

Zakład Chemii i Technologii Organicznej
Wydział Chemii UMCS

Wawrsyniec PODKOŚCIELNY

Liniowe politioestry. XVII. Produkty polikondensacji di(merkaptometylo)-benzenu i jego metylowych pochodnych z niektórymi alifatycznymi i aromatycznymi dichlorkami kwasowymi

**Linear Polythioesters. XVII. Products of Interfacial Polycondensation
Di(Mercaptomethyl)benzene and Its Methyl Derivatives with Some Aliphatic and
Aromatic Acid Dichlorides**

Politioestry są analogami poliestrów zawierającymi w swojej budowie charakterystyczne grupy $-S-CO-$. Atomy tlenu w poliestrach mogą być zastąpione siarką w trojaki sposób: dając poli(tiolestry) $-(R-CO-S-)_n$ zwane w dalszej części pracy politioestrami, politionoestry $-(R-CS-O-)_n$, oraz polidwutioestry $-(R-CS-S-)_n$.

Dwa ostatnio wymienione typy polimerów w przeciwieństwie do politioestrów nie wzbudziły dotychczas większego zainteresowania.

Politioestry można otrzymać różnymi metodami w większości analogicznymi do stosowanych w syntezie poliestrów.

W zależności od rodzaju stosowanych monomerów, tj. czy w reakcji bierze udział związek zawierający dwie różne reagujące ze sobą grupy, czy też ma miejsce łączenie się dwu monomerów, z których każdy zawiera co najmniej dwie jednakowe grupy zdolne do reakcji z innymi grupami drugiego monomeru, wyróżnić można politioestry typu A-B i A-A/B-B. Jako przykłady takich klas mogą posłużyć politioestry utworzone z kwasu ϵ -kaptioheksanowego $[S-(CH_2)_5-CO-]_n$ oraz z 1,6-heksanoditiolu i chlorku tereftaloilu $[-S-(CH_2)_6-SOC-C_6H_4-CO-]_n$.

Politioestry typu A-B otrzymuje się trzema ogólnymi metodami przez: polikondensację merkaptokwasów i ich estrów, polimeryzację tiolaktanów oraz wewnątrzcząsteczkową poliaddycję ω -nienasyconych tiolakwasów o wzorze

$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{COSH}$. Reakcje otrzymywania poli- α , β , γ , δ , ϵ i ω merkaptokwasów prowadzono najczęściej w stopie lub rozpuszczalniku.

Poli(α -merkaptokwas) otrzymano w wyniku polikondensacji w stopie kwasu tioglikolowego lub jego estru metylowego [1-4]. Otrzymuje się go również w wyniku polimeryzacji polegającej na otwarciu pierścienia bezwodnika kwasu S-karboksy α -merkaptooctowego lub bezwodnika kwasu tioglikolowego [1,5].

W wymienionych przypadkach proces polimeryzacji prowadzono w rozpuszczalnikach organicznych takich jak chloroform, dioksan, lub tetrahydrofuran, wobec katalizatorów zasadowych, najczęściej amin.

Poli(β -merkaptokwas) otrzymano w wyniku polikondensacji rozpuszczalnikowej kwasu β -merkaptopropionowego [6] oraz na drodze polimeryzacji odpowiedniego tiolaktonu [7-10].

W wyniku polimeryzacji tiolaktonów prowadzonej w stopie lub rozpuszczalniku powstają również poli(γ -merkaptokwas) [11], poli(δ -merkaptokwas) [12] i poli(ϵ -merkaptokwas) oraz jego pochodne [13-15]. Przykładem zastosowania do syntezy politioestrów typu A-B wewnątrzcząsteczkowej poliaddycji nienasyconych tiolakwasów jest otrzymywanie poli(δ -merkaptokwasu) z tiolakwasu-4-pentenowego oraz poli(ϵ -merkaptokwasu) z tiolakwasu-5-heksenowego [15].

Z poli(ω -merkaptokwasów) znane są poli(ω -merkaptuheptanowy) i poli(ω -merkaptoundecylowy), otrzymane z odpowiednich ω -nienasyconych tiolakwasów [16].

POLITIOESTRY TYPU A-A/B-B

Polimery powstające w reakcji dwóch związków dwufunkcyjnych zwane politioestrami typu A-A/B-B otrzymuje się w wyniku poliaddycji kwasów ditiolokarboksylowych z alkadienami lub alkinami [17], polikondensacji ditioli z kwasami dikarboksyłowymi i ich estrami, oraz w wyniku polikondensacji ditioli z dichlorkami kwasowymi. Reakcja ditiolakwasów ze związkami nienasyconymi była zazwyczaj prowadzona w roztworze benzenu, chloroformu lub tetrahydrofuranu. Otrzymane tą drogą politioestry odznaczały się niewielką masą cząsteczkową i wydajnością nie przekraczającą 70%.

Metoda otrzymywania politioestrów z kwasów dikarboksylowych i ditioli nie znalazła większego zastosowania. Przy jej użyciu Patrick i Ferguson otrzymali jedynie małych cząsteczkowe polimery [18].

Bardziej interesujące wyniki uzyskano w wyniku kondensacji estrów kwasów dikarboksylowych z ditiolami. Martin i Gilkey [19] prowadząc proces dwustopniowo, początkowo w temp. 200°C a następnie w temp. 320°C pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymali politioestry o stosunkowo dużej masie cząsteczkowej i właściwościach włóknotwórczych. Właściwości folio- i włóknotwórcze wykazywały produkty polikondensacji 1,6-heksanoditiolu z estrami kwasów iso- i tereftalowego.

Najczęściej stosowaną metodą otrzymywania politioestrów jest polikon-

densacja ditioli z dichlorkami kwasowymi. Proces można prowadzić w stopie, w roztworze i na granicy rozdziału faz. Metodą polikondensacji w stopie otrzymano kilkanaście politioestrów [20] używając szeregu alifatycznych ditioli o wzorze $\text{HS}-(\text{CH}_2)_n-\text{SH}$, gdzie $n=3-6,10$ oraz dichlorków adypilu, sebacylu, iso- i tereftaloilu. Proces prowadzono w szerokim zakresie temperatury od pokojowej do 200°C otrzymując produkty barwne o nieprzyjemnym zapachu i małej masie cząsteczkowej. Marvel i Kotch [21] prowadząc proces polikondensacji niektórych alifatycznych ditioli z chlorkami adypilu i tereftaloilu w roztworze wrzącego benzenu otrzymali również małowcząsteczkowe produkty. Prowadząc proces polikondensacji we wrzącym ksylenie interesujące politioestry otrzymał Veryard [22] używając 1,4-bis(merkaptometylo)-benzenu lub durenenu oraz chlorków adypilu i sebacylu. Otrzymane produkty charakteryzowały się właściwościami włóknotwórczymi.

Metoda polikondensacji na granicy faz znana jest od 30 lat, zastosowana po raz pierwszy przez Murphey'a [23] do polikondensacji niektórych alifatycznych ditioli z dichlorkami adypilu, sebacylu, iso- i tereftaloilu.

Najwyższą temp. topn. (210°C), stosunkowo dużą lepkość zredukowaną wykazał polikondensat z 1,5-pentanoditiolu i chlorku izoftaloilu.

W 1967 roku Korszak i współpracownicy [24] opatentowali sposób otrzymywania politioestrów na drodze polikondensacji na granicy faz, jak również w rospuszczalniku.

W metodzie na granicy faz rospuszczalnikiem organicznym był benzen, a akceptorem chlorowodoru NaOH. W metodzie rospuszczalnikowej stosowano dichloroetan i dimetyloformamid prowadząc polikondensację wobec trzeciorzędowych amin.

W 1971 roku Mack i Thonnessen [25] opisali wyniki polikondensacji alifatycznych ditioli pochodnych benzenu i mezytylenu z chlorkami adypilu, fumarylu i ftaloilu. Proces polikondensacji prowadzili na granicy faz wobec NaOH i w roztworze wobec trzeciorzędowych amin wykazując, że najbardziej chemo- i termoodporne politioestry otrzymuje się metodą polikondensacji na granicy rozdziału faz.

Omówione wyniki badań oparte na skromnym materiale doświadczalnym nie obrazują pełnej informacji dotyczącej wytypowania najkorzystniejszej metody otrzymywania opartej na optymalizacji procesu, uwzględniającej wpływ szeregu parametrów na charakterystyczne wielkości jakimi są przede wszystkim lepkość zredukowana i wydajność.

Otrzymane dotychczas poliestry nie były poddawane badaniom derywato-graficznym. Brak było również informacji o ich właściwościach mechanicznych i elektrycznych.

W 1972 roku w Instytucie Chemii UMCS podjęto w szerokim zakresie szczególne badania nad syntezą, strukturą i właściwościami politioestrów powstających w wyniku polikondensacji dwumerkapto- lub dwu-(merkaptometylo)-węglowodorów oraz dwumerkapto- i dwu-(merkaptometylo)-swiązków zawierających w swojej budowie atomy lub grupy atomów takie jak: O, S, CO, SO_2 , CH_2 z wybranymi aromatycznymi i alifatycznymi dichlorkami kwasowymi. Reakcję polikondensacji prowadzono w nisko- i wysokowrzących rospuszczalnikach, a szczególnie na

granicy rozdziału faz.

W przedstawionym artykule podjęto próbę usystematyzowania dotychczasowych osiągnięć na podstawie artykułów opublikowanych [27-29], przyjętych do druku i na podstawie nowych spostrzeżeń prowadzących do końcowych wniosków i uogólnień dotyczących syntezy, struktury i właściwości politioestrów pochodnych di(merkaptometylo)-benzenu, -tolenu, -ksylenów, -trimetylobenzenu, -tetrametylobenzenu oraz dimerkaptotetrametylobenzenu i dichlorków kwasowych.

Prowadząc proces polikondensacji metodami nisko- i wysokotemperaturowymi w rozpuszczalnikach oraz na granicy rozdziału faz wykazano, że najwyższą wartość lepkości zredukowanej i wydajność politioestrów uzyskuje się w warunkach polikondensacji międzysfazowej. Szczegółowe badania prowadzące do określenia optymalizacji procesu polikondensacji na wytypowanych układach modelowych przedstawiono w dalszej części pracy.

Dla wszystkich politioestrów otrzymanych w warunkach optymalnych określono struktury za pomocą analizy elementarnej spektralnej w podczerwieni (IR) i rentgenograficznej. Określono również ich odporność cieplną i termiczną. Dla uzyskanych politioestrów wykonano pomiary właściwości mechanicznych i elektrycznych.

Wagowo średnie masy cząsteczkowe (M_w) określono tylko dla politioestrów rozpuszczalnych w tetrachloroetanie na podstawie pomiarów cieczowej chromatografii sitowej.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Ditiole otrzymano według przepisów literaturowych, niekiedy smodyfikowanych lub nowo opracowanych syntez.

Przedmiotowe di(merkaptometylo)-węglowodory uzyskiwano głównie z odpowiednich di(chlorometylo)-węglowodórów poprzez reakcję z tiomocznikiem, a następnie hydrolizę utworzonych soli tiouroniowych.

Dimerkaptotetrametylobenzen otrzymano przez redukcję dichlorosulfonylotetrametylobenzenu za pomocą $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ w lod. kwasie octowym wysyconym suchym HCl. W tabeli 1 przedstawiono bliższe informacje dotyczące rodzaju, właściwości i źródła pochodzenia ditioli. W tabeli 2 podano podobne dane dotyczące rodzaju i właściwości stosowanych dichlorków kwasowych.

Tab. 1. Charakterystyka ditioli

Nazwa	T.t. °C	T.w. °C	Wyd. %	Lit.
1,3-di(merkaptometylo)- benzen (1,3-DMMB)		157/ 15 mm Hg	85	31
1,4-di(merkaptometylo)- benzen (1,4-DMMB)	51		82	32
2,4-di(merkaptometylo)- 1-metylobenzen (2,4-DMM-1-MB)		144-6/ 3 mm Hg	85	33
4,5-di(merkaptometylo)- 1,2-dimetylobenzen (4,5-DMM-1,2-DMB)	68-69		87	34
4,6-di(merkaptometylo)- 1,3-dimetylobenzen (4,6-DMM-1,3-DMB)	48-50		80	35
2,5-di(merkaptometylo)- 1,4-dimetylobenzen (2,5-DMM-1,4-DMB)	75-77		76	36
4,6-di(merkaptometylo)- 1,2,3-trimetylobenzen (4,6-DMM-1,2,3-TMB)	60		86	37
3,5-di(merkaptometylo)- 1,2,4-trimetylobenzen (3,5-DMM-1,2,4-TMB)	-	158/ 1,5 mm Hg	84	38
2,4-di(merkaptometylo)- 1,3,5-trimetylobenzen (2,4-DMM-1,3,5-TMB)	66-68		86	39
1,4-di(merkaptometylo)- duren (1,4-DMMD)	148-50		63	40
1,4-dimerkaptoduren (1,4-DMD)	201		60	41

Tab. 2. Charakterystyka dichlorków kwasowych

Nazwa chlorku	T.t. °C	T.w. °C	Postać	Lit.
oksalilu	-	63,5	jasnożółta ciecz	42
sukcynyłu	-	103-4/19 mm Hg	jasnożółta ciecz	43
adypilu	-	128-30/18mm Hg	bezbarwna ciecz	44
suberyłu	-	143-47/12mm Hg	bezbarwna ciecz	45
sebacyłu	-	166-68/11mm Hg	bezbarwna ciecz	44
ftaloilu	-	131-33/11mm Hg	bezbarwna ciecz	46
isoftaloilu	39-41	-	bezbarwne igły	47
tereftaloilu	83-84	-	bezbarwne igły	48

BADANIA WŁAŚCIWOŚCI POLITIOESTRÓW

Temperatura topnienia. Temperaturę topnienia surowców i politioestrów oznaczono używając aparatu Bötiusa metodą konwencjonalną w kapilarze.

Analiza elementarna. Oznaczenie procentowej zawartości węgla i wodoru wykonano stosując piec do spalań typu Combi 55 wg Kupmana, natomiast zawartość siarki określono metodą Schönigera.

Analiza widmowa w podczerwieni. Próbkę do badań spektrofotometrycznych przygotowano techniką prasowania z KBr. W tym celu polimer zmieszano z KBr w stosunku 1:100 i po odpowietrzeniu prasowano pod ciśnieniem w specjalnej foremce na pastylki o grubości 1 mm. Widma w podczerwieni wykonano na spektrofotometrze Unicam SP-200 w zakresie $650\text{--}5000\text{ cm}^{-1}$.

Lepkość zredukowana. Pomiary wykonano za pomocą wiskozymetru Ubbelohde'a w temp. 25°C , stosując jako rozpuszczalnik dla politioestru sym. tetrachloroetan lub mieszaninę fenol-tetrachloroetan w stosunku wagowym 1:3. Do oznaczenia lepkości zredukowanej (dL/g) stosowano roztwory polimerów o stężeniu 0,7 lub $1,0\text{ g}/100\text{ cm}^3$.

Temperatura zeszklenia. Pomiary temperatury zeszklenia wykonano za pomocą mikrokalorymetru różnicowego typu DSC-18 firmy Perkin-Elmer o czułości aparatu 4 mcal/sek . przy naważkach próbek 16 mg, szybkości ogrzewania 32°C/min , szybkości przepływu azotu $30\text{ cm}^3/\text{min}$.

Analiza rentgenowska. Badania krystaliczności politioestrów wykonano za pomocą aparatu rentgenowskiego URS-66 (ZSRR) wyposażonego w kamerę Debye'a Scherrera o średnicy 64 mm, stosując: odfiltrowane promieniowanie CuK_{α} , napięcie anodowe 32 kV, natężenie prądu anodowego 12 mA i czas ekspozycji 8 h.

Masa cząsteczkowa. Wartości wagowo średnich mas cząsteczkowych (\bar{M}_w) politioestrów określono na podstawie pomiarów cieczowej chromatografii sitowej [49-50]. Chromatogramy wykonano na chromatografie cieczowym firmy Varian Aerograph 4100, a jako detektor użyto miernik RJ (oparty na pomiarze współczynnika załamania światła). Fazę ruchomą stanowił sym. tetrachloroetan, a układ rozdzielczy złożony był z dwóch szeregowo połączonych kolumn o wymiarach $300 \times 7,8\text{ mm}$ napełnionych sitem molekularnym Lichrospher Si-100 i Si-500. Na układ rozdzielczy dozowano przefiltrowane roztwory politioestrów o stężeniu $0,5\text{--}1\text{ g}/100\text{ cm}^3$. Pomiary przeprowadzono w temperaturze 18°C .

Badania derywatograficzne. Różnicową analizę termiczną (DTA) i różnicową analizę termogravimetryczną (DTG) przeprowadzono przy użyciu derywatografu typu T-1500, systemu F.Paulik, B.Paulik, L.Erdey produkcji węgierskiej. Derywatogramy wykonano dla próbek politioestrów o masie 100 mg, ogrzewanych w zakresie temperatur $20\text{--}100^{\circ}\text{C}$ z szybkością 4°C/min w atmosferze powietrza. Jako substancję odniesienia stosowano tlenek glinowy wyprażony w 1000°C .

Badania właściwości mechanicznych. W celu określenia właściwości mechanicznych politioestrów przygotowano kształtki o wymiarach $90 \times 10 \times 2\text{--}4\text{ mm}$. Przeprowadzono optymalizację warunków prasowania w specjalnie do tego celu skonstruowanych formach z elektrycznym płaszczem grzejnym. Przeprowadzono

optymalizację warunków prasowania dążąc do uzyskania najbardziej jednorodnych kształtek. Takie kształtki otrzymano w wyniku formowania dwustopniowego najpierw na zimno w temperaturze pokojowej pod ciśnieniem 600 kg/cm^2 , a następnie na gorąco tj. w pobliżu temperatury topnienia badanego polimeru pod ciśnieniem 150 kg/cm^2 . Właściwości mechaniczne politioestrów badano w temperaturze 20°C .

Wytrzymałość na rozciąganie

Badania przeprowadzono według PN-68/C-89034 na massynie wytrzymałościowej typu 1231-U 10 w zakresie obciążeń 0-200 kG. Próbkę rozciągano z prędkością 5 mm/min.

Moduł sprężystości wzdłużnej Younga (E)

Moduł E wyznaczono z wykresu rozciągania o współrzędnych siła (P) - wydłużenie (ΔL). Wykresy sporządzono w zakresie $P = 0-200 \text{ kG}$, natomiast ΔL odczytywano z dokładnością 0,05 mm.

Wytrzymałość na zginanie

Badania wykonano według PN-69/C-89027 na aparacie typu AS-102 w zakresie obciążeń 0-50 kG przy rozstawie podpór 60 mm i prędkości odkształcania 2 mm/min.

Udarność

Badania przeprowadzono na aparacie typu Dymtat zgodnie z normą PN-68/C-89028 w zakresie pomiarowym pracy 0-10 kG.cm.

Twardość

Badanie twardości wykonano wg PN-68/C-89030 metodą Brinella na aparacie AS-111 nakładając obciążenie 31,25 kG przy kulce o średnicy 5 mm. Wielkość zagłębienia kulki odczytywano z czujnika twardościomierza.

Temperatura mięknienia według Vicata

Oznaczenia temperatury mięknienia wykonano na aparacie Vicata typu FWV, zgodnie z PN-69/C-89024. Stosowano obciążenie 5 kG przy szybkości ogrzewania 50°C/h. Temperaturę odczytywano na dwóch równoległych termometrach rtęciowych.

Badania właściwości elektrycznych. Próbki politioestrów w postaci wyprasowanych krążków o średnicy 50 mm i grubości 0,5-0,8 mm metalizowano próżniowo srebrem tworząc na powierzchni próbki system trójelektrodowy kondensatora pomiarowego. Pomiar właściwości elektrycznych takich jak: przenikliwość dielektryczna (ϵ) i współczynnik strat dielektrycznych ($\tan\delta$) wykonano przy częstotliwości 50 Hz (napięcie pomiarowe 200 V) przy użyciu mostka prądu przeniennego w układzie Scheringa, firmy Tetex, a przy większych częstotliwościach niskonapięciowym mostkiem Rhode-Schwarz.

SYNTEZY POLITIOESTRÓW.

Proces otrsmywania politioestrów z wymienionych na wstępie ditioli i dichlorków kwasowych realizowano głównie na drodze polikondensacji na granicy rozdziálu faz oras metodą nisko- i wysokotemperaturową w roztworze. Dla każdej z metod podjęto próbę optymalizacji procesu polikondensacji badając wpływ szeregu parametrów na wielkość wartości lepkości zredukowanej i wydajności procesu. Brano pod uwagę zależność wyżej wymienionych wielkości od rodzaju stosowanego rozpuszczalnika, stężenia reagentów, temperatury i czasu reakcji, a w przypadku polikondensacji na granicy rozdziálu faz dodatkowo stosunku fazy wodnej do organicznej, stężenia akceptora chlorowodoru i udziału katalizatora.

OKREŚLANIE OPTYMALNYCH WARUNKÓW NISKOTEMPERATUROWEJ POLIKONDENSACJI W ROZTWORZE

Określanie optymalizacji procesu wszystkich rodzajów polikondensacji wykonano na układach modelowych (opisanych w dalszej części pracy). W omawianym przypadku ograniczono się wyłącznie do ustalenia właściwości politioestrów powstających w wyniku polikondensacji 2,5-di(merkaptometylo)-1,4-dimetylobenzenu z chlorkiem sebacylu oras isoftaloiłu.

Po wykonaniu procesu polikondensacji w niżej podanych warunkach wyjściowych, tj. rozpuszczalnik organiczny; bensen, stężenie monomerów; 0,1 M, temperatura reakcji; 10°C i czas reakcji - 1 h, badano wpływ rodzaju stosowanego rozpuszczalnika stężenia reagentów, temperatury i czasu polireakcji na wielkość wartości lepkości zredukowanej.

Stwierdzono, że najwyższą wartość lepkości zredukowanej uzyskuje się w

Tab. 3. Wpływ rodzaju rozpuszczalnika na wielkość wartości lepkości zredukowanej i wydajność politioestrów z 2,5-DMM-1,4-DMB i chlorku sebacylu (1) oraz chlorku izoftaloilu (2)

Rozpuszczalnik	Politioester 1		Politioester 2	
	η sred. dL/g	Wyd. %	η sred. dL/g	Wyd. %
benzen	0.29	75.0	0.20	84.0
chlorobenzen	0.46	80.0	0.27	92.0
dioksan	0.24	73.0	0.24	79.0
dichlorometan	0.28	74.0	0.25	81.0

Warunki reakcji: stężenie reagentów - 0.1 M; temperatura reakcji - 10°C; czas reakcji 1 h.

Tab. 4. Wpływ temperatury reakcji na wielkość wartości lepkości zredukowanej i wydajność politioestrów z 2,5-DMM-1,4-DMB i chlorku sebacylu (1) oraz izoftaloilu (2)

Temperatura reakcji °C	Politioester 1		Politioester 2	
	η sred. dL/g	Wyd. %	η sred. dL/g	Wyd. %
5	0.32		0.27	75.0
10	0.46	80.0	0.27	90.0
20	0.41	79.0	0.28	90.0
30	0.29	70.0	0.25	89.0

Warunki reakcji: rozpuszczalnik - chlorobenzen; stężenie reagentów - 0.1 M; czas reakcji - 1 h.

chlorobenzenie dla politioestrów z 2,5-DMM-1,4-DMB i chlorku sebacylu oraz izoftaloilu. (Tabela 3).

Prowadząc dalsze badania optymalizacji polikondensacji podjęto próbę ustalenia wpływu temperatury reakcji w zakresie 5-30°C na wielkość wartości lepkości zredukowanej. Wykazano, że w obu przypadkach najwyższą wartość lepkości zredukowanej uzyskuje się w temperaturze ok. 10°C. (Tabela 4).

W dalszym etapie uwzględniając 10°C jako najkorszystniejszą temperaturę reakcji badano wpływ czasu trwania procesu polikondensacji na wielkość wartości lepkości zredukowanej politioestrów. Czas reakcji zmieniano w zakresie 15-90 min. Ustalono, że optymalny czas reakcji wynosi 1 h dla polikondensatów zarówno z chlorku sebacylu jak i izoftaloilu. (Tabela 5)

Stężenie monomerów zmieniano w zakresie 0,05 do 0,4 M, stosując różne objętości rozpuszczalnika organicznego. Wykazano w Tabeli 6, że najwyższą wartość lepkości zredukowanej uzyskuje się przy 0,05 M stężeniu reagentów w przypadku polikondensacji ditiolu z chlorkiem sebacylu i przy 0,4 M dla politioestru z chlorkiem izoftaloilu.

Tab. 5. Wpływ czasu reakcji na wielkość wartości lepkości zredukowanej i wydajność polioestrów z 2,5-DMM-1,4-DMB i chlorku sebacylu (1) oraz chlorku izoftaloilu (2)

Czas reakcji (min)	Polioester 1		Polioester 2	
	η sred. dL/g	Wyd. %	η sred. dL/g	Wyd. %
15	0.37	82.0	0.22	89.0
30	0.39	80.0	0.23	90.0
60	0.46	80.0	0.27	90.0
90	0.40	85.0	0.22	90.0

Warunki reakcji: rozpuszczalnik – chlorobenzen; stężenie reagentów – 0.1 M; temp.reakcji – 10°C; czas reakcji 1 h.

Tab. 6. Wpływ stężenia reagentów na wielkość wartości lepkości zredukowanej i wydajność polioestrów z 2,5-DMM-1, 4-DMB i chlorku sebacylu (1) oraz izoftaloilu (2)

Stężenie reagentów M	Polioester 1		Polioester 2	
	η sred. dL/g	Wyd. %	η sred. dL/g	Wyd. %
0.05	0.55	75.0	0.22	75.0
0.10	0.46	80.0	0.27	92.0
0.20	0.30	90.0	0.27	91.9
0.30	-	-	-	-
0.40	0.27	72.0	0.30	83.0

Warunki reakcji: rozpuszczalnik – chlorobenzen; temperatura reakcji – 10°C; czas reakcji – 1 h.

OKREŚLANIE OPTYMALNYCH WARUNKÓW WYSOKOTEMPERATUROWEJ POLIKONDENSACJI W ROZTWORZE

Analogicznie jak w przypadku niskotemperaturowej polikondensacji jako układy modelowe zastosowano produkty polikondensacji powstające z 2,5-DMM-1,4-DMB oraz chlorków sebacylu (1) i izoftaloilu (2).

W etapie wyjściowym procesy polikondensacji prowadzono w ksylenie w temperaturze 140°C w czasie 5 h przy stężeniu reagentów 0,5 M. W drugim etapie przy zachowaniu temperatury reakcji 140°C i czasu reakcji 5 h badano

Tab. 7. Wpływ rozpuszczalnika na wielkość wartości lepkości zredukowanej i wydajność polioestrów z 2,5-DMM-1,4-DMB i chlorku sebacylu (1) oraz chlorku izoftaloilu (2)

Rozpuszczalnik	Polioester 1		Polioester 2	
	η sred. dL/g	Wyd. %	η sred. dL/g	Wyd. %
o-Ksylen	0.18	68.0	0.09	45.0
o-Dichlorobenzen	0.62	90.0	0.26	76.0
a-Chloronaftalen	0.58	93.0	0.21	73.0

Warunki reakcji: stężenie reagentów – 0.1 M; temperatura reakcji – 10°C; czas reakcji 5 h; atmosfera azotu.

Tab. 8. Wpływ temperatury reakcji na wielkość wartości lepkości zredukowanej i wydajność politioestrów z 2,5-DMM-1,4-DMB i chlorku sebacylu (1) oraz izoftaloilu (2)

Temperatura reakcji °C	Politioester 1		Politioester 2	
	η sred. dL/g	Wyd. %	η sred. dL/g	Wyd. %
140	0.62	90.0	0.26	76.0
160	0.55	92.0	0.29	81.0
175	0.50	92.0	0.36	76.0

Warunki reakcji: stężenie reagentów - 0.5 M; czas reakcji - 5 h; atmosfera azotu.

wpływ rozpuszczalnika stosując oprócz ksyłenu o-dichlorobenzen i α -chloronaftalen. Stwierdzono, że w stosowanych chlorowęglowodorach uzyskuje się ponad dwukrotny wzrost wartości lepkości zredukowanej. (Tabela 7).

Wpływ czasu reakcji na właściwości politioestru określano w zakresie 5-9 h. Okazało się, że najlepsze wyniki uzyskuje się prowadząc proces w czasie wyjściowym tj. w czasie 5 h.

W końcowym etapie stosując jako rozpuszczalnik o-dichlorobenzen i czas polikondensacji 5 h, przeprowadzono badania określające wpływ temperatury reakcji w zakresie 140-175°C na właściwości politioestrów.

Z przeprowadzonych doświadczeń wynika, że najlepsze rezultaty uzyskuje się prowadząc proces polikondensacji ditiolu z chlorkiem sebacylu i izoftaloilu w temperaturze 175°C. (Tabela 8).

OKREŚLANIE OPTYMALNYCH WARUNKÓW POLIKONDENSACJI NA GRANICY ROZDZIAŁU FAZ

Sposób określania optymalnych warunków polikondensacji na granicy rozdziału faz wszystkich ditioli z chlorkami sebacylu i izoftaloilu omówiono na przykładzie stosowanego już w wyżej omawianych rodzajach polikondensacji 2,5-DMM-1,4-DMB z chlorkiem sebacylu (1) i izoftaloilu (2), oraz 1,3-DMMB z chlorkami sebacylu (3) i izoftaloilu (4) jak również 1,4-DMMD z chlorkami sebacylu (5) i izoftaloilu (6).

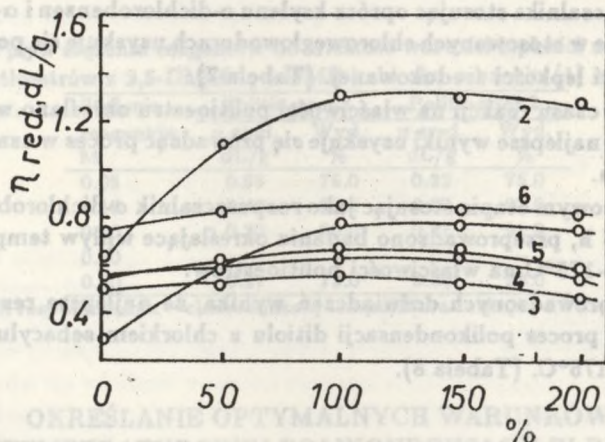
Przy określaniu optymalnych warunków brano pod uwagę zależność wyników polireakcji od rodzaju fazy organicznej, stężenia akceptora chlorowodoru, stosunku ilościowego fazy wodnej do organicznej, nadmiaru chlorku kwasowego, czasu reakcji i udziału katalizatora.

Przy założeniu wstępnych warunków reakcji - tj.: stosunek faz 1:1, stosunek reagentów 1:1, czas dodawania chlorku kwasowego 2,3 lub 5 min., temperatura reakcji 15 lub 25°C - w pierwszym etapie badano wpływ rodzaju stosowanego rozpuszczalnika organicznego na wielkość wartości lepkości zredukowanej i wydajność. Jako fazę organiczną stosowano głównie bensen, chloroform i mieszaninę bensen - heksan w stosunku 1:1. Jak wynika z Tabeli 9 (pomijającej wydajność) najwyższe

Tab. 9. Wpływ rodzaju rozpuszczalnika na wielkość wartości lepkości zredukowanej politioestrów z: 2,5-DMM-1,4-DMB oraz chlorku sebacylu (1) i izoftaloilu (2), 1,3-DMMB oraz chlorku sebacylu (3) i izoftaloilu (4), 1,4-DMMD oraz chlorku sebacylu (5) i izoftaloilu (6)

Rozpuszczalnik	Lepkość zredukowana (dL/g)					
	P. 1	P. 2	P. 3	P. 4	P. 5	P. 6
Benzen	0,19	0,28	0,32	0,48	0,46	0,73
Chloroform	0,10	0,14	0,15	0,21	0,10	0,18
Benzen/Heksan	0,29	0,64	0,50	0,56	0,56	0,76

Warunki reakcji: stężenie faz - 1:1; stężenie reagentów 1:1 lub 1:1,1*, czas reakcji: 2 min dla 5 i 6, 3 min dla 3 i 4, 5 min dla 1 i 2; temp. reakcji 15°C dla 1 i 2, 25°C dla 3,4,5 i 6

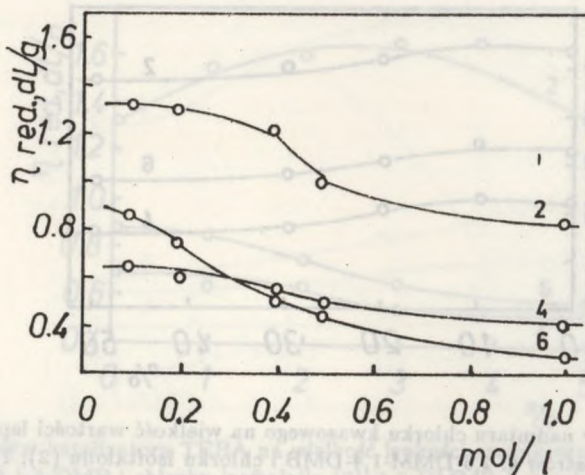


Ryc. 1. Wpływ nadmiaru NaOH na wielkość wartości lepkości zredukowanej politioestrów z 2,5-DMM-1,4-DMB i chlorku sebacylu (1) oraz izoftaloilu (2); 1,3-DMMB z chlorkiem sebacylu (3) oraz izoftaloilo (4); 1,4-DMMD z chlorkiem sebacylu (5) i izoftaloilu (6). Warunki reakcji jak w tabeli 9

wartości lepkości zredukowanej uzyskano przy zastosowaniu mieszaniny benzen - heksan jako fazy organicznej.

Przy zastosowaniu jako fazy organicznej mieszaniny benzenu i heksanu oraz zachowaniu pozostałych wstępnych warunków reakcji w dalszym etapie badano wpływ nadmiaru akceptora chlorowodoru (NaOH) na wielkość wartości lepkości zredukowanej i wydajność. Stwierdzono, że wyraźnie korzystny wpływ na wielkość wartości lepkości zredukowanej występuje przy stosowaniu ok. 100% nadmiaru NaOH. (Ryc. 1).

Wpływ stosunku fazy wodnej do organicznej na wartość lepkości zredukowanej i wydajność politioestrów z ditiolu i chlorku izoftaloilu badano stosując różne ilości wody przy zachowaniu stałej ilości fazy organicznej. Badania stosunku fazy wodnej do organicznej przeprowadzono w zakresie od 1:1 do 0,1:1, co odpowiada



Ryc. 2. Wpływ stężenia ditiolu na wielkość lepkości zredukowanej politioestrów z: 2,5-DMM-1,4-DMB i chlorku izoftaloilu (2); 1,3-DMMB i chlorku izoftaloilu (4); 1,4-DMMD i chlorku izoftaloilu (6). Warunki reakcji: faza organiczna, benzen/heksan, stosunek faz 1:1, czas dodawania chlorku kwasowego 3 min, temp. reakcji 25°C, przy 100 procentowym nadmiarze NaOH

stężeniu ditiolu w fazie wodno-zasadowej w przedziale 0,1-1,0 mol/l.

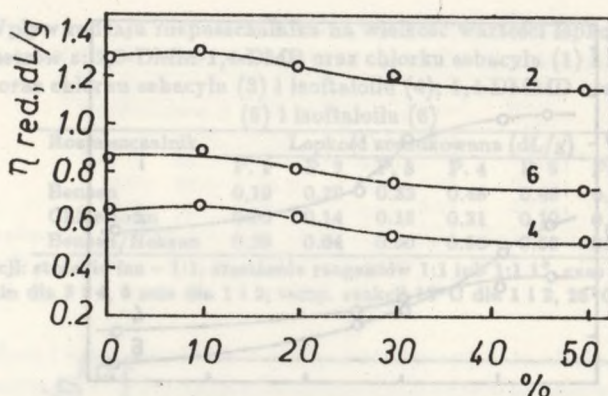
Na Ryc. 2 na przykładach polikondensacji ditioli z chlorkiem izoftaloilu wykazano, że najwyższe wartości lepkości zredukowanej uzyskuje się przy użyciu 0,1 M roztworów stosowanych ditioli przy stosunku faz 1:1.

Wpływ nadmiaru chlorku kwasowego na wielkość lepkości zredukowanej i wydajność politioestrów obrazuje Ryc. 3. Obserwuje się niewielki wzrost lepkości zredukowanej przy ok. 10-procentowym nadmiarze chlorku kwasowego.

W dalszym etapie przeprowadzono badania wpływu chlorku trójetylobenzylomoniumowego (TEBA) jako katalizatora na wielkość wartości lepkości zredukowanej. Ustalono, że wyraźnie korzystny wpływ na wielkość wartości lepkości zredukowanej występuje przy zastosowaniu katalizatora w przypadku syntezy 2,5-DMM-1,4-DMB z chlorkiem izoftaloilu. W pozostałych przykładach obserwuje się niekorzystny wpływ udziału TEBA. (Ryc. 4).

Czas dodawania chlorku kwasowego decyduje również o wielkości wartości lepkości zredukowanej, co wykazano na Ryc. 5. Najbardziej korzystne wyniki polikondensacji uzyskuje się podczas wprowadzania chlorku kwasowego w czasie 1-2 min. dla politioestrów 5 i 6; 3 min. dla 3 i 4 oraz 5-10 min. dla 1 i 2.

Dość istotny wpływ na wyniki polikondensacji międzysfazowej wywiera temperatura reakcji. Z przeglądu wielkości przedstawionych na rysunku 6 wynika, że najbardziej interesujące politioestry otrzymuje się w polikondensacji prowadzonej w zakresie temperatur 15-25°C. Powyżej tego zakresu w warunkach podwyższonej



Ryc. 3. Wpływ nadmiaru chorku kwasowego na wielkość wartości lepkości zredukowanej polioestrów z: 2,5-DMM-1,4-DMB i chorku izoftaloilu (2); 1,3-DMMB i chorku izoftaloilu (4); 1,4-DMMB i chorku izoftaloilu (6). Warunki reakcji jak na ryc. 2

Tab. 10. Wyniki polikondensacji 2,5-bis(merkaptometylo)1,4-DMB z chlorkami: sebacylu (1) i izoftaloilu (2) w warunkach optymalnych dla danej metody

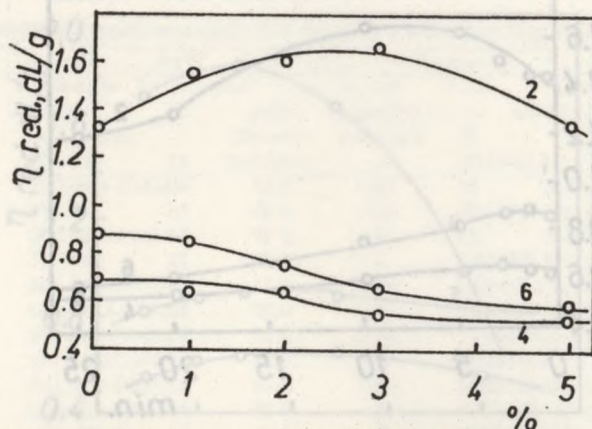
Rodzaj polikondensacji	Polioester 1			Polioester 2		
	η zredu. dL/g	Wyd. %	T.t. C	η zredu. dL/g	Wyd. %	T.m.* C
nisko-temperaturowa w roztworze	0.54	79.6	95-125	0.27	91.9	195-230
wysoko-temperaturowa w roztworze	0.62	89.9	85-136	0.36	85.9	200-240
międzyfazowa	0.76	78.0	95-125	1.89	84.0	200-240

* - temperatura mięknięcia

temperatury otrzymuje się polioestry o znacznie niższych wartościach lepkości zredukowanej i wydajności procesów.

PORÓWNANIE METOD SYNTEZY POLITIOESTRÓW

Wyniki uzyskane w procesach polikondensacji 2,5-DMM-1,4-DMB z chlorkami sebacylu (1) i izoftaloilu (2), metodami nisko- i wysokotemperaturową w rozpuszczalniku, jak również na granicy rozdziału faz przedstawiono w tabeli 10. Z przedstawionych wielkości wynika, że najwyższą wartość lepkości zredukowanej uzyskuje się w procesie polikondensacji międzyfazowej przy niewielkim obniżeniu wydajności. Podobne wyniki uzyskano w procesie polikondensacji mieszaniny 1,4- i 1,5-di(merkaptometylo)-naftalenu z chlorkiem adypilu i sebacylu [51].



Ryc. 4. Wpływ katalizatora TEBA na wielkość lepkości zredukowanej politioestrów z: 2,5-DMM-1,4-DMB i chlorku izoftaloilu (2); 1,3-DMMB i chlorku izoftaloilu (4); 1,4-DMMB i chlorku izoftaloilu (6). Warunki reakcji jak na ryc. 2 z udziałem 10. procentowego nadmiaru chlorku kwasowego.

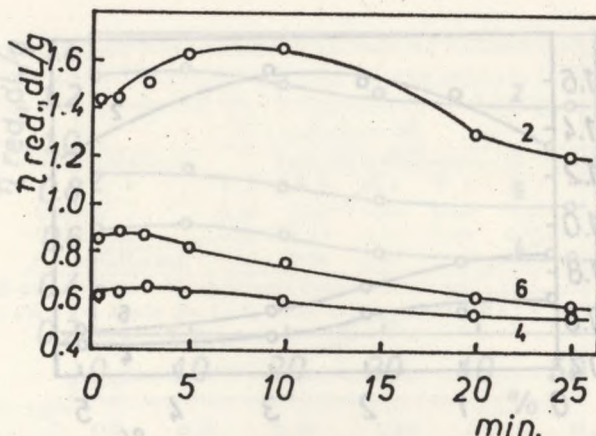
Wszystkie politioestry ze stożowanych ditioli i alifatycznych dichlorków kwasowych otrzymano w procesie polikondensacji na granicy rozdziału faz w warunkach określonych jako optymalne dla chlorku sebacylu lub adypilu. Natomiast politioestry z ditioli i izomerycznych chlorków ftaloilowych wykonano w warunkach optymalnych ustalonych dla chlorku izoftaloilowego.

Syntezy politioestrów przeprowadzono według ogólnej metody opisanej poniżej.

W trójszyjonej okrągłodennej kolbie o poj. 500 cm³ wyposażonej w mieszadło mechaniczne (ok. 2000 obr/min.), termometr i wkraplacz umieszczono 0,01 M ditiolu, 50 cm³ benzenu i 0,04 M NaOH rozpuszczonego w 100 cm³ wody. W przypadku stosowania katalizatora dodano 0,063 g chlorku trójetylobenzyloamoniowego. Następnie podczas energicznego mieszania wprowadzono 0,011 M dichlorku kwasowego w 50 cm³ heksanu w czasie 2-10 min. i temperaturze 7-25°C. Po wprowadzeniu chlorku kwasowego mieszanie kontynuowano jeszcze w czasie 15-30 min.

Mieszanie poreaekcyjną zakwaszono kwasem solnym (Kongo), wydzielony osad odsączono, przemyto starannie gorącą wodą, acetonem i wysuszono pod zmniejszonym ciśnieniem (15 mm Hg) przy 60°C do stałej wagi.

W tabeli 11 zestawiono bliższą charakterystykę politioestrów otrzymanych z ditioli oraz dichlorków adypilu i sebacylu, natomiast w tabeli 12 właściwości politioestrów uzyskanych z tych samych ditioli oraz chlorków izoftaloilu i tereftaloilu.



Ryc. 5. Wpływ czasu dodawania chlorku kwasowego na wielkość lepkości zredukowanej politioestrów z: 2,5-DMM-1,4-DMB i chlorku izoftaloilu (2), 1,3-DMMB i chlorku izoftaloilu (4); 1,4-DMMB i chlorku izoftaloilu (6). Warunki reakcji jak przy rys. 4 przy wprowadzeniu 2% wag. katalizatora

STRUKTURA POLITIOESTRÓW

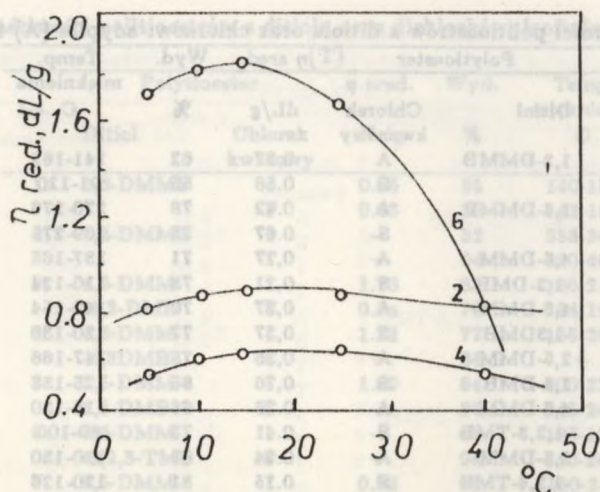
Dla wszystkich politioestrów otrzymanych w warunkach optymalnych metodą polikondensacji na granicy rozdziału faz wykonano analizy: elementarną, spektralną w podczerwieni i rentgenograficzną.

Wyniki analizy elementarnej podano we wcześniej ogłoszonych publikacjach.

W widmach spektralnych IR występuje obecność silnego pasma absorpcji przy 1700-1650 pochodzącego od drgań walencyjnych grupy C=O, przy 1460-1420cm⁻¹ charakterystycznego dla grupy CH₂S, przy 1000-900 przypisywanego drganiom ugrupowań COS oraz przy 720-680 cm⁻¹ należącego do drgań grupy CS.

Na podstawie dobrych zgodności wyników analiz elementarnej i widm w podczerwieni przyjęto budowę liniową politioestrów.

Poniższy schemat ilustruje przykładowo syntezę politioestru z 1,4-DMMB i chlorku tereftaloilu:



Ryc. 6. Wpływ temperatury reakcji na wartość lepkości zredukowanej politioestrów z: 2,5-DMM-1,4-DMB i chlorku izoftaloilu (2); 1,3-DMMB i chlorku izoftaloilu (4); 1,4-DMMB i chlorku izoftaloilu (6). Warunki reakcji jak na ryc. 5

KRYSTALICZNOŚĆ

Istotnym czynnikiem warunkującym właściwości polimeru oprócz budowy chemicznej jest długość łańcuchów i ich wzajemne uporządkowanie. Za miarę takiego uporządkowania przyjmuje się stopień krystaliczności określający udział fazy krystalicznej w masie bądź objętości próbki.

Badania krystaliczności przeprowadzono zarówno dla substratów jak i dla politioestrów. Na podstawie otrzymanych rentgenogramów opracowano rentgenowskie diagramy liczbowe scharakteryzowane odległościami międzypłaszczyznowymi (d_α) oraz natężeniem względnym (I/I_0) poszczególnych refleksów. Dla niektórych politioestrów zależność I/I_0 od d_α przedstawiono w artykułach [27,28]. Na rentgenogramach wszystkich monomerów widoczne są liczne prążki interferencyjne wskazujące na ich dużą krystaliczność. Porównanie pasm interferencyjnych politioestrów z pasmami odpowiednich monomerów pozwala stwierdzić, że pasma występujące na rentgenogramach politioestrów nie pochodzą od substratów.

Badane politioestry są bardzo zróżnicowane pod względem krystaliczności. Politioestry pochodne chlorków kwasowych są amorficzne lub odznaczają się niskim stopniem krystaliczności. Większą krystalicznością charakteryzują się politioestry pochodne chlorków ftaloilowych. W przypadku politioestrów z ditioli pochodnych durenu obserwuje się strukturę amorficzną w przypadku stosowania do ich syntezy zarówno chlorków alifatycznych jak i aromatycznych. Zaobserwowano, że stopień krystaliczności zależy w znacznym stopniu od symetrii cząsteczki ditiolu jak również stosowanego izomeru chlorku ftaloilowego.

Tab. 11. Właściwości politioestrów z ditiolu oraz chlorków: adypilu (A) i sebacylu (S)

Lp.	Polytioester		η sred.	Wyd.	Temp. mięknięcia
	Ditiol	Chlorek kwasowy	dL/g	%	C
1.	1,3-DMMB	A	0,37	62	141-162
		S	0,58	55	91-120
2.	1,4-DMMB	A	0,42	78	270-276
		S	0,67	75	269-275
3.	4,5-DMM- -1,2-DMB	A	0,17	71	137-165
		S	0,21	78	110-124
4.	4,6-DMM- -1,3DMB	A	0,37	70	142-154
		S	0,37	77	120-130
5.	2,5-DMM- 1,4-DMB	A	0,36	78	147-166
		S	0,76	85	125-133
6.	4,6-DMM- -1,2,3-TMB	A	0,26	66	115-130
		S	0,41	72	80-100
7.	3,5-DMM- -1,2,4-TMB	A	0,24	65	120-130
		S	0,15	81	120-126
8.	2,4-DMB- -1,3,5-TMB	A	0,35	66	115-133
		S	0,46	84	80-95
9.	1,4-DMMD	A	0,57	86	240-257
		S	0,66	90	180-197
10.	1,4-DMD	A	0,62	98	220-235
		S	0,78	98	145-154

MASA CZĄSTECZKOWA

Pomiary wagowo średniej masy cząsteczkowej (\bar{M}_w) określono wyłącznie dla politioestrów rozpuszczalnych w sym. tetrachloroetanie. Szczegóły pomiarów podano we wcześniejszym artykule [28]. Wielkość oznaczonych mas cząsteczkowych politioestrów podano w tabeli 13. Analiza przedstawionych wyników wskazuje na wyraźną zależność wielkości wartości lepkości zredukowanej od wielkości masy cząsteczkowej politioestrów. Im mniejsza wartość lepkości zredukowanej tym mniejsza masa cząsteczkowa. Obserwuje się wyraźny wpływ na wartość \bar{M}_w politioestru, zarówno rodzaju zastosowanego ditiolu jak i chlorku kwasowego, z których otrzymano politioestry.

Politioestry pochodne izomerycznych chlorków ftaloilowych a szczególnie isoftaloilu wykazują znacznie większe wartości \bar{M}_w w porównaniu z politioestrami utworzonymi z alifatycznych dichlorków kwasowych. Ponadto można stwierdzić, że najniższe wartości \bar{M}_w wykazują politioestry z 3,5-DMM-1,2,4-TMB, najwyższe zaś politioestry z 2,5-DMM-1,4-DMB.

Tab. 12. Właściwości politioestrów z ditiolu oraz dichlorków: isoftaloilu (I) i tereftaloilu (T)

Lp.	Polytioester		η sred. dL/g	Wyd. %	Temp. mięknienia C
	Ditiol	Chlorek kwasowy			
1.	1,3-DMMB	I	0.65	85	140-155
		T	0.63	88	142-162
2.	1,4-DMMB	I	—	82	358-360
		T	—	94	390-400
3.	4,5-DMM- -1,2-DMB	I	1.76	83	185-215
		T	0.8a	79	164-195
4.	4,6-DMM- -1,3DMB	I	1.22	77	155-200
		T	—	81	—
5.	2,5-DMM- 1,4-DMB	I	1.89	84	200-230
		T	—	87	245-265
6.	4,6-DMM- -1,2,3-TMB	I	—	86	195-130
		S	—	91	240-260
7.	3,5-DMM- -1,2,4-TMB	I	0.52	86	180-2-5
		T	0.48	85	200-215
8.	2,4-DMB- -1,3,5-TMB	I	0.54	89	195-225
		T	0.79	84	220-240
9.	1,4-DMMD	I	0.88	97	285-305
		T	—	98	340-362
10.	1,4-DMD	I	3.51	96	340-357
		T	—	98	<360

TEMPERATURA ZESZKLENIA I MIĘKNIENIA

W tabeli 14 przedstawiono wartości T_g badanych politioestrów. Z analizy uzyskanych wielkości wynika, że wartości temperatury szklenia kształtują się w zakresie 74-150°C i zależą w dużym stopniu od budowy chemicznej politioestru.

Najwyższe wartości T_g wykazują na ogół poliizoftalany, najniższe natomiast polisebacyniany i politereftalany.

Temperatury szklenia politioestrów pochodnych alifatycznych chlorków kwasowych są bardziej zbliżone do ich temperatur mięknienia. Różnica między T_g i T_m wynosi nie mniej niż 40°C. Natomiast w przypadku politioestrów pochodnych aromatycznych dichlorków kwasowych zakres między T_g i T_t , określający w przybliżeniu stan elastyczny polimeru, jest znacznie większy i wynosi dla szeregu politereftalanów ponad 100°C.

ANALIZA TERMICZNA

Termoodporność politioestrów określono na podstawie wykresu krzywych różnicowej analizy termicznej DTA i różnicowej analizy termograwimetrycznej DTG.

Tab. 13. Wielkość wartości lepkości zredukowanej (η sred.) i masy cząsteczkowej (Mw) politioestrów z ditioli oraz chlorków : adypilu (A), sebacylu (S), izoftaloilu (I) i tereftaloilu (T)

Lp.	Polytioester		η sred. dL/g	Masa cząsteczkowa %
	Ditiol	Chlorek kwasowy		
1.	2,4-DMM-1-MB	A	0.49	25.1
		S	0.76	74.5
		I	0.70	89.5
		T	0.71	69.7
2.	4,6-DMM-1,2,3-TMB	A	0.26	26
		S	0.41	57
		I	-	-
		T	-	-
3.	3,5-DMM-1,2,4-TMB	A	0.24	14
		S	0.15	10
		I	0.52	58
		T	0.48	57
4.	2,4-DMM-1,3,5-TMB	A	0.35	34
		S	0.46	24
		I	0.54	-
		T	0.79	68
5.	4,5-DMM-1,2-DMB	A	0.17	10,5
		S	0.21	26
		I	1.76	240
		T	0.84	103
6.	4,6-DMM-1,3-DMB	A	0.37	45
		S	0.37	49
		I	1.22	147
		T	-	-
7.	2,5-DMB-1,4-DMB	A	0.36	47
		S	0.76	100
		I	1.89	350

W tabeli 15 przedstawiono wyniki badań dla wybranych politioestrów reprezentujących ditiolowe pochodne benzenu, toluenu, ksylenów i trójmetylobenzenów. Natomiast w tabeli 16 wyniki badań politioestrów z 1,4-dimerkaptometylo- i 1,4-dimerkaptodurenu z wybranymi alifatycznymi i isomerycznymi ftaloilowymi chlorkami kwasowymi. Brano pod uwagę temperaturę początku rozkładu, ubytek masy w tej temperaturze oraz temperaturę najszybciej postępującego rozkładu.

Z analizy wartości przedstawionych w tabeli 15 wynika, że nie występują istotne różnice w zachowaniu się politioestrów otrzymanych z różnych ditioli oraz dichlorków sebacylu i izoftaloilu. Wśród politioestrów otrzymanych z szeregu alifatycznych dichlorków kwasowych temperatura początku rozkładu wzrasta wraz z wzrostem ilości grup metylenowych. W przypadku stosowania isomerycznych chlorków ftaloilowych najniższe wartości temperatury początku rozkładu politioestrów obserwuje się w przypadku stosowania chlorku ftaloilu, najwyższe natomiast dla polikondensatów z chlorkiem tereftaloilu, przy czym bardzo zbliżone dla otrzy-

Tab. 14. Temperatury szklenia i topnienia politioestrów z ditioli oraz chlorków adypilu (A), sebacylu (S), izoftaloilu (I) i tereftaloilu (T)

Ditiol	Politioester		T _g	T _m
	Chlorek kwasowy		°C	°C
2,4-DMB-1-MB	A		114	139-147
	S		105	123-138
	I		108	165-185
	T		108	165-200
4,6-DMM-1,2-DMB	A		117	137-165
	S		104	110-124
	I		116,5	185-215
	T		104,5	164-195
4,6-DMM-1,3-DMB	A		111,5	142-154
	S		98	120-130
	I		103	155-200
	T		97,5	200-230
2,5-DMB-1,4-DMB	A		111	147-166
	S		112	125-133
	I		127	200-230
	T		97	245-265
4,6-DMM-1,2,3-TMB	A		112,5	115-130
	S		74	80-100
	I		150	195-235
	T		99,5	240-260
3,5-DMM-1,2,4-TMB	A		111,5	120-130
	S		112	120-126
	I		124,5	180-205
	T		94	200-205
2,4-DMM-1,3,5-TMB	A		109,5	115-133
	S		78	80-95
	I		125	195-225
	T		94,5	220-240

manych z chlorku izoftaloilu. Wymienione prawidłowości wskazano na przykładzie politioestrów z 1,4-DMMD i 1,4-DMD w tabeli 16. Ponadto różnicowa analiza termiczna wykazała, że w badanym zakresie temperatury tj. 20-1000°C obserwuje się zasadniczo jeden lub dwa piki świadczące o efektach egzotermicznych i degradacji utleniającej polimeru.

WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE

Wyżej wymienione politioestry poddano badaniom ich uduwności, twardości oraz właściwościom wytrzymałościowym na rozciąganie i sginanie. W tabeli 17 podano temperatury prasowania oraz właściwości cieplne, natomiast w tabeli 18 badane właściwości mechaniczne. Z tabeli 18 wynika, że właściwości mechaniczne politioestrów znacznie się różnią w zależności od budowy chemicznej polimeru jak i wagowo średniej masy cząsteczkowej. Na przykładzie politioestrów z 2,5-DMM-

Tab. 15. Właściwości termiczne politioestrów

ditiol	Politioester	Analiza termiczna			Ubytek masy, %	
		T ₁ °C	K ₁ %	T ₂ °C	°C 300	°C 400
1,3-DMMB	S	300	1.5	350	1.5	36
	I	310	1.0	360	1.1	30
2,4-DMMB-	S	330	1.5	360	1.2	50
	-1-MB	I	305	3.8	320	3.0
2,5-DMMB-	S	325	1.8	380	1.5	55
	-1,4-DMB	I	310	1.5	325	1.3
2,4-DMM-	S	330	5.0	360	1.0	60
	-1,3,5-TMB	I	340	1.2	365	3.0

T₁ – temperatura początku rozkładu, K₁ – ubytek masy w T₁, T₂ – temperatura max. szybkości rozkładu.

1,4-DMB oraz chlorku adypilu i sebacylu wykazano, że zdecydowanie korzystniejsze cechy wytrzymałościowe wykazują polisebacyniany. Ponadto stwierdzono wyraźny wpływ na właściwości mechaniczne zarówno ilości grup metylowych jak i ich położenia w cząsteczce ditiolu. Pod względem właściwości mechanicznych poliisoftalany ditioli można uporządkować w następujący sposób: 3,5-DMM-1,2,4-TMB < 4,5-DMM-1,2-DMB < 2,4-DMM-1-MB < 2,4-DMM-1,3,5-TMB < 4,6-DMM-1,2,3-TMB < 2,5-DMM-1,4-DMB < 4,6-DMM-1,3-DMB.

Spośród badanych politioestrów zdecydowanie najlepszy zespół cech właściwości mechanicznych wykazują poliisoftalany 4,6-DMM-1,3-DMB i 2,5-DMM-1,4-DMB. Podobnie jak właściwości mechaniczne i wartość temperatury mięknienia wg Vicata zależy od budowy chemicznej politioestru. W przypadku isoftalanów obserwuje się stopniowy wzrost ich temperatury mięknienia wraz z ilością grup metylowych w cząsteczce ditiolu.

WŁAŚCIWOŚCI ELEKTRYCZNE

Właściwości elektryczne niektórych (większości) politioestrów scharakteryzowano na podstawie pomiarów przenikliwości dielektrycznej (ϵ) i współczynnika strat dielektrycznych ($\text{tg } \delta$). Zależność obu wielkości od częstotliwości w temperaturze 20°C podano w tabeli 19. Szczegółowe badania zależności przenikliwości dielektrycznej i współczynnika strat dielektrycznych jak również zależności oporności właściwej skrośnej politioestrów od temperatury podano w [28].

ODPORNOŚĆ CHEMICZNA

Próbki (1 g) politioestrów poddawano w temperaturze pokojowej działaniu wybranych ropuszczalników organicznych (50 cm³) jak: aceton, chloroform, cztero-

Tab. 16. Właściwości termiczne politioestrów z 1,4-DMMD i 1,4-DMD

Politioester	Analiza termiczna			Ubytek masy, %	
	T ₁ °C	K ₁ %	T ₂ °C	°C 300	°C 400
ditiol					
chlerek kwasowy					
1,4-DMMD					
oksalilu	200	2.0	300	50	71
sukcynyłu	240	3.0	320	6	74
adypilu	300	3.0	355	3	76
suberyłu	295	2.0	360	2	72
sebacyłu	315	2.0	390	1.5	67
ftaloilu	220	5.0	325	15	82
izoftaloilu	305	1.0	375	0.5	46
tereftaloilu	300	3.0	360	3	45
1,4 DMD					
oksalilu	240	3.0	320	16.0	54
sukcynyłu	260	5.0	350	10.0	59
adypilu	290	2.0	380	2.0	63
suberyłu	320	2.0	390	1.0	55
sebacyłu	340	3.0	400	2.0	63
ftaloilu	280	4.0	320	4.0	52
izoftaloilu	320	2.0	365	2.5	21
tereftaloilu	340	3.0	385	3.0	53

chloroetan, chlerek metylenu, dioksan, DMSO i mieszaniny fenol/csterochloroetan (1:3 wag.). Stwierdzono, że większość politioestrów jest częściowo lub całkowicie odporna na ich działanie z wyjątkiem stosowania csterochloroetanu lub mieszaniny fenol/csterochloroetan. W przypadku politioestrów z 1,4-DMMD i chlorków ftaloilowych obserwuje się całkowitą odporność na wymienione czynniki. Rozpuszczalność usależniona jest od budowy chemicznej politioestru. Mniej odporne są politioestry z chlorków alifatycznych od odpowiedników z izomerycznych chlorków ftaloilowych.

Wszystkie badane politioestry są odporne na działanie 10%-owego i stężonego kwasu solnego, 10%-owego kwasu siarkowego i azotowego oraz 50%-owego NaOH. Pod wpływem stężonego kwasu siarkowego i azotowego ulegają rozkładowi.

WNIOSKI

Stwierdzono, że w procesie polikondensacji ditioli z alifatycznymi i aromatycznymi dichlorkami kwasowymi metodą nisko i wysokotemperaturową oraz na granicy rozdziału faz otrzymuje się politioestry z dużą wydajnością. Jednak wielkość wartości lepkości zredukowanej i wydajność procesu otrzymywania politioestrów preferują polikondensację na granicy faz jako metodę najbardziej odpowiednią. Wielkość wartości lepkości zredukowanej i wydajność politioestrów w procesie polikondensacji międzysfazowej zależy od rodzaju rozpuszczalnika organicznego, stężenia monomerów, katalizatora, czasu wkrapiania chlorku kwasowego, temperatury reakcji i szczególnie od ilości akceptora chlorowodoru. Pewien nadmiar wodorotlenku sodu pełniący rolę nie tylko akceptora chlorowodoru, ale mającego za zadanie

Tab. 17. Temperatura prasowania i właściwości mechaniczne politioestrów z ditioli oraz chlorków adypilu (A), sebacylu (S), izoftaloilu (I) i tereftaloilu (T)

Ditiol	Politioester		Temp prasowania	Temp mięknięcia wg Vicata	Temp topnienia	Temp początku rozkładu	Temp zeszklenia
	Dichlorek kwasowy						
2,4-DMM-1-MB	I		180	112	165-185	305	108
4,5-DMM-1,2-MB	I		190	123	185-215	320	116
4,6-DMM-1,3-DMB	I		180	137	155-200	310	103
2,5-DMM-1,4-DMB	A		150	112	147-166	320	111
	S		125	114	125-133	325	112
	I		190	128,5	185-225	310	127
4,6-DMM-1,2,3-TMB	I		200	152	195-235	390	150
3,5-DMM-1,2,4-TMB	I		205	146,5	180-205	340	124,5
2,4-DMM-1,3,5-TMB	I		220	167	195-225	340	125,5
1,4-DMMD	S		100*	90	180-197	315	-
	I		170*	160	260-285	305	-
1,4-DMD	I		280*	240	340-357	320	-
	T		270*	240	<360	340	-

* przy 200 kg/cm²

przeprowadzenie w pełni tiolu w tiolan sprzyja jego przejściu z fazy organicznej, w której jest nierozpuszczalny, do fazy wodnej. Nadmiar NaOH ponad optymalnie konieczny powoduje niewątpliwie hydrolizę grup -COCl. Szybkość hydrolizy wzrasta również ze wzrostem temperatury.

Wagowo średnie masy cząsteczkowe otrzymanych politioestrów kształtują się w zakresie $9,7 \cdot 10^3$ - $350,5 \cdot 10^3$, przy czym największe wartości \bar{M}_w wykazują politioestry z aromatycznych chlorków kwasowych, a szczególnie z chlorku izoftaloilu.

Analiza rentgenograficzna wskazuje na duże zróżnicowanie badanych politioestrów. Niektóre z nich są amorficzne, większość jednak odznacza się średnim lub dużym stopniem krystaliczności. Stwierdzono, że politioestry z ditioli i alifatycznych dichlorków kwasowych są mniej krystaliczne od politioestrów utworzonych z izomerycznych chlorków ftaloilowych.

Temperatury zeszklenia politioestrów z alifatycznych dichlorków kwasowych są na ogół zbliżone do ich temperatur mięknięcia, natomiast w przypadku politioestrów z chlorków iso- i tereftaloilowych różnica między T_s i T_m wynosi niekiedy ponad 100°C.

Badania derywatograficzne wykazały, że do temperatury około 300°C ubytki masy politioestrów są niewielkie. Wyraźna destrukcja następuje w temperaturze ok. 350°C.

Tab. 18. Właściwości termiczne politioestrów z 1,4-DMMD i 1,4-DMD

Politioester		Wytrzymałość na rozciąganie	Moduł sprężystości wzdłużnej Younga	Wytrzymałość na sginanie	Udarność wg Dynstata	Twardość wg Brinella	Wag. śred. masa cząst Mw x 10 ³
ditiol	chlerek kwasowy	kG/cm ²	kG/mm ²	kG/cm ²	kG.cm/cm ³	kG/mm ²	
2,4-DMM- -1-MB	I	53.72	1074.44	295.36	2.24	11.11	89.5
4,5-DMM- -1,2-DMB	I	49.27	1078.16	298.02	1.97	8.16	241.3
4,6-DMM- -1,3-DMB	I	314.02	2594.07	623.25	4.40	7.69	147.1
2,5-DMM- -1,4-DMB	A	53.97	1250.00	—	0.87	5.39	47.0
	S	93.26	1694.57	216.96	2.32	7.89	100.3
	I	310.97	2510.78	516.28	4.16	10.00	350.5
4,6-DMM -1,2,3-TMB	I	159.02	2721.01	407.93	2.27	12.90	—
3,5-DMM- -1,2,4-TMB	I	26.4	—	97.64	1.43	—	58.0
2,4-DMM- -1,3,5-TMB	I	104.43	2485.94	330.22	1.67	7.13	—
1,4-DMMD	S	19.0	—	2.4	81	13.70	—
	I	163.0	—	269.00	5.5	21.60	—
1,4-DMD	I	37.0	—	39.3	2.2	—	—
	T	48.0	—	86.6	2.5	—	—

Tab. 19. Zależność przenikliwości dielektrycznej (ϵ) i współczynnika strat dielektrycznych ($\text{tg } \delta$) politioestrów od częstotliwości w temperaturze 20°C

Ditiol	Politioester	Dichlorek kwasowy	Częstotliwość kHz							
			0.05		1		10		100	
			ϵ	$\text{tg } \delta$ 10 ⁻⁴	ϵ	$\text{tg } \delta$ 10 ⁻⁴	ϵ	$\text{tg } \delta$ 10 ⁻⁴	ϵ	$\text{tg } \delta$ 10 ⁻⁴
2,4-DMM-1-MB	I	4,09	60	3,99	62	3,93	80	3,88	164	
4,5-DMM-1,2-DMB	I	3,71	55	3,81	46	3,75	71	3,70	97	
4,6-DMM-1,3-DMB	I	4,10	89	4,01	76	3,95	100	3,89	148	
2,5-DMM-1,4-DMB	S	3,59	108	3,46	111	3,40	157	3,40	395	
	I	4,16	134	4,11	97	4,05	100	3,99	127	
4,5-DMM-1,2,3-TMB	I	4,00	55	3,95	66	3,98	106	3,83	320	
4,6-DMM-1,2,4-TMB	I	2,40	37	2,42	40	2,43	41	2,42	42	
2,5-DMM-1,3,5-TMB	I	4,19	61	4,17	30	4,15	36	4,14	65	

Właściwości mechaniczne politioestrów oraz ich temperatury mięknienia wg Vicata zależą od budowy chemicznej i wagowo średniej masy cząsteczkowej. Spośród politioestrów pochodnych 2,5-di(merkaptometylo)-1,3-dimetylobenzenu oraz chlorków adypilu i sebacylu, lepsze cechy wytrzymałościowe wykazuje poli-sebacynian. W przypadku politioestrów z izomerycznymi chlorkami ftaloilowymi najlepsze właściwości wykazują utworzone z 4,6-DMM-1,3-MB oraz 2,5-DMM-1,4-MB z chlorkiem izoftaloilu.

Pod względem właściwości elektrycznych większość badanych politioestrów należy do średniej jakości materiałów kategorii izolacyjnej B.

Dzięki bardzo dobrej chemo- i termoodporności mogą znaleźć zastosowanie jako modyfikatory handlowych poliestrów.

L I T E R A T U R A

- [1] Elias H.G., Bühner H.G., Makromol. Chem., , 21 (1970)
- [2] Schöberl A., Krumei F., Ber., , 371 (1944)
- [3] Schöberl A., Wichler G., Angew. Chem., , 273 (1954)
- [4] Schöberl A., Wichler G., Ann., , 101 (1955)
- [5] Schöberl A., Makromol. Chem., , 64 (1960)
- [6] Knunjants I.L., Kuleszowa N.D., Linkowa M.G., Izv.Akad.Nauk SSSR, Ser.Cim., 1081 (1965)
- [7] Fles D., Markovac-Prpic A., Tomasic V., J.Am.Chem.Soc., , 4654 (1958)
- [8] Fles D., Tomasic V., J.Polym.Sci., B-6, 809 (1968)
- [9] Knunjants I.L., Pierwowa E.J., Linkowa M.G., Kildiszewa O.W., Chim. Nauka i Prom., , 278 (1958)
- [10] Pat. USA 3 367 921 (1968)
- [11] Korte F., Glet W., J.Polym.Sci., B-4, 685 (1966)
- [12] Overberger C.G., Weise J.K., J.Am.Chem.Soc., , 3533 (1968)
- [13] Overberger C.G., Weise J.K., J.Polym.Sci., B-2, 329 (1964)
- [14] Overberger C.G., Weise J.K., J.Am.Che.Soc., , 38 (1968)
- [15] Korte F., Christoph H., Ber., , 1966 (1961)
- [16] Pat. bryt., 783546 (1957)
- [17] Marvel C.S., Kotch A.J., J.Am.Chem.Soc., , 1100 (1951)
- [18] Pat USA 2 563 133 (1951)
- [19] Pat USA 3 254 061 (1966)
- [20] Pat USA 2 510 567 (1950)
- [21] Marvel C.S., Kotch A.J., J.Am.Chem.Soc., , 1100 (1951)
- [22] Pat. bryt., 783 546; 786 178 (1951)
- [23] Pat USA 2 870 126 (1959)
- [24] Pat. ZSRR 203 902 (1967)
- [25] Pat. RFN 2 016 631 (1971)
- [26] Podkościelny W., Annales UMCS, w druku
- [27] Szubińska S., Dysertacja doktorska (1981)

- [28] Podkościelny W., Szubińska S., J.Appl.Polym.Sci., , 1579 (1985); , 143 (1987); , 85, 1853 (1988)
- [29] Podkościelny W., Kowalewska W., J.Polym.Sci.Polym.Chem.Ed. , 1025, 1579 (1984)
- [30] Podkościelny W., Kowalewska W., J.Appl.Polym.Sci., (1990) w druku
- [31] Kötz A., Ber., , 729 (1900)
- [32] Pat USA 3 053 909 (1962)
- [33] Podkościelny W., Szubińska S., praca nieopublikowana
- [34] Shahak J., Bergman E., J.Chem.Soc.C.Org., , 1005 (1966)
- [35] Pat USA 3 208 969 (1965)
- [36] Nakashima Ch., Oda R., Nippon Kagaku Zasshi, 86, 645 (1965); C.A., , 633g
- [37] Podkościelny W., Szubińska S., praca nieopublikowana
- [38] Pat USA 3 208 969 (1951)
- [39] Pat. holend., 651 593 (1966); C.A., , 8226
- [40] Pat. bryt., 783 546 (1954)
- [41] Kowalewska W., Dysertacja doktorska (1978)
- [42] Vogel A.J., Preparatyka organiczna, WNT Warszawa 1964
- [43] Vörländer D., Ann., 280, 183 (1894)
- [44] Bochwic B., Preparatyka organiczna, PWN W-wa (1969)
- [45] Anwars K.V., Smidt M., Ber., , 479 (1913)
- [46] Org.Syntheses, coll.vol.II, 528 (1943)
- [47] Schröder C., Ber., , 708 (1874)
- [48] Mąkosza M., Synteza organiczna, PWN Warszawa 1972
- [49] Dawidowicz A.L., Waksmundzki A., Sokołowski S., Wiad. Chem., , 553 (1971)
- [50] Dawidowicz A.L., Sokołowski S., J.Chromatogr., , 428 (1976)
- [51] Podkościelny W., Charmas W., J.Polym.Sci.Polym.Chem.Ed., , 2429, 3811 (1979)

SUMMARY

The review of literature on the state of research and achievements in the synthesis, structure and properties of polythioesters has been carried out. The main aim of the present paper is an attempt at systematization and drawing general conclusions from the results of research undertaken in our laboratory on synthesis structure and properties of polythioesters derivatives of di(mercaptomethyl)-benzene, -xylene, -trimethylbenzene and durene in the polycondensation process.

On the basis of the analysis results obtained acc. to the method of high- and low-temperature polycondensation in solvent and interfacial polycondensation it was found that the highest value of reduced viscosity and yield may be obtained by means of interfacial polycondensation.

It was shown, that crystallity, molecular weight (\bar{M}_w), glass temperature, thermal and chemical resistance, mechanical and electrical properties in the high degree depend on chemical structure examined polythioesters.

Złożone w redakcji 18 IV 1990

