ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия Б, 2022, том 64, № 4, с. 258–267

ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

УДК 541.64:547.555

СИНТЕЗ НОВЫХ ТЕРМОТРОПНЫХ ПОЛНОСТЬЮ АРОМАТИЧЕСКИХ СОПОЛИЭФИРОВ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИБЕНЗОЙНЫХ И ГИДРОКСИДИФЕНИЛКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

© 2022 г. П. А. Михайлов[a,*], А. Г. Калита[a], В. Г. Куличихин[a]

[a] *Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева Российской академии наук*
119991 Москва, Ленинский пр., 29, Россия
**e-mail: pmih@ips.ac.ru*

Поступила в редакцию 25.05.2022 г.
После доработки 28.06.2022 г.
Принята к публикации 07.07.2022 г.

Методом поликонденсации в расплаве соответствующих ацетильных производных синтезированы термотропные двойные полностью ароматические сополиэфиры на основе 4-гидроксибензойной и 4'-гидроксидифенил-4-карбоновой кислот и тройные сополиэфиры 4-гидроксибензойной, 4'-гидроксидифенил-4-карбоновой и 3-гидроксибензойной кислот с содержанием звеньев 4-гидроксибензойной кислоты 60–80%. Полученные сополиэфиры имеют температуру плавления ниже 400°C, а наиболее перспективные из них плавятся при температурах ниже 340°C, что дает возможность переработки их в расплаве методами экструзии, прессования, литья под давлением. Прочностные характеристики изделий из некоторых сополиэфиров сопоставимы с соответствующими механическими свойствами таких известных зарубежных аналогов, как Vectra A-950 и Zenite HX-8000. Все полученные сополиэфиры устойчивы в инертной атмосфере, по меньшей мере до 450°C. Термостабильность сополиэфиров несколько снижается при увеличении количества 3-гидроксибензойной кислоты, вводимой в состав сополиэфира.

DOI: 10.31857/S2308113922700103

ВВЕДЕНИЕ

История жидкокристаллических полимеров началась в 1937 г., когда F.C. Bawden и N.W. Pirie открыли жидкокристаллические свойства вируса табачной мозаики [1]. Позднее A. Elliott, E.J. Ambrose обнаружили, что раствор поли(γ-бензилглутамата) в определенных условиях также обладает мезофазными свойствами [2]. Первыми синтетическими полимерами, образующими ЖК-растворы, являются поли(1,4-бензамид) и поли-*п*-фенилентерефталамид, из которого получены высокопрочные арамидные волокна Кевлар [3, 4].

Различают лиотропные жидкие кристаллы, проявляющие переход в ЖК-состояние в растворе, и термотропные соединения, образующие мезофазу при нагревании [5, 6]. Компания "DuPont" в 1960–1970-х годах успешно коммерциализовала арамидные волокна, получаемые из растворов, которые до сих про являются весьма востребованным материалом. Однако лиотропные системы непригодны для производства объемных изделий методом экструзии и литья под давлением, а для получения волокон требуется огромное количество растворителей и осадителей, что приводит к необходимости их регенерации и утилизации отходов. Кроме того, у изделий из гидрофильных ароматических полиамидов присутствует важный недостаток, а именно, потеря механических характеристик во влажной атмосфере.

Термотропные ЖК-полимеры в этом смысле более предпочтительны, поскольку имеют более широкий круг применения, а их синтез и переработка технологичнее и экологичнее. По характеру расположения мезогенных групп выделяют термотропные ЖК-полимеры с мезогенными группами в главной цепи и мезогенными группами в боковой цепи [5, 7–9]. Термотропные полимеры могут быть представителем различных классов соединений [9], но в качестве конструкционных материалов наибольшее распространение получили термотропные полиэфиры с мезогенными группами в главной цепи.

Для данных полиэфиров характерно наличие в основной цепи жестких 1,4-фениленовых, 2,6-нафтоиленовых, 4,4'-бифениленовых и других функциональных групп, соединенных между собой химическими связями под углом 180°C [8–12]. Температуры плавления/размягчения таких полимеров могут превышать их термостойкость, по-

этому для снижения температур переработки в макромолекулы зачастую вводят так называемые “изогнутые” фрагменты – несимметричные ароматические мономеры, звенья с объемными заместителями или гибкие алифатические “развязки”. Связь структуры и свойств полиэфиров с мезогенными группами в главной цепи детально рассмотрена в обзорах [8, 9].

Особенность ЖК-состояния вещества как промежуточного между кристаллическим и аморфным состоит в реализации жесткими макромолекулами одномерного или двухмерного порядка при сохранении текучести [9]. Данное обстоятельство приводит к тому, что макромолекулы ЖК-полимеров, уже “уложенные” параллельно друг другу, приобретают предпочтительную ориентацию уже при течении. Благодаря этой особенности, из ЖК-полимеров можно изготавливать изделия с уникальными механическими характеристиками.

Отличительными свойствами термотропных сополиэфиров являются относительно низкая вязкость расплавов, облегчающая их переработку, высокие хемо-, радио-, атмосферостойкость и теплостойкость, ударная вязкость, хорошие усталостные свойства, большие значения модуля Юнга и напряжения при разрыве, а также низкий коэффициент термического расширения [7, 10–12]. Кроме того, термотропные полиэфиры могут применяться и для получения смесевых композиций с термопластами [10]. Так называемые “composites in situ” формируются из расплавов обычного и ЖК-термопластов, образующих эмульсии с жидкокристаллической дисперсной фазой. При переработке, например, при экструзии капли ЖК-полимера вытягиваются в тонкие нити, трансформирующиеся в высокопрочные армирующие волокна в готовом изделии [10].

Первый успешно коммерциализованный термотропный полностью ароматический инженерный полимер представлял собой сополимер 4-гидроксибензойной кислоты (**4-ГБК**), 4,4'-дифенола, терефталевой кислоты (**ТФК**) и изофталевой кислоты (**ИФК**) [11–14]. Сополиэфиры на основе этих четырех компонентов до сих пор являются востребованным, что подтверждается их коммерческой доступностью и большим количеством патентов, в том числе и недавних [15]. В компании “Eastman-Kodak” получен [11, 12, 16, 17] термотропный сополиэфир полиэтилентерефталата (**ПЭТФ**) и 4-ГБК, известный под торговой маркой X7G (аналогичный сополиэфир также производился японской компанией “Unitika” под торговой маркой “Rodrun”). Позднее в компании “Celanese” был разработан термотропный сополиэфир на основе 4-ГБК и 6-гидрокси-2-нафтойной кислоты (**ГНК**) [18]. Следует отметить, что сополиэфиры ПЭТФ-4-ГБК являются полуароматическими (или алкиленароматическими) в отличие от полностью ароматических (полиариленов). Последние превосходят полуароматические полиэфиры не только по тепло- и термостойкости, но и по механическим характеристикам.

В настоящее время ЖК-полимеры широко применяются в разных областях, в том числе как прекурсоры для получения высокопрочных волокон, разделительных мембран, высокопрочных инженерных пластиков, фотоэлектронных преобразователей, материалов для нелинейной оптики, подложек для печатных плат и т.д. [5–13, 19].

В России в 1980–1990-х годах велись активные научные исследования в области синтеза термотропных полуароматических сополиэфиров [20–22] и было даже организовано их мелкомасштабное производство. К сожалению, из-за трудностей экономического характера в те годы производство данных полимеров не было выведено на промышленный уровень.

В настоящей работе мы синтезировали серию термотропных полностью ароматических сополиэфиров по реакции ацидолизной поликонденсации [23] смеси 4-ацетоксибензойной (**4-АБК**), 3-ацетоксибензойной (**3-АБК**) и 4'-ацетоксидифенил-4-карбоновой кислот (**4-АБКК**). Использованные в качестве сомономеров ацетоксикислоты обладают значительно более низкой температурой плавления (до 220–225°C) по сравнению с высокоплавкой ТФК (выше 400°C), что потенциально позволяет получать полимеры с более высокой композиционной однородностью. Согласно ранее полученным данным, включение в структуру сополиэфиров дифенильных звеньев позволяет ожидать более высоких значений температур стеклования по сравнению с термотропными сополиэфирами на основе только 4-ГБК [24–26].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные мономеры 4-гидроксибензойная и 3-гидроксибензойная кислоты не хуже квалификации ч, в случае необходимости, перекристаллизовывали из горячей воды. 4'-ацетоксидифенил-4-карбоновая кислота (**4-АДКК**) любезно предоставлена Г.Н. Кошелем (Ярославский государственный технический университет). Чистота 4-АДКК перед использованием проверена методом ЯМР на ядрах ^{1}H в ДМСО-d_6 (ЯМР ^{1}H 300 МГц, δ 8.01 (д, J = 8.1 Гц, 2H), 7.84–7.68 (м, 4H), 7.23 (д, J = 8.5 Гц, 2H), 2.27(с, 3H)). 3-АБК и 4-АБК кислоты получены кипячением в течение 2 ч с обратным холодильником при избытке 20–30% уксусного ангидрида в смеси с толуолом с последующей промывкой петролейным эфиром и высушиванием, согласно ранее описанной методике [27]. Чистота полученных мономеров подтверждена методом ЯМР на ядрах ^{1}H в хлороформе-d.

Синтез небольших количеств сополиэфиров проведен двумя методами.

Одностадийный метод

Навеску 10–15 г АБК и остальных сомономеров (количество остальных мономеров рассчитано, исходя из требуемого композиционного состава) загружали в трехгорлую колбу объемом 100 мл, снабженную механической мешалкой, вводом для инертного газа и выводом к масляному вакуумному насосу. После продувки азотом или аргоном высокой чистоты (10–15 мин) колбу погружали в баню со сплавом Вуда, предварительно нагретую до 240–250°C и перемешивали в токе инертного газа, постепенно повышая температуру до 320–360°C. Завершающий этап поликонденсации (последние 15–40 мин) проводили в вакууме, визуально контролируя изменение вязкости в реакционной колбе и упругости – по наматыванию расплава на мешалку. По достижении необходимой вязкости синтез завершали, а продукт выгружали на полиимидную пленку.

Двустадийный метод

Высокоплавкие двойные сополиэфиры 4-АБК : : 4-ГБКК = 60 : 40 (**ТП60/40**), 4-АБК : 4-ГБКК = = 70 : 30 (**ТП70/30**) и тройного сополиэфира 4-АБК : 4-ГБКК : 3-ГБК = 70 : 30 : 10 (**ТП60/30/10**) синтезировали в две стадии. Аналогично одностадийному синтезу навеску мономеров перемешивали в трехгорлой колбе в инертной атмосфере, постепенно нагревая до 300°C. Перемешивание продолжали до затвердевания реакционной смеси. После этого хрупкий форполимер выгружали из колбы и измельчали. Вторую стадию – твердофазную дополиконденсацию проводили в трубчатой печи в токе инертного газа. ТП60/40 нагревали с 150 до 300°C в течение 4 ч 25 мин, затем выдерживали 2 ч при 300°C. ТП70/30 и ТП60/30/10 нагревали до 200°C в течение 40 мин, затем в течение 4 ч до 300°C. Температуру 300°C поддерживали еще 2 ч, затем продукт охлаждали в токе инертного газа.

Масштабирование синтеза

Синтез сополимера состава 4-АБК : 4-ГБКК : : 3-АБК = 70 : 20 : 10 осуществляли в трехгорлой колбе емкостью 500 мл, аналогично одностадийному методу, используя навеску, содержащую 100.00 г 4-ацетоксибензойной кислоты (555.6 ммоля, 70 мол. %), 40.63 г 4'-гидроксидифенил-4-карбоновой кислоты (158.7 ммоля, 20 мол. %) и 14.3 г (79.4 ммоля, 10 мол. %) 3-АБК. Колбу нагревали до 240°C на 40 мин при перемешивании в токе азота, затем температуру повышали в течение 130 мин до 330°C. Через 35 мин температуру увеличивали до 360°C, а через 35 мин поликонденсацию продолжили в вакууме в течение 60 мин.

В результате смесь загустела, и дальнейшее перемешивание оказалось не эффективно. После охлаждения в токе аргона верхнюю часть содержимого колбы (около половины по массе) отделяли. Поликонденсацию содержимого нижней части колбы продолжали при температуре 360°C в течение 180 мин в вакууме. Полученный полимер (ТП70/20/10-1) имел условную логарифмическую вязкость 17.6. Извлеченное содержимое верхней части колбы представляло собой низкомолекулярный продукт. Его измельчали и подвергали твердофазной поликонденсации в токе инертного газа при следующих условиях: 200°C – 150 мин, 250°C – 120 мин, 290°C – 120 мин. После указанной процедуры условная логарифмическая вязкость полимера (образец ТП70/20/10-2) возросла до 21.6.

Значение условной логарифмической вязкости η_y, измеренное для раствора в пентафторфеноле на вискозиметре Оствальда при температуре 60 ± 0.1°C, вычисляли по формуле, ранее использованной в патентной литературе [18]:

$$\eta_y = \frac{\ln\left(\frac{t}{t_0}\right)}{c}, \quad (1)$$

где t и t_0 – время истечения раствора полимера и растворителя, соответственно, c – концентрация полимера 0.1 г полимера в 100 г пентафторфенола.

Исследования методом ДСК проводили на приборе термического анализа DSC 3+ (“Mettler Toledo”, Швейцария) в неизотермическом режиме. Температуры стеклования T_g, плавления T_m и тепловой эффект плавления ΔH_m определяли во втором цикле нагревания при скорости повышения температуры 10 град/мин в температурном диапазоне 25–400°C в атмосфере аргона. Температуру кристаллизации T_c определяли в первом цикле охлаждения со скоростью 10 град/мин.

Термогравиметрический анализ сополиэфиров выполняли с помощью синхронного термогравиметрического анализатора TGA/DSC 3+ при нагревании в инертной атмосфере до 1000°C со скоростью 10 град/мин.

Оптические свойства тонких пленок расплавов сополиэфиров исследовали с помощью поляризационного микроскопа 6 ПО (“Биомед”, Россия), оборудованного нагревательным столиком для микропрепаратов FP900 Thermosystem (“Mettler”, США) и фото/видеокамерой E3ISPM5000 (“ToupTek Photonics Co”, Китай), в режиме последовательного нагревания до 375°C и охлаждения до 25°C.

Тонкие пленки полимеров изготавливали с помощью лабораторного гидравлического пресса между алюминиевыми пластинами, покрытыми

Таблица 1. Состав и свойства композиций

Образец	4-ГБК, мол. %	4-ГДКК, мол. %	3-ГДКК, мол. %	η_y	T_g, °C	T_m,°C	ΔH_m, Дж/г	T_c, °C
ТП60/40	60	40	–	–	–	390.0	4.2	331.3
ТП60/20	60	20	20	4.6	112.4	313.2	0.9	–
ТП70/30	70	30	–	30.7	–	343.9	7.17	309.4
ТП70/25/5	70	25	5	14.3	–	332.2	2.97	270.5
ТП70/20/10	70	20	10	4.7	107.3	314.7	0.6	–
ТП70/10/20	70	10	20	10.2	135.0	353.6	1.74	–
ТП75/25	75	25	–	–	–	371.0	7.17	320.4
ТП75/20/5	75	20	5	1.9	–	338.6	3.17	281.9
ТП75/15/10	75	15	10	6.3	–	340.9	3.70	286.4
ТП70/20/10-1	70	20	10	17.6	Не исследовали			
ТП70/20/10-2	70	20	10	21.6	109	315.3	1.92	260.0

Примечание. η_y – условная логарифмическая вязкость, T_g – температура стеклования, T_m – температура плавления, ΔH_m – тепловой эффект плавления, T_c – температура кристаллизации.

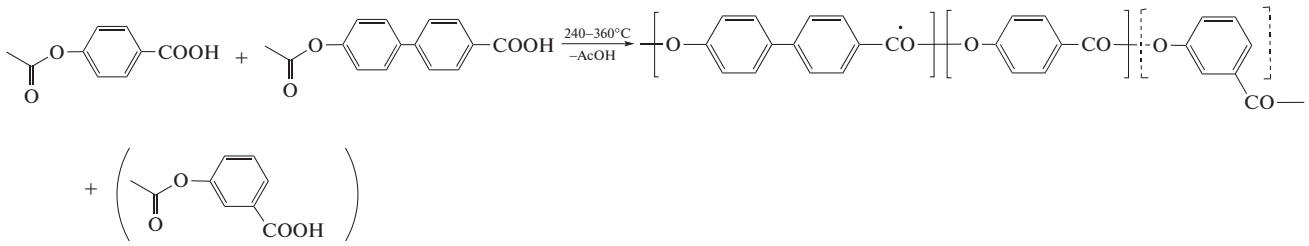
полиимидной пленкой. Толщина пленок сополиэфиров составляла 0.1–0.3 мм.

Объемные образцы для физико-механических испытаний получали с помощью литья под давлением на лабораторной литьевой машине IM12 (“Xplore”, Нидерланды) с выдержкой образца под давлением в течение 30 с.

Механические испытания проводили на разрывной машине “Instron 1122” (Великобритания). Скорость растяжения 10 мм/мин, рабочая длина образца 10 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Двойные сополиэфиры на основе 4-ГБК и 4-ГДКК и тройные сополиэфиры 4-ГБК, 3-ГБК и 4-ГДКК получали в соответствии с уравнением



Поскольку сополиэфиры на основе 4-ГБК, 4-ГДКК, 3-ГБК являются изоструктурными известным сополиэфирам на основе 4-ГБК, дифенолтерефталат/изофталата, предполагаемый оптимальный композиционный состав был определен, исходя из известных для этого сополиэфира данных. Согласно патентной литературе, такие сополиэфиры обычно содержат 60–75 мол. % звеньев 4-ГБК. В связи с этим за основу был предложен состав, содержащий 60–75 мол. % 4-ГБК, а количество остальных сомономеров варьировалось. Таким образом, было получено три серии сополиэфиров – ТП60, ТП70 и ТП75 (табл. 1). Дополнительно, был синтезирован сополиэфир ТП80/10/10 (80 мол. % 4-ГБК, 10 мол. % 4-ГДКК, 10 мол. % 3-ГБК).

На начальном этапе синтеза каждого из сополиэфиров после плавления сомономеров образовывался прозрачный расплав, который через небольшой промежуток времени приобретал мутность, что косвенно указывает на присутствие мезофазы. Как уже говорилось, конечную стадию поликонденсации (15–40 мин) проводили в вакууме. По достижению необходимой вязкости поликонденсацию прекращали, а полимер выгружали. Для синтеза наиболее высокоплавких сополиэфиров ТП60/40, ТП70/30 и ТП60/30/10 был применен двустадийный метод: поликонденсация в расплаве с последующей твердофазной дополиконденсацией. Для сополиэфиров, растворимых в пентафтофеноле, были определены значения условной логарифмической вязкости при 60°C. Состав и свойства синтезированных композиций представлены в табл. 1.

Термические свойства сополиэфиров

Результаты ДСК приведены в табл. 1 и на рис. 1, а на рис. 2 показаны зависимости температуры

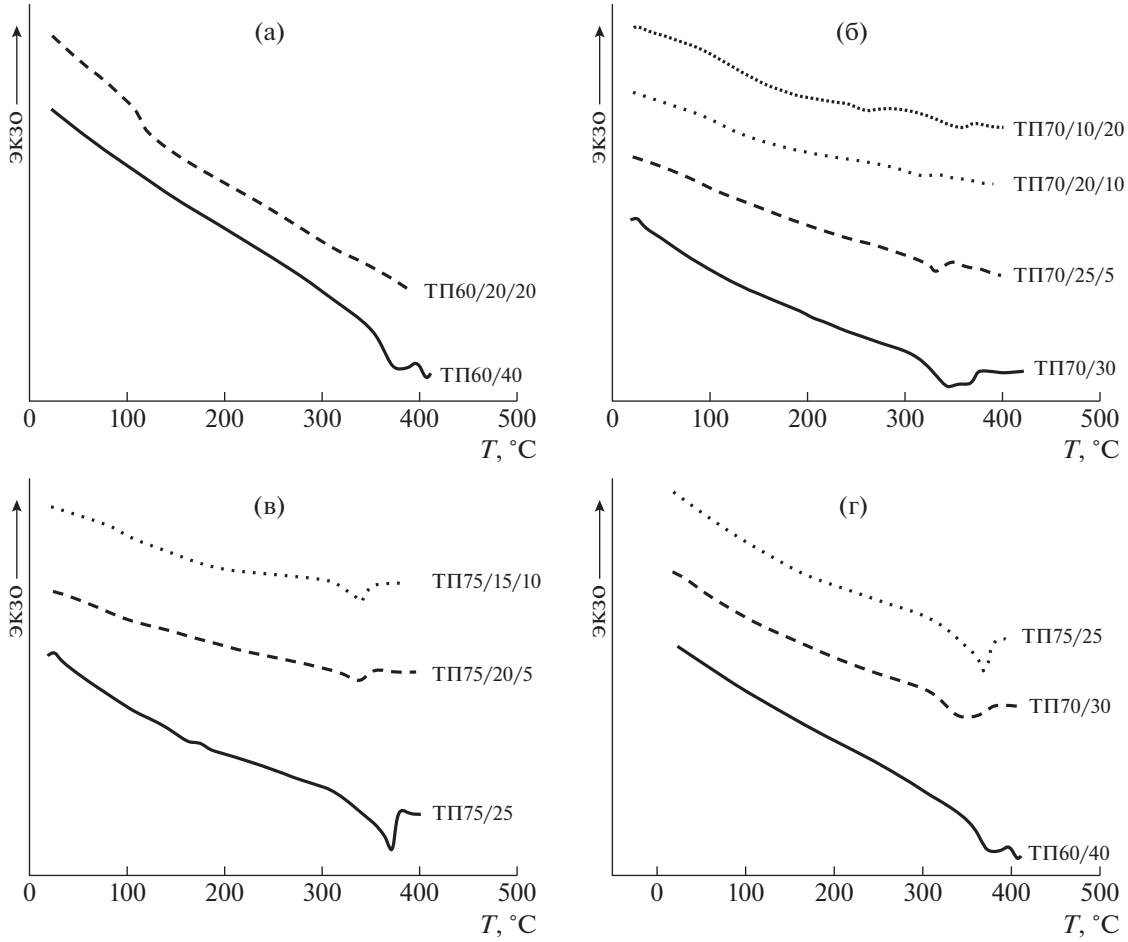


Рис. 1. Термограммы ДСК второго цикла нагревания тройных сополиэфиров ТП60 (а), ТП70 (б), ТП75 (в) и двойных сополиэфиров ТП60/40, ТП70/30 и ТП75/25 (г). Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

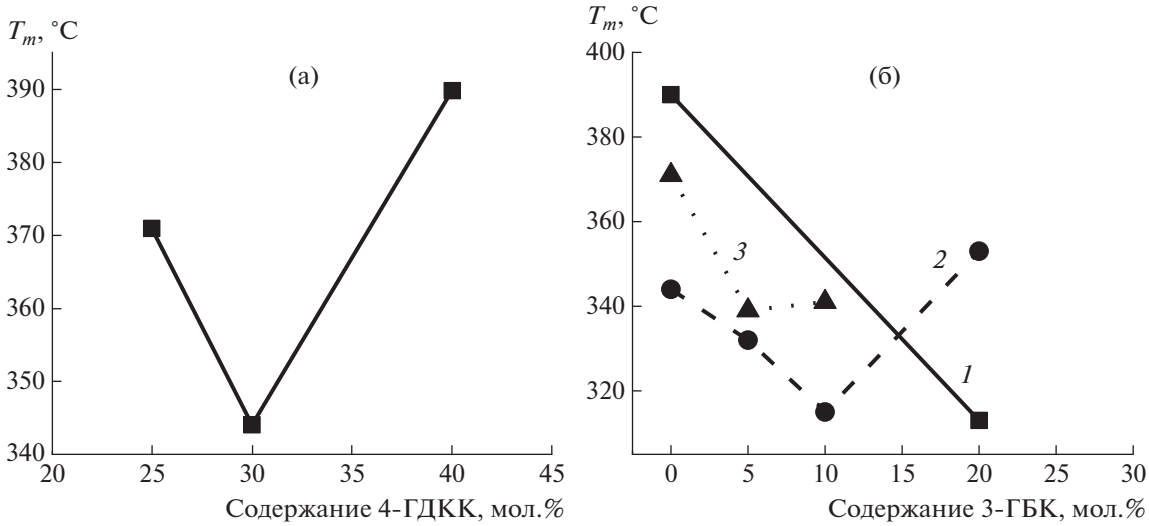


Рис. 2. Зависимость температуры плавления от состава для двойных сополиэфиров 4-ГБК–4-ГДКК (а) и тройных сополиэфиров 4-ГДКК–4-ГБК–3-ГБК (б). Содержание 4-ГБК 60 (*1*), 70 (*2*) и 75% (*3*).

плавления от состава для двойных и тройных сополиэфиров. Из представленных данных следует, что двойные сополиэфиры 4-ГБК–4-ГДКК (ТП60/40, ТП70/30, ТП75/25) способны к плавлению или размягчению при температурах ниже 390°C. Такие сополиэфиры содержат только фенильные

Таблица 2. Механические характеристики тонких пленок

Образец	η_y	Температура формования, °C	Модуль упругости, МПа	Удлинение при разрыве, %	Прочность, МПа
ТП60/40	–	370	720 ± 190	3.8 ± 0.8	21 ± 4.5
ТП60/30/10	12.3	340	1090 ± 51	11.6 ± 1.8	57 ± 7
ТП60/30/10-1	23.3	330	1560 ± 130	9.4 ± 4.1	71 ± 17
ТП60/25/15	7.34	300	1340 ± 120	9.1 ± 3.8	50 ± 6
ТП60/25/15-1	6.9	310	1580 ± 290	6.9 ± 1.7	61 ± 14
ТП60/20/20	4.6	310	1520 ± 120	6.7 ± 1.6	52 ± 7
ТП60/20/20-1	9.5	300	1700 ± 190	10.7 ± 3.0	88 ± 22
ТП70/30	30.7	360–370	930 ± 180	20.6 ± 5.9	48 ± 15
ТП70/25/5	14.3	340	1530 ± 210	9.2 ± 1.1	57 ± 5
ТП70/15/15	4.7	320	1660 ± 160	9.3 ± 3.0	69 ± 7
ТП70/10/20	10.2	320	16 ± 180	2.6 ± 1.3	28 ± 10
ТП75/25	–	340	715 ± 62	4.6 ± 1.1	28 ± 3
ТП75/20/5	1.9	340	1600 ± 140	10.0 ± 2.8	69 ± 15
ТП75/15/10	6.26	320	1770 ± 240	4.2 ± 1.1	68 ± 27
ТП80/10/10	–	Плохо формуется	–	–	–
Vectra A-950	Не исследовали	280	1770 ± 230	18.8 ± 4.1	77 ± 11

или дифенильные звенья, соединенные в *пара*-положении, т.е. не содержат звеньев, искривляющих макромолекулярную цепь.

Указанные значения температур плавления несколько ниже, чем для описанных ранее сополиэфиров на основе 67 мол. % 4-ГБК и 33 мол. % дифенолтерефталата [14] (около 400°C), имеющих схожее строение. Это может быть объяснено более высокой степенью композиционной однородности сополиэфиров, полученных из ацетоксикислот, поскольку хаотичность расположения звеньев в макромолекуле снижает температуру плавления, в то время как блочность приводит к ее повышению [28].

Из трех двойных сополиэфиров ТП60/40, ТП70/30 и ТП75/25, сополиэфир ТП70/30 имеет наименьшую температуру плавления (343.9°C) и оказывается растворимым в пентафторфеноле, что свидетельствует о наибольшем эффекте ослабления трансляционной симметрии, вызванной сополимеризицией. В ряду тройных сополиэфиров наиболее низкой температурой плавления характеризуются сополиэфиры ТП70/20/10, ТП70/20/10-2 (T_m ~ 315°C) и ТП60/20/20 (T_m = = 313.2°C). В серии ТП75 самым низкоплавким оказался ТП75/20/5 (T_m = 338.6°C). Относительно невысокие точки плавления (332–341°C) наблюдаются у сополиэфиров ТП70/25/5, ТП75/20/5 и ТП75/15/10. Влияние молекулярной массы на температуру плавления незначительно: точка плавления более высокомолекулярного ТП70/20/10-2 (η_y = 21.6) на ~ 1°C выше, чем температура плавления ТП70/20/10 (η_y = 4.7).

Для всех исследованных тройных сополиэфиров характерны крайне низкие тепловые эффекты (0.6–4.2 Дж/г), что указывает на незначительную кристалличность, т.е. они фактически аморфны. Тем не менее, для тройных сополиэфиров при первом цикле охлаждения проявляются слабо выраженные экзотермические тепловые эффекты кристаллизации с пиками при 50–60°C. В случае двойных сополиэфиров ТП75/25, ТП70/30 и ТП60/40 наблюдается меньшая разница между температурами плавления и кристаллизации.

Характерной особенностью сополиэфиров являются слабо выраженные релаксационные переходы, связанные со стеклованием. Для сополиэфиров с содержанием 3-ГБК звеньев до 5% невозможно определение температуры стеклования методом ДСК. Это обусловлено тем, что для статистических жесткоцепных термотропных сополиэфиров релаксационные переходы выражены слабо, следовательно, чувствительность метода ДСК недостаточна для определения T_g [29]. Сказанное подтверждает то обстоятельство, что у сополиэфиров серии ТП70 происходит повышение температуры стеклования с увеличением содержания 3-ГБК, связанное с присутствием “изогнутых” звеньев 3-ГБК, снижающих жесткость макромолекул по сравнению с линейными звеньями 4-ГБК и 4-ГДКК [30, 31]. Аналогичное увеличение T_g ранее наблюдалось для сополиэфиров 4-ГБК и 3-ГБК, а также для сополиэфиров *п*-фенилентерефталата и 3-ГБК [31].

Результаты ТГА представлены в табл. 2 и рис. 3. Под температурой деструкции T_d в табл. 2 прини-

мается точка минимума на кривой дифференциальной термической гравиметрии. Судя по данным рис. 3, все сополиэфиры имеют температуру 5%-ной потери массы выше 450°С, что согласуется с результатами, полученными для других полностью ароматических сополиэфиров. Коксовый остаток при 1000°С находится в пределах 35–40%, причем наиболее ярко влияние состава на этот показатель прослеживается на примере двойных и тройных сополимеров ТП75 (рис. 3в), для которых введение третьего сомономера – несимметричной 3-ГБК явно снижает термостабильность в высокотемпературной области.

В ряду двойных сополиэфиров на несколько градусов повышается температура деструкции с увеличением содержания 4-ГДКК (ТП60/40 интенсивно разлагается при 533.5°С, а ТП75/25 – при 527.5°С). Этот результат согласуется с приведенными в работе [32] для гомополимеров 4-ГБК и 4-ГДКК данными: у последних термостабильность выше. Температура деструкции тройных сополиэфиров заметно уменьшается с увеличением содержания 3-ГБК. В серии ТП60/40 потери массы T_d снижается с 533.5° для ТП60 до 494.5°С для ТП60/20/20. Аналогичная закономерность наблюдается для серии ТП70: T_d = 518°С для ТП70/20/10 и 504.1°С для ТП70/10/20.

Подобное уменьшение термостабильности при повышении содержания 3-ГБК ранее описаны для других полностью ароматических сополиэфиров [30, 31].

Все исследованные сополиэфиры даже в тонких слоях непрозрачны при комнатной температуре. Расплавы сополиэфиров “светятся” при наблюдении в поляризационном оптическом микроскопе в скрещенных поляроидах. Как видно на рис. 4, для сополиэфира ТП70/20/10 наблюдается текстура, характерная для нематических жидких кристаллов. У всех сополиэфиров температура прояснения лежит выше предела измерения (400°С) и на термограммах не наблюдается эндотермический переход, связанный с изотропизацией. Высокие температуры изотропизации, лежащие выше температуры разложения, это типичное свойство термотропных полностью ароматических полиэфиров с мезогенными группами в главной цепи.

Для оценки формуемости и механических характеристик из синтезированных сополиэфиров с помощью гидравлического пресса с при 375°С были получены пленки толщиной 0.1–0.3 мм. В случае составов сополиэфиров, отвечающих ТП60/30/10, ТП60/25/15 и ТП60/20/20, для сравнения были испытаны образцы, различающиеся значением условной логарифмической вязкости: ТП60/30/10-1, ТП60/25/15-1 и ТП60/20/20-1, что позволило оценить роль молекулярной массы в механических свойствах. Результаты испытаний приведены в табл. 2.

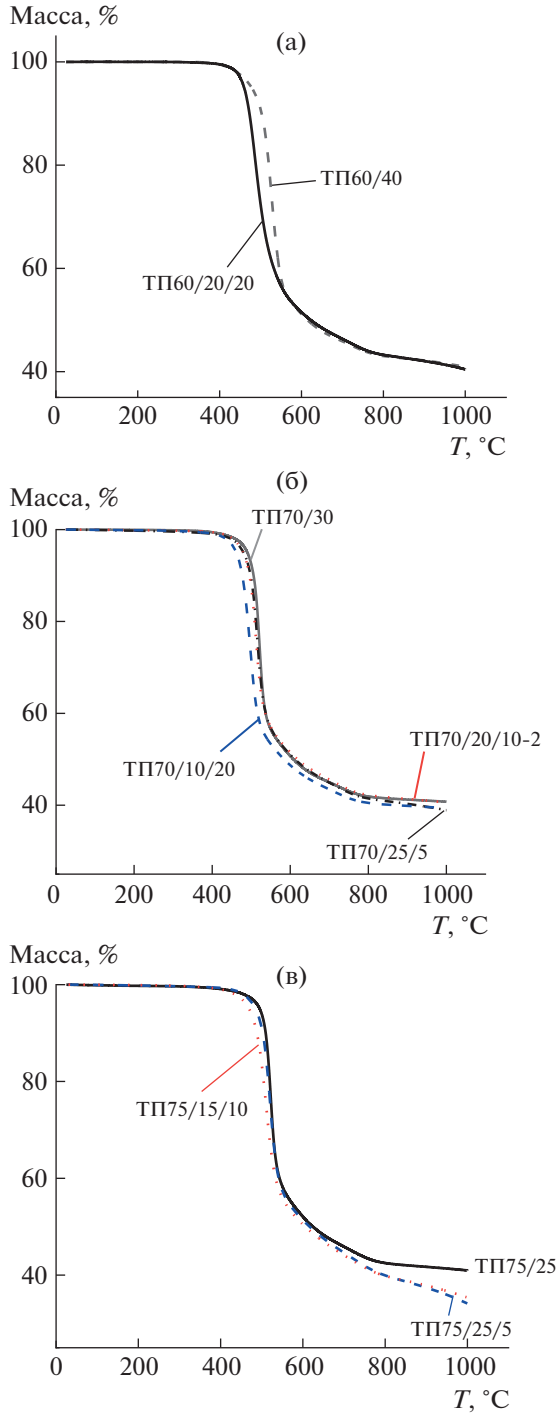


Рис. 3. Термограммы ТГА в инертной атмосфере серий сополиэфиров ТП60 (а), ТП70 (б) и ТП75 (в).

Максимальная температура, при которой возможно формование тонких пленок составляет 360–370°С, поскольку использованная при прессовании антиадгезионная полиимидная пленка

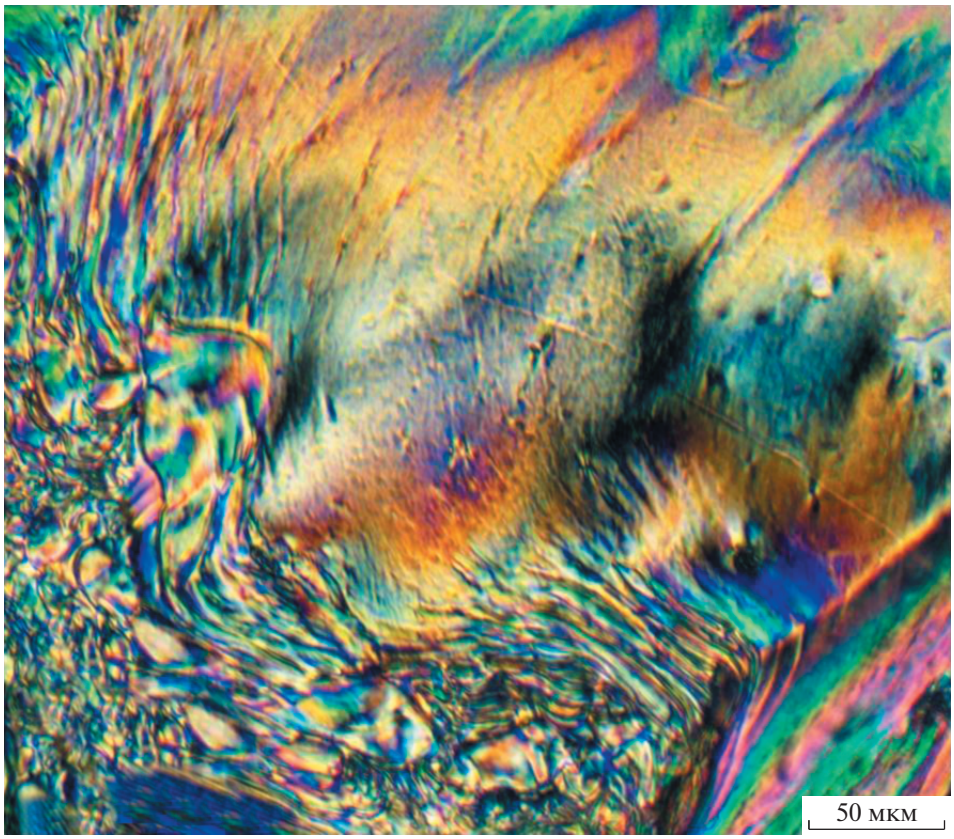


Рис. 4. Оптическая микрофотография в скрещенных поляроидах образца сополиэфира ТП60/20/20, полученного быстрым охлаждением на воздухе от 350°С.

разрушается при более высоких температурах. Для сравнения были также получены тонкие пленки сополиэфира Vectra A-950 (27% ГНК, 73% ГБК). На формуемость пленок, т.е. на пластические деформации при повышенных температурах сильно влияет состав сополиэфиров. Из полученных двойных сополиэфиров удалось получить пленки при температурах до 370°С, и их прочностные характеристики несколько хуже прочностных характеристик тройных сополиэфиров. По-видимому, это связано с необходимостью их переработки при более высоких температурах. Благодаря наименьшей температуре плавления, наилучшие механические характеристики демонстрирует ТП70/30.

С повышением молекулярной массы образца прочность и модуль упругости несколько возрастают. Самые лучшие формуемость и механические характеристики продемонстрировали сополиэфиры в серии ТП 60 – ТП60/30/10, ТП60/25/15, ТП60/20/20, в серии ТП70 – ТП70/20/10 и ТП70/15/15, в серии ТП75 – ТП75/20/5 и ТП75/15/10. Прочностные характеристики пленок оказались сравнимы с прочностными характеристиками пленок сополиэфира Vectra A-950.

Из полученных в больших количествах образцов ТП70/20/10-1 и ТП75/20/10-2 методом литья под давлением были сформованы изделия в форме “лопаток”. Для сравнения аналогичные “лопатки” были получены из коммерчески доступных ненаполненных термотропных сополиэфиров: Rodrun LC-5000 (“Unitika”) – полуароматический сополиэфир ПЭТФ/4-ГБК (80/20 мол. %), Vectra A-950 (“Celanese”) полностью ароматический сополимер 6.2-ГНК и 4-ГБК, Zenite HX-8000 (“DuPont”) – сополимер ТФК, 4-ГБК и производных гидрохинона [33]. Их механические характеристики приведены в табл. 3.

Как видно из результатов механических испытаний “лопаток”, сополиэфиры ТП70/20/10-1 и ТП70/20/10-2 превосходят по прочности полуароматический сополиэфир Rodrun LC-5000, но несколько уступают сополиэфирам Vectra A-950 и Zenite HX-8000. Максимальные механические свойства демонстрируют изделия из сополиэфира Vectra A-950, по-видимому, благодаря более высокой композиционной однородности, присущей синтезу через гидроксикислоты.

Таблица 3. Механические характеристики изделий, полученных методом литья под давлением

Образец	η_y	$T_p/T_ф$,°C	Модуль упругости, МПа	Удлинение при разрыве, %	Прочность, МПа
ТП70/20/10-1	17.6	320/100	1620 ± 140	10.1 ± 1.9	135 ± 17
ТП70/20/10-1	17.6	335/100	1620 ± 140	9.4 ± 2.1	100 ± 19
ТП70/20/10-2	21.6	320/100	1650 ± 260	9.0 ± 2.3	109 ± 17
Zenite HX800	–	280/70	2220 ± 310	12.7 ± 2.2	166 ± 28
Vectra A950	–	295/80	1890 ± 290	22.0 ± 3.4	213 ± 20
Rodrun LC5000	–	280/70	1550 ± 175	12.1 ± 1.8	114 ± 7

Примечание. T_p – температура расплава, $T_ф$ – температура формы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Успешно синтезированы термотропные полностью ароматические сополиэфиры на основе 4-ГДКК и 4-ГБК методом поликонденсации в расплаве ацетильных производных соответствующих ароматических гидроксикислот. Особенность использованной методики состоит в том, что на всех этапах синтеза реакционная смесь однофазна, что потенциально позволяет получать сополиэфиры, не содержащие блочных последовательностей. Методом ДСК установлено, что двойные сополиэфиры 4-ГДКК–4-ГБК с содержанием 60–75 мол. % обладают температурой плавления выше 340°C, что делает их трудно перерабатываемыми. Введение в качестве третьего сомономера 5–20 мол. % 3-ГБК позволяет понизить температуру плавления до ~315°C. Вместе с тем увеличение содержание 3-ГБК выше 10 мол. % приводит к заметному уменьшению термостабильности, что необходимо учитывать при прогнозировании эксплуатационных характеристик этих полимеров. Детальный анализ как синтетических процедур, так и условий переработки показал, что мольное соотношение мономеров 70–75% 4-ГБК, 15–25% 4-ГДКК и 5–15% 3-ГБК наиболее предпочтительно для получения конструкционных пластиков. Для указанных составов удается получить полимеры, перерабатываемые при температурах ниже 340–350°C, снизить количество более дорогих и менее доступных сомономеров 3-ГБК и 4-ГДКК за счет увеличения содержания доступной и недорогой 4-ГБК. Сополиэфир, полученный из 70 мол. % АБК, 20 мол. % АДКК и 10 мол. % 3-АБК перерабатывается методом литья под давлением при температуре 320–335°C. Механические испытания образцов полимера данного состава обладают прочностными характеристиками, сравнимыми с коммерчески доступными аналогами. Дальнейшие работы в этом направлении позволят получать высокопрочные изделия, с характеристиками не хуже зарубежных аналогов.

Работа выполнена в рамках госзадания ИНХС РАН при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 17-79-30108).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bawden F.C., Pirie N.W.* // Proc. Roy Soc. London. B. 1937. V. 123. № 832. P. 274.
2. *Elliott A., Ambrose E.J.* // Disc. Faraday Soc. 1950. V. 9. P. 246.
3. *Kwolek S.L., Morgan P.W., Schaefgen J.R., Gulrich L.W.* // Macromolecules. 1977. V. 10. № 6. P. 1390.
4. *Kwolek S.L.* Pat. 3671542 USA. 1972.
5. *Lyu Xiaolin, Xiao Anqi, Shi Dong, Li Yujie, Shen Zhihao, Chen Er-Qiang, Zheng Shijun, Fan Xing-He, Zhou Qi-Feng* // Polymer. 2020. V. 202. P. 122740.
6. *Куличихин В.Г., Малкин А.Я., Папков С.П.* // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 3. С. 451.
7. *Deberdeev T.R., Akhmetshina A.I., Karimova L.K., Ignat'eva E.K., Deberdeev R.Ya., Berlin A.A.* // Polymer Science C. 2020. V. 62. № 2. P. 145.
8. *Han H.S., Bhowmik P.K.* // Progr. Polym. Sci. 1997. V. 22. № 7. P. 1431.
9. *Jin J.I., Kang C.S.* // Progr. Polym. Sci. 1997. V. 22. № 5. P. 937.
10. *Куличихин В.Г., Платэ Н.А.* // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 1. P. 3.
11. *Jackson W.J.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. Incorporating Nonlinear Optics. 1989. V. 169. № 1. P. 23.
12. *Economy J.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. Incorporating Nonlinear Optics. 1989. V. 169. № 1. P. 1.
13. *Cottis S.G., Economy J., Wohrer L.C.* Pat. 3975487 USA 1976.
14. *Volksen W., Lyerla Jr., Economy J., Dawson B.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1983. V. 21. № 8. P. 2249.
15. *Konishi A., Hamaguchi. M., Umetsu H.* Pat. 2016/0145380 USA. 2016.
16. *Jackson W.J., Kuhfuss H.F.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1996. V. 34. № 15. P. 3031.
17. *Jackson W.J., Kuhfuss H.F.* Pat. 3804805 USA. 1974.
18. *Calundann G.W.* Pat. 4161470 USA. 1979.
19. *Platé N.A., Kulichikhin V.G., Talroze R.V.* // Pure Appl. Chem. 1991. V. 63. № 7. P. 925.

20. *Юльчибаев Б.А., Артыкова З.Б., Уринов Е.У., Ашуров Н.Р., Стрелец Б.Х., Куличихин В.Г.* // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 5. С. 23.
21. *Юльчибаев Б.А., Пефилов А.Н., Уринов Е.У., Ашуров Н.Р., Стрелец Б.Х., Куличихин В.Г.* // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 11. С. 69.
22. *Юльчибаев Б.А., Пефилов А.Н., Стрелец Б.Х., Куличихин В.Г.* // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 1. С. 166.
23. *Gilkey Russell, Caldwell John R.* // J. Appl. Polym. Sci. 1959. V. 2. № 5. P. 198.
24. *Heifferon Katherine V., Spiering Glenn A., Talley Samantha J., Hegde Maruti, Moore Robert B., Turner S. Richard, Long Timothy E.* // Polym. Chem. 2019. V. 10. № 31. P. 4287.
25. *Mikhaylov Pavel A., Zuev Kirill V., Filatova Marina P., Strelets Boris Kh., Kulichikhin Valery G.* // Polymers. 2021. V. 13. № 11. P. 1720.
26. *Mikhailov P.A., Kalita A.G., Zuev K.V., Kramarev D.V., Ushakova O.B., Kulichikhin V.G.* // Polymer Science. 2021. V. 63. № 6. P. 427.
27. *Kricheldorf Hans R., Schwarz G.* // Polymer. 1984. V. 25. № 4. P. 520.
28. *Yang D.K., Krigbaum W.R.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1989. V. 27. № 4. P. 819.
29. *Sauer Bryan B., Beckerbauer Richard, Wang Lixiao* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1993. V. 31. № 12. P. 1861.
30. *Yerlikaya Z., Aksoy S., Bayramli E.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2001. V. 39. № 19. P. 3263.
31. *Yerlikaya Z., Aksoy S., Bayramli E.* // J. Appl. Polym. Sci. 2003. V. 90. № 12. P. 3260.
32. *Schwarz Gert, Kricheldorf Hans R.* // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1988. V. 9. № 10. P. 717.
33. *Qian Chen, Baird Donald G.* // Polymer. 2016. V. 102. P. 63.