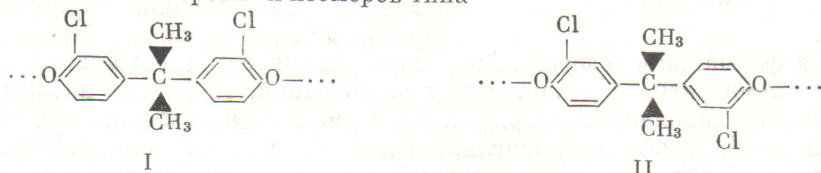


Член-корреспондент АН СССР В. В. КОРШАК, Г. Л. СЛОНИМСКИЙ,
С. В. ВИНОГРАДОВА, А. А. АСКАДСКИЙ, А. В. ВАСИЛЬЕВ,
В. А. ВАСНЕВ, К. А. БЫЧКО

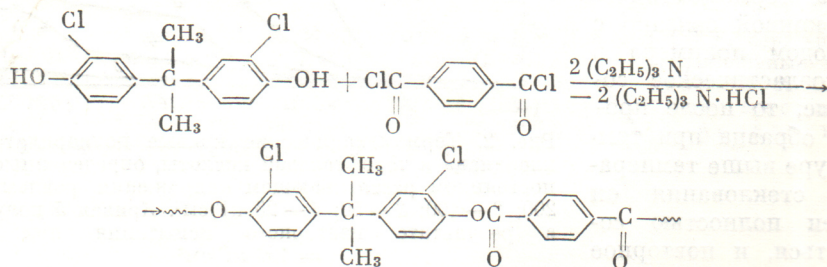
О ПОВОРОТНЫХ ИЗОМЕРАХ В ПОЛИАРИЛАТАХ НА ОСНОВЕ ДИХЛОРДИАНА

Полиарилаты, полученные низкотемпературной поликонденсацией дихлордиана и хлорангидрида терефталевой кислоты, показывают ⁽¹⁾ в спектре я.к.р. (Cl^{35}) сравнительно узкие сигналы, принадлежащие различным кристаллографическим формам. Известно, что для соединений с центральным углеродным атомом типа CR_4 вращение относительно связи $C-C(C-R)$ затруднено, и в растворе такие вещества имеют ⁽²⁾ преимущественно одну фиксированную (заторможенную) конформацию. Для дихлордиана наличие атомов хлора в молекуле бисфенола дает возможность существования поворотных изомеров типа



При низкотемпературной полиэтерификации создаются благоприятные условия (низкая температура реакции ⁽³⁾) для замораживания поворотных форм дихлордиана и полимеров на его основе.

Данная работа посвящена исследованию физико-механических свойств полиарилата бис-(4-оксн-3-хлорфенил)-2, 2-пропана (дихлордиана) и терефталевой кислоты, обнаруживающего ряд аномалий механического поведения. Этот полиарилат был синтезирован методом низкотемпературной полиэтерификации по схеме:



Исследование физико-механических свойств полиарилатов проводили на блочных и пленочных образцах двумя методами.

Блочные образцы испытывали на релаксацию напряжения в неизотермических условиях. Согласно этому методу ^(4, 5), сжимающее напряжение в образце, зажато между двумя жесткими пластинами релаксометра, возникает вследствие теплового расширения образца при непрерывно повышающейся температуре. Создав в образце различные начальные напряжения, обычно получают серию кривых зависимостей напряжения от температуры, каждая из которых имеет один максимум. Геометрическое место

максимумов и оси координат ограничивают область работоспособности (4, 5) твердого полимера.

В исследуемом нами случае при определении областей работоспособности установлено, что каждая кривая зависимости напряжения от температуры имеет не один, а два максимума и, соответственно, два быстрых спада напряжения (рис. 1). Аналогичные зависимости найдены и при исследовании образцов, синтезированных в других растворителях, а также для некоторых других подобных полиарилатов, полученных на основе О, О'-дизамещенных диана. Если структурных превращений в процессе испытания не происходит, то, как отмечалось выше, такие кривые должны иметь один максимум (5).

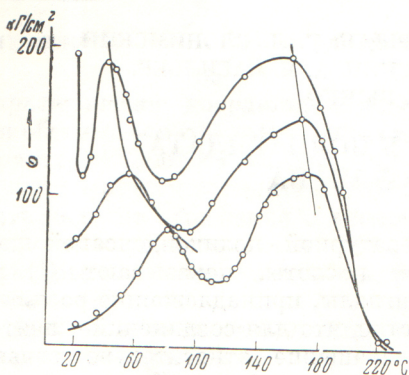


Рис. 1. Область работоспособности полиарилата дихлордиана и терефталевой кислоты при скорости нагрева 4 град/мин

Второй метод испытания (на пленочных образцах) заключался в измерении деформации при непрерывно возрастающей температуре и строго постоянном растягивающем напряжении. Таким путем определялась серия термомеханических кривых, каждая из которых соответствовала определенному значению напряжения. Проведенные нами опыты показали, что быстрое развитие деформации в условиях одноосного растяжения имеет место в той же области температур и механических напряжений, в которых наблюдается резкий спад напряжения на рис. 1. На термомеханических кривых (рис. 2) отчетливо проявляется два резких ускорения деформации.

Чтобы убедиться в том, что первый подъем на термомеханической кривой не связан с обычным явлением перехода в высокоэластическое состояние, мы провели контрольные опыты по повторному определению термомеханической кривой образца после первичного испытания.

Если появление площадки на термомеханической кривой связано с переходом полимера в высокоэластическое состояние, то после прогрева образца при температуре выше температуры стеклования он должен полностью сократиться, и повторное испытание дало бы первоначальную картину.

Однако при таком прогреве образец не сокращается, и, как видно из рис. 2 (кривая 5), прошедшие в процессе первичного испытания изменения (см. кривую 2) полностью необратимы. Это приводит к исчезновению площадки на термомеханической кривой.

Описанные аномалии: быстрый спад напряжения в процессе релаксации и быстрое ускорение деформации в процессе ползучести взаимосвязаны и обусловлены, по-видимому, одним и тем же явлением. Одной из возможных причин, объясняющих аномальное поведение упомянутых поли-

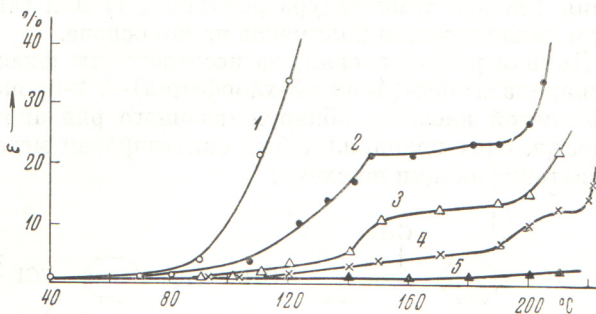


Рис. 2. Термомеханические кривые полиарилата дихлордиана и терефталевой кислоты, определенные при постоянном растягивающем напряжении, равном: 1—200; 2—100; 3—50; 4—25 кг/см². Кривая 5 получена в результате повторного испытания при $\sigma = 100$ кг/см²

Таблица 1

Свойства аморфных полиарилатов на основе дихлордиана и терефталевой кислоты *

Реакционная среда	25° η _{пр} , дл/г (0,5% раствор в тетрахло- ртане)	Температура размягчения полимера, °С (из областей работоспособ- ности)	Реакционная среда	25° η _{пр} , дл/г (0,5% раствор в тетрахло- ртане)	Температура размягчения полимера, °С (из областей работоспособ- ности)
Диоксан	4,50	270	Циклогексанон	0,73	240
Хлорбензол	5,10	265	Ацетон **	1,30	255
1,2-Дихлорэтан	4,48	228			

* Полиэтерификацию проводили при 30° в течение 1 часа по методу А работы (3) (концентрация исходных соединений 0,2 мол/л).

** Полиарилат в первые минуты реакции выпадает из раствора с количественным выходом. По данным рентгеноструктурного анализа — кристаллический. Величина $\eta_{пр}^{25^\circ}$ определялась в трикрезоле.

арилатов, может быть переход между поворотными изомерами в остатке дихлордиана, обуславливающий превращение одной изомерной формы макромолекул в другую. Этот переход, по-видимому, активируется механическим напряжением: при увеличении последнего температура перехода заметно снижается (см. рис. 1 и 2).

В зависимости от условий синтеза, в частности от природы реакционной среды, можно получить полимеры с разной температурой стеклования (см. табл. 1), что также можно объяснить преобладанием той или иной формы поворотных изомеров.

Таким образом, с большой степенью вероятности можно предположить, что существует значительная устойчивость различных поворотных изомеров в исследованных полиарилатах. Этот результат открывает принципиальную возможность синтеза стереорегулярных поликонденсационных полимеров, в которых в зависимости от метода и конкретных условий проведения реакции может реализоваться тот или иной поворотный изомер.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
21 I 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. В. Коршак, Т. А. Бабушкина и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 1921. ² В. Н. Минкин, О. А. Осипов, Ю. А. Жданов, Дипольные моменты в органической химии, Л., 1968, стр. 156. ³ С. В. Виноградова, В. А. Васнев, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., 9Б, 522 (1967). ⁴ Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, Механика полимеров, № 1, 36 (1965). ⁵ А. А. Аскадский, Физико-химия полиарилатов, М., 1968, стр. 56, 103.