталевой кислоты, неотожженный и отожженный, 2 — 2,2'-изофталевой кислоты: аморфный и частично кристаллический, 3 — 3,3'-угольной кислоты, аморфный и частично кристаллический

Исследованы⁷² также диэлектрические свойства ряда смешанных полиарилатов (см. табл. 25). Установлено, что в смешанных полиарилатах наблюдаются дипольноэластические потери, обусловленные релаксацией участков макромолекул, находящихся в аморфной части полимера.

ТАБЛИЦА 25

Значения $\text{tg } \delta_{\text{макс.}}$, температуры максимума, $t_{\text{макс.}}$ дипольноэластических потерь при $f = 60$ кГц и концентрации ароматических ядер (n) в цепи смешанных полиэфилов

Исходные компоненты полиэфира (мол)	n	$\text{tg } \delta_{\text{макс.}} \cdot 10^2$	$t_{\text{макс.}}, ^\circ\text{C}$
Терефталевая (0,8) Адипиновая (0,2) Диан (1)	0,483	1,50	212
Терефталевая (0,6) Адипиновая (0,4) Диан (1)	0,394	3,35	188
Терефталевая (0,6) Себацಿನовая (0,4) Диан (1)	0,317	3,45	151

наблюдаются два максимума дипольноэластических потерь, соответствующие двум кислотам смешанного полиарилата.

д. Растворимость полиарилатов зависит от их химического строения и молекулярного веса. Поликарбонаты, получаемые из гидрохинона и из симметрично построенных двухатомных фенолов, содержащих между ароматическими ядрами небольшие заместители, как правило, нерастворимы или очень плохо раство-

римы в органических растворителях. Поликарбонаты из двухатомных фенолов, содержащих между ароматическими ядрами асимметричные и разветвленные радикалы, обладают значительно лучшей растворимостью²⁰. Для большинства описанных поликарбонатов характерна растворимость в обычных органических растворителях, таких, например, как метиленхлорид, *m*-крезол, тетрагидрофуран^{3, 20, 21}.

Полиарилаты одноядерных ароматических дикарбоновых кислот и двухатомных фенолов (полирезорцинттерефталат, полигидрохинонттерефталат, полирезорцинизофталат, полигидрохинонизофталат) нерастворимы в органических растворителях³¹.

Наличие в молекуле кислоты и двухатомного фенола боковых заместителей увеличивает растворимость получаемого из них полиарилата. Так, например, полиарилат изофталевого кислоты с дианом растворим в крезоле³¹, в 1,2,2-трихлорэтано и симм.тетрахлорэтано⁴⁶. Полиарилаты изофталевого кислоты с 4,4'-диоксидифенил-2,2-бутаном, 4,4'-диоксидифенилдифенилметаном растворимы в метиленхлориде, 1,2-дихлорэтано, 1,2,2-трихлорэтано тетрахлорэтано.

В табл. 11, 13, 14 и 26 приведены данные о растворимости однородных и смешанных полиарилатов различного строения^{31, 33-35, 40}.

Эриксон⁵⁴ привел данные о растворимости смешанных полиарилатов серии диан — изофталевого — терефталевого кислоты. Он отметил, что смешанные полиарилаты обладают значительно лучшей растворимостью, чем гомополимеры. Смешанный полиарилат состава 1:0,5:0,5 обладает наименее ограниченной растворимостью в диоксане, тетрагидрофуране, кетонах, хлорированных углеводородах, амидах, сложных эфирах и нитросоединениях. Смешанным полиарилатам этой серии свойственна высокая набухаемость в ароматических углеводородах. В спиртах и алифатических углеводородах они не набухают и не растворяются.

е. Молекулярный вес. Шнелль³ отметил, что для поликарбонатов из диана число вязкости не является линейной функцией молекулярного веса, определенного методом осмометрии. В этом случае существует линейная зависимость между логарифмом числа вязкости и логарифмом молекулярного веса, что можно видеть из рис. 20. Шнелль³ дал следующую зависимость между значением вязкости поликарбоната и молекулярным весом:

$$Z\eta = 1,23 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0,83}$$

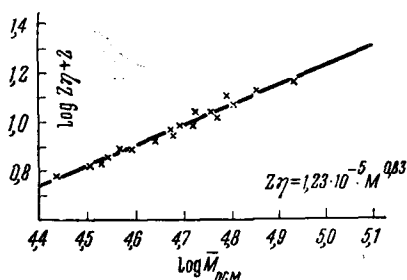


Рис. 20. Изменение логарифма числа вязкости от логарифма молекулярного веса, определенного методом осмометрии, для поликарбоната из диана

Первая формула выражает зависимость молекулярного веса поликарбоната от характеристической вязкости для растворов поликарбоната в тетрагидрофуране, вторая — то же, для раствора поликарбоната в метиленхлориде.

Эриксон⁵⁴ привел данные о величинах молекулярных весов, определенных методом светорассеяния, и характеристических вязкостях в сме-

ТАБЛИЦА 26

Растворимость полиарилатов диана с терефталевого и изофталевого кислотами в различных растворителях (приведенная вязкость в крезоле полиарилата терефталевого кислоты 0,50, полиарилата изофталевого кислоты 0,54)⁴⁰

Растворитель	Растворимость, г/л	
	полиарилат терефталевого кислоты	полиарилат изофталевого кислоты
Этанол	0	0,4
Диоксан	3,9	~20,6
Хлороформ	8,2	12,4
N,N-диметилформамид	1,3	~3,8
Метилэтилкетон	0,4	0,7
Хлорбензол	2	~13,3
p-Ксилол	0,7	0,9
Бензол	1,0	2,4
Тетрахлорэтан	95	19,0
Тетрахлорэтилен	0,6	1,1
Четыреххлористый углерод	0,3	0,8
Гептан	0	0
Метиленхлорид	5,7	~32
Тetraгидрофуран	1,8	5,3

Шульц и Хорбах²⁴ привели следующие формулы для расчета молекулярного веса поликарбоната из диана

$$M = 1,03 \cdot 10^2 [\eta]^{1,43} \quad \text{и} \quad M = 2,4 \cdot 10^2 [\eta]^{1,22}.$$

си тетрахлорэтана и фенола (40/60 вес. %) при 30° смешанных полиарилатов (см. табл. 27).

Полиарилат диана и изофталевой кислоты, синтезированный Коршаком и сотрудниками³³⁻³⁵ на границе раздела фаз, с приведенной вязкостью в крезоле 1,0 имел молекулярный вес, определенный методом светорассеяния, 90 000.

ТАБЛИЦА 27

Молекулярный вес и характеристическая вязкость смешанного полиарилата состава диан : изофталевая кислота : терефталевая кислота $\approx 1 : 0,5 : 0,5$

η^*	Характеристическая вязкость *	M **
0,77	0,61	24000
1,03	0,89	60000
1,48	1,00	68000
1,51	1,10	88000

* $\eta = \frac{\ln \eta_{\text{отн.}}}{c}$ измерена в растворе тетрахлорэтана и фенола (40/60 вес. %), где $\eta_{\text{отн.}}$ — относительная вязкость, c — концентрация (0,5%).

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

ТАБЛИЦА 28

Паропроницаемость поликарбонатов²⁰

Исходный двухатомный фенол	Паропроницаемость, $\frac{\text{г/см}^2 \cdot \text{час}}{10^{-8} \text{ мм рт. ст}}$
4,4'-Диоксифенил-2,2-пропан	3,0
4,4'-Диоксифенил-1,1-циклогексан	1,0
4,4'-Диоксифенил-1,1-циклопентан	1,5
4,4'-Диоксифенилметилфенилметан	2,4
4,4'-Диокси-3,3'-дихлордифенил-2,2-пропан	0,56
4,4'-Диокси-3,3', 5,5'-тетрахлордифенил-2,2-пропан	2,1
4,4'-Диокси-3,3', 5,5'-тетрахлордифенил-1,1-циклогексан	1,14
4,4'-Диокси-3,3', 5,5'-тетрабромдифенил-2,2-пропан	2,3

Другие данные по определению молекулярных весов полиарилатов в настоящее время не опубликованы.

Имеются также некоторые сведения и о других свойствах полиарилатов. Так, Шнелль²⁰ привел данные о паропроницаемости и газопроницаемости поликарбонатов (см. табл. 28 и 29).

ТАБЛИЦА 29

Газопроницаемость поликарбоната из диана²⁰

Газ	Газопроницаемость, $\frac{\text{г/см}^2 \cdot \text{час}}{10^{-8} \text{ мм рт. ст. при } 20^\circ}$
Водород	1,35
Углекислый газ	0,75
Кислород	0,18
Воздух	0,04
Азот	0,01

Фракционный состав поликарбонатов из диана, полученных поликонденсацией на границе раздела фаз и поликонденсацией в растворе и в расплаве исследовал Шнелль³. Как видно из рис. 21—23, на которых приведены кривые интегрального и дифференциального распределения по молекулярным весам этих полимеров, поликарбонат, полученный межфазной поликонденсацией имеет аномальное распределение (два максимума).

В литературе пока не имеется данных о распределении по молекулярным весам полиарилатов других дикарбоновых кислот. Однако есть все основания полагать, что полиарилаты, получаемые поликонденсацией на границе раздела фаз, будут иметь распределение, отличное от полиарилатов, получаемых равновесной поликонденсацией.

IV. ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИАРИЛАТОВ

В настоящее время практическое применение нашел поликарбонат из диана, известный под названиями лексан и макролон. Лексан выпускается фирмой Джеренэл электрик компани оф Америка²¹. Макролон производится немецкой фирмой Фарбенфабрикен Байер (ФРГ)²⁶.

Этот поликарбонат может быть переработан в изделия различными

методами: под давлением, экструзией, вакуумным прессованием и т. п.²⁶ Он применяется в качестве конструкционного и строительного материала в различных областях техники. Особенно целесообразно применять лексан там, где требуется большая прочность на удар, поскольку он обладает исключительно высокой ударной удельной вязкостью ($\sim 354 \text{ см} \cdot \text{кг}/\text{см}^3$), устойчивостью в сохранении заданных размеров и теплостойкостью. Поли-(4,4'-диоксидифенил-2,2-пропан)-карбонат используют для изготовления корпусов счетных машин, труб, профилей, пленок, листов и т. п. Он широко применяется в машиностроении, точной механике^{21, 26}. Перспективным является изготовление из лексана линз и смотровых окон, а также приготовление клеевых композиций, способных сохранять прочность в широком интервале температур²¹.

В настоящее время полиарилаты других дикарбоновых кислот еще не нашли практического применения, однако исходя из данных их физико-химических свойств (высокие температуры размягче-

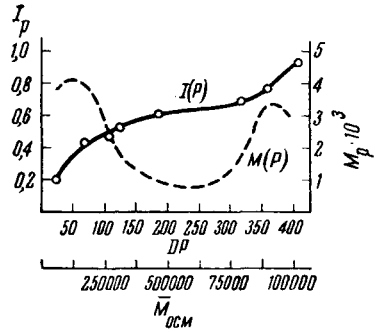


Рис. 21

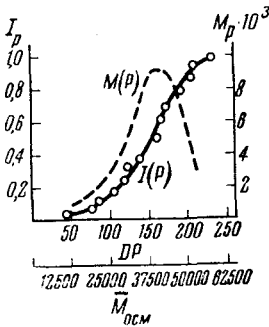


Рис. 22

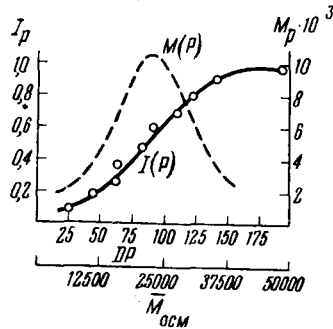


Рис. 23

Рис. 21. Интегральная и дифференциальная кривые распределения по молекулярным весам поликарбоната диана, полученного поликонденсацией на границе раздела фаз.

I_p — суммарные весовые доли $I_p = \int \frac{dc}{dM}$; c — концентрация в вес. долях; M — молекулярный вес; $M_p = \frac{dc}{dM}$

Рис. 22. Интегральная и дифференциальная кривые распределения по молекулярным весам поликарбоната диана, полученного поликонденсацией в растворе. I_p — сум-

марные весовые доли $I_p = \int \frac{\partial c}{\partial M}$; c — концентрация в вес. долях; M — молекулярный вес $M_p = \frac{dc}{dM}$

Рис. 23. Интегральная и дифференциальная кривые распределения по молекулярным весам поликарбоната диана, полученного поликонденсацией в расплаве. I_p — сум-

марные весовые доли $I_p = \int \frac{dc}{dM}$; c — концентрация в вес. долях; M — молекулярный вес $M_p = \frac{dc}{dM}$

ния и термостойкость, устойчивость к действию химических агентов, хорошие диэлектрические показатели и т. д.), превосходящих по некоторым показателям (например, термическим, диэлектрическим) физические свой-

ства поликарбонатов, есть все основания полагать, что это вопрос недалекого будущего.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Einhorn, *Ann.*, **300**, 135 (1898).
2. C. A. Bischoff, A. Hedenström, *Ber.*, **35**, 3455 (1902).
3. H. Schnell, *Angew. Chem.*, **68**, 633 (1956).
4. *Rev. prod. chim.*, **62**, № 1264, 313 (1959).
5. F. Krum, *Koll. Ztschr.*, **165**, 72 (1959).
6. F. Krum, T. H. Müller, *Koll. Ztschr.*, **164**, 81 (1959).
7. Бельг. пат. 568545, 12. 6. 1958.
8. Австр. пат. 203726, 15.2. 1958.
9. J. Rémond, *Rev. prod. chim.*, **60**, 305 (1957).
10. A. Confalonieri, *Poliplasti*, **6**, 64 (1958).
11. W. Hechelhammer, *Chem. a. Ind.*, **1959**, № 3, 71.
12. *Rev. prod. chim.*, **62**, 313, 346 (1959).
13. F. Krum, *Koll. Ztschr.*, **165**, 77 (1959).
14. F. H. Müller, K. Haff, *Koll. Ztschr.*, **164**, 34 (1959).
15. *Chem. Age*, **77**, 1094 (1957).
16. *Brit. Plast.*, **31**, 112 (1958).
17. *Plaste. u. Kautschuk*, **4**, 2, 14, 30 (1957).
18. E. F. Fiedler, W. F. Christopher, T. R. Calkins, *Mod. Plast.*, **36**, 115, 120 (1959).
19. J. Rémond, *Rev. prod. chim.*, **60**, 381 (1957).
20. H. Schnell, *Ind. Eng. Chem.*, **51**, 157 (1959).
21. R. J. Thompson, K. B. Goldbaum, *Mod. Plast.*, **35**, 131, 134, 138, 218 (1958).
22. R. J. Thompson, K. B. Goldbaum, *Plastics*, **23**, 122 (1958).
23. A. Prietzsch, *Koll. Ztschr.*, **156**, 8, (1958).
24. G. V. Schulz, A. Horbach, *Makromol. Chem.*, **29**, 93 (1959).
25. М. С. Акутин, В. Н. Котрелев, С. П. Калинин, Г. И. Кузнецова, Т. Д. Кострюкова, *Пластмассы*, № 4, 14 (1959).
26. W. Hechelhammer, G. Peilstöcker, *Kunststoffe*, **49**, № 1, 3; № 2, 15 (1959).
27. Пат. ФРГ 954497; 7. 3. 1957.
28. H. R. Schweizer, *Plaste. u. Kautschuk*, **4**, 147, (1957).
29. Франц. пат. 1052635; *Bull. Inst. text. France*, 1954, № 48, 165.
30. E. R. Wallsgrove, F. Reeder, *Англ. пат.* 636429; 26, 4, 1950.
31. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1958**, 636.
32. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, *ДАН*, **123**, 849 (1958).
33. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, *Высокомол. соед.*, **1**, 834. (1959).
34. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, там же, **1**, 838 (1959).
35. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, там же, **1**, 1482 (1959).
36. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. С. Лебедева, там же, **2**, 61 (1960).
37. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. С. Лебедева, там же, **2**, 977 (1960).
38. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. С. Лебедева, там же, **2**, 1162 (1960).
39. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, П. М. Валецкий, Ю. В. Миронов, там же, **3**, 66 (1961).
40. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, П. М. Валецкий, С. Н. Салазкин, там же, **3**, 72 (1961).
41. В. В. Коршак, И. А. Грибова, М. А. Андреева, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1958**, 880.
42. В. В. Коршак, И. А. Грибова, М. А. Андреева, *Высокомол. соед.*, **1**, 825 (1959).
43. В. В. Коршак, И. А. Грибова, М. А. Андреева, там же, **2**, 427 (1960).
44. Э. К. Пийроя, *Труды Таллинского политехнического ин-та*, 1958, серия А, № 97, 207.
45. Х. Т. Раудсепп, Э. К. Пийроя, *Труды Таллинского политехнического ин-та*, 1958, серия А, № 97, 226.
46. A. Conix, *Ind. Chim. Belge.*, **22**, 1457 (1957).
47. A. Conix, *Ind. Eng. Chem.*, **51**, 147 (1959).
48. M. Levine, S. C. Temin, *J. Polymer Science*, **28**, 179 (1958).
49. Ямагути, Такаянаги, Курияма, *J. Chem. Soc. Japan. Ind. Chem. Sect.* **58**, 358 (1955), *РЖХим.*, **1957**, 295.
50. J. G. Drewitt, J. Lincoln, *Англ. пат.* 621102; 4. 4. 1949.
51. *Chem. Eng. News*, **36**, 52 (1958).
52. P. W. Morgan, S. L. Kwolek, *J. Polymer Science*, **40**, 299 (1959).
53. P. W. Morgan, *S. P. E. Journal*, **15**, 485 (1959).
54. W. M. Eareckson, *J. Polymer Science*, **40**, 399 (1959).
55. В. В. Коршак, С. В. Рогожин, В. И. Волков, *Высокомол. соед.*, **1**, 804 (1959).

56. И. К. Рубцов, Р. Д. Жилина, ЖПХ, **32**, 2604 (1959).
57. Е. Л. Гефтер, Фосфорсодержащие мономеры и полимеры, Изд. АН СССР, М., 1960, стр. 208.
58. В. Helferich, H. G. Schmidt, Пат. ФРГ 905318; С., **1954**, 9168.
59. W. E. Cass, Ам. пат. 2616873; С. А., **47**, 1977 (1953).
60. H. Zentfman, A. McLean, Ам. пат. 2636876. РЖХим., **1954**, 31686.
61. A. D. F. Toy, Ам. пат. 2435252; С. А., **42**, 2817 (1948).
62. H. W. Coover, Ам. пат. 2682521; С. А., **48**, 11111, (1954).
63. H. W. Coover, M. A. McCall, Ам. пат. 2682522; С. А., **48**, 11112 (1954).
64. H. W. Coover, M. A. McCall, Ам. пат. 2716100, 2716101; РЖХим., **1956**, 48804, 44981.
65. H. Zentfman, R. Mc. Gillivray, Англ. пат. 653489; С. А., **45**, 8808 (1951).
66. A. D. F. Toy, Ам. пат. 2572076; С. А., **46**, 775 (1952).
67. Metallgesellschaft, Англ. пат. 706410; С. А., **49**, 6988 (1955).
68. J. A. Arvin, Ам. пат. 2058394; С. А., **31**, 180 (1937).
69. В. В. Коршак, И. А. Грибова, М. А. Андреева, Труды II конференции по фосфорорганическим полимерам, 1961 г.
70. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Высокомогл. соед., **1**, 1473 (1959).
71. Г. П. Михайлов, М. П. Эйдельмант, там же, **2**, 287 (1960).
72. Г. П. Михайлов, М. П. Эйдельмант, там же, **2**, 295 (1960).
73. В. В. Коршак, Химия высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М., 1950, стр. 299.
74. В. В. Коршак, В. В. Голубев, Изв. АН СССР, ОХН, **1949**, 379.
75. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. М. Беляков, там же, **1957**, 730, 737.
76. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. М. Беляков, там же, 1957, 998.

Институт элементоорганических
соединений
АН СССР