

Wawrzyniec PODKOŚCIELNY, Bogdan TARASIUK,
Elżbieta POŹDZIK

**Liniove politioestry. XXV*. Produkty polikondensacji
niskotemperaturowej, w rozpuszczalniku,
4,4'-bis(merkaptometylo)bifenylu z niektórymi alifatycznymi
i aromatycznymi dichlorkami kwasowymi**

Linear Polythioester. XXV**. Products of Low Temperature Solution. Polycondensation
of 4,4'-Bis (mercaptomethyl)biphenyl with Some Aliphatic and Aromatic Acid
Dichlorides

WPROWADZENIE

Politioestry są analogami siarkowymi poliestrów, zawierającymi w swojej budowie charakterystyczne grupy —S—CO— . Jakkolwiek otrzymuje się je różnymi metodami, to w większości analogicznymi do stosowanych w syntezie poliestrów.

Ogólnie rzecz biorąc politioestry typu A-B i A-A/B-B, utworzone w zależności od rodzaju stosowanych monomerów (albo w reakcji brał udział jeden związek zawierający dwie reagujące ze sobą grupy, albo miało miejsce łączenie się dwóch monomerów, z których każdy zawierał co najmniej dwie jednakowe grupy zdolne do reakcji z innymi grupami drugiego monomeru), zostały omówione we wcześniejszym artykule [1].

* Część XXIV: Podkościelny W., Rudź W., *Eur. Polym. J.*, **29**, 8 (1993), 1115.

** Part XXIV: *Ibid.*

Jednym z ważniejszych sposobów otrzymywania politioestrów typu A–A/B–B jest reakcja dichlorków kwasowych z ditiolami. Istnieją trzy następujące ogólne metody otrzymywania politioestrów z dichlorków kwasów dikarboksylovych: prowadzona w stopie, polikondensacja nisko- lub wysokotemperaturowa w rozpuszczalniku oraz międzyfazowa.

Metodą polikondensacji w stopie, prowadzoną w szerokim zakresie temperatur od pokojowej do 200°C, otrzymano – przy użyciu alifatycznych i aromatycznych dichlorków kwasowych oraz alifatycznych ditioli – kilkanaście politioestrów, jednak o małym ciężarze cząsteczkowym i nieprzyjemnym zapachu [2].

Politioestry bardziej wartościowe, o właściwościach włóknotwórczych, otrzymano metodą wysokotemperaturowej polikondensacji ditiolu z dichlorkami kwasowymi we wrzącym benzenie lub ksylenie [3, 4].

Szczególnie preferowana jest metoda polikondensacji na granicy rozdziału faz, zastosowana po raz pierwszy do syntezy politioestrów przez M u r p h e y a w roku 1959 [5].

K o r s z a k *et al.* [6], a następnie M a r k i T o n n e s e n [7] (na przykładzie polikondensacji 4,4'-dimerkaptobifenylu z wybranymi dichlorkami kwasowymi, jak również przy zastosowaniu do polireakcji di(merkaptometylo)-benzenu i -metytenu oraz chlorków adypilu i izoftaloilu) stwierdzili, że przez kopolikondensację na granicy rozdziału faz otrzymuje się politioestry bardziej chemo- i termoodporne, niż uzyskane metodą prowadzoną w stopie.

Powyższe wyniki badań oparte na skromnym materiale doświadczalnym nie dają odpowiedzi na pytanie, jakie metody syntezy politioestrów są najkorzystniejsze. Nie prowadzono dotychczas optymalizacji procesu polikondensacji, uwzględniającej wpływ różnorodnych czynników na jakość otrzymanych politioestrów, a szczególnie wartość lepkości zredukowanej, określającą wielkość masy cząsteczkowej. Brak było również informacji o właściwościach termicznych, mechanicznych i elektrycznych.

Podjęte w szerokim zakresie w roku 1972 w Instytucie Chemii UMCS systematyczne badania nad syntezą, strukturą i właściwościami politioestrów, powstających w wyniku polikondensacji dimerkapto- i di(merkaptometylo)-związków z wybranymi alifatycznymi i izomerycznymi ftaloilowymi dichlorkami kwasowymi, pozwalają na wytypowanie najbardziej korzystnej metody ich otrzymywania i określenie szerokiego spektrum ich właściwości. Na przykładzie optymalizacji procesu polikondensacji 2,5-bis-(dimerkaptometylo)-1,4-dimetylobenzenu z chlorem sebacylu i izoftaloilu stwierdzono, że najbardziej wartościowe politioestry otrzymuje się metodą na granicy rozdziału faz [8].

Ostatnio obiektem zainteresowania były politioestry powstające w wyniku polikondensacji na granicy rozdziału faz bis(4-merkaptofenyl)sulfidu [9], bis(4-merkaptometylofenyl)sulfonu [10] oraz 4,4'-bismerkapto- i bis(merkaptometylo-

lo)-bifenylu [11]. W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań związane z optymalizacją procesu syntezy i określeniem właściwości politioestrów, powstających podczas polikondensacji niskotemperaturowej, w roztworze, 4,4'-bis(merkaptometylo)bifenylu z wybranymi alifatycznymi oraz aromatycznymi dichlorkami kwasowymi. W celu określenia optymalnych warunków polikondensacji badano wpływ szeregu czynników na wydajność i lepkość zredukowaną politioestrów. Szczegółowe badania przeprowadzono na przykładzie polikondensacji ditiolu z chlorkiem izoftaloilu, przyjętym jako układ modelowy.

CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

SUROWCE

4,4'-Bis(merkaptometylo)bifenyl o temperaturze topnienia (t_f) 148–149°C [12] (po krystalizacji z etanolu) otrzymano z 4,4'-bis(chlorometylo)bifenylu poprzez reakcję z tiomocznikiem, a następnie hydrolizę utworzonej soli S-izotiouroniowej.

Chlorek oksalilu (OK) o temperaturze wrzenia (t_w) 63,5°C otrzymano z kwasu szczawiowego przez działanie pentachlorkiem fosforu.

Dichlorki: adypilu (AD) o t_w 128–130°C/24 hPa, suberylu (SU) o t_w 143–147°C/16 hPa i sebacylu (SE) o t_w 166–168°C/15 hPa otrzymano przez chlorowanie odpowiednich kwasów chlorkiem tionylu.

Chlorki: tereftaloilu (TF) o t_f 84°C i izoftaloilu (IF) o t_f 44°C (po krystalizacji z heksanu) oraz 4-dibenzoilenu (DB) o t_f 184°C [13] (po krystalizacji z benzenu) otrzymano z odpowiednich kwasów w reakcji z pentachlorkiem fosforu.

SYNTEZA POLITIOESTRÓW

Syntezę wszystkich politioestrów metodą kondensacji niskotemperaturowej w rozpuszczalniku, 4,4'-bis(merkaptometylo)bifenylu, z alifatycznymi i aromatycznymi dichlorkami kwasowymi przeprowadzono w następujący sposób:

W trójszyjnej, okrągłodennej kolbie o pojemności 500 cm³, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, termometr i wkraplacz, umieszczono 2,46 g (0,01 mola) ditiolu, 200 cm³ rozpuszczalnika organicznego i 0,02 mola akceptora chlorowodoru. W temperaturze 15°C intensywnie mieszano zawartość kolby, po czym w ciągu 20 min wkroplono 0,01 mola dichlorku kwasowego, rozpuszczonego w 200 cm³ rozpuszczalnika organicznego. Po wprowadzeniu roztworu dichlorku kwasowego mieszanie kontynuowano przez 1 h. Następnie mieszaninę wprowadzono do 400 cm³ metanolu, a wydzielony osad odsączono, przemyto wodą (2 x 50 cm³),

acetonom (50 cm^3) i wysuszono do stałej wagi pod zmniejszonym ciśnieniem (20 hPa), przy 60°C .

BADANIA WŁAŚCIWOŚCI POLITIOESTRÓW

Temperatura topnienia. Pomiary temperatury topnienia oznaczono aparatem Böetiusa.

Lepkość zredukowana. Oznaczenie wykonano wiskozymetrem Ubbelohde'a, w temperaturze 25°C , wykorzystując $0,5\%$ roztwory politioestrów w mieszaninie fenol/tetrachloroetan ($1:3 \text{ wag.}$).

Analiza elementarna. Oznaczenie procentowej zawartości węgla i wodoru wykonano przy pomocy pieca do spalań typu Combi 55, według Kupmana, a ilość siarki oznaczono metodą Schönigera.

Analiza widmowa w podczerwieni. Widma IR rejestrowano spektrofotometrem Unicam SP-200, stosując próbkę – politioester z KBr.

Analiza rentgenowska. Badania krystalograficzne wykonano aparatem rentgenowskim URS-60, wyposażonym w kamerę Debye'a-Scherrera o średnicy 64 mm , stosując odfiltrowane promieniowanie CuK_2 przy napięciu anodowym 32 kV , natężeniu prądu 12 mA i czasie ekspozycji 6 h .

Analiza termograwimetryczna. Badania odporności termicznej politioestrów przeprowadzono derywatografem MOM Budapest (Paulik, Paulik, Erdey), ogrzewając próbkę o masie 100 mg z szybkością 10 deg/min w powietrzu, w zakresie temperatur $20\text{--}1000^\circ\text{C}$.

OKREŚLENIE OPTYMALNYCH WARUNKÓW POLIKONDENSACJI NISKOTEMPERATUROWEJ W ROZPUZZCZALNIKU

Do określenia optymalnych warunków polikondensacji 4,4'-bis-(merkaptometylo)bifenylu z dichlorkami kwasowymi jako układ modelowy wybrano ditiol i chlorek izoftaloilu, badając wpływ szeregu czynników na wielkość lepkości zredukowanej i wydajności politioestrów. Brano pod uwagę rodzaj rozpuszczalnika organicznego, rodzaj i ilość akceptora chlorowodoru, stężenie reagentów, czas dozowania chlorku kwasowego oraz temperaturę reakcji.

Gdy przyjęto wstępne warunki reakcji (tj. akceptor chlorowodoru – trietyloamina w ilości 2 mole na 1 mol ditiolu, stężenie monomerów – $0,1 \text{ mola/dm}^3$, czas dozowania chlorku kwasowego – 15 min , temperatura reakcji – 10°C), w pierwszym etapie badano wpływ rodzaju rozpuszczalnika organicznego na lepkość zredukowaną, wydajność procesu i temperaturę topnienia politioestrów. Jako rozpuszczalnik organiczny stosowano: heksan, benzen, ksylen, chloroform, chlorek etylenu, chlorek metylenu, aceton, dioksan, cykloheksan, cykloheksanon, chloro-

benzen N,N-dimetyloformamid (DMF), dimetylosulfotlenek (DMSO) i N-metylopirolidon (MP).

Tab. 1. Wpływ rodzaju rozpuszczalnika organicznego na wydajność, lepkość zredukowaną i temperaturę topnienia polioestrów

Rozpuszczalnik organiczny	Wyd. [%]	η_{red} [dl/g]	T_i [°C]
Heksan	92,0	0,38	182–203
Benzen	89,5	0,49	198–215
Ksilen	88,0	0,40	197–209
Chloroform	65,0	0,26	170–191
Chlorek etylenu	70,5	0,27	178–198
Chlorek metylenu	68,0	0,24	174–195
Aceton	72,0	0,18	180–202
Dioksan	75,0	0,20	185–204
Cykloheksan	90,0	0,37	189–207
Cykloheksanon	82,0	0,25	180–205
Chlorobenzen	79,5	0,29	190–210
DMF	78,0	0,36	198–219
DMSO	81,0	0,32	197–220
MP	79,5	0,37	189–222

Warunki reakcji – akceptor HCl: trietyloamina w ilości 2 mole na 1 mol ditiolu; stężenie monomeru: 0,1 mol/dm³; czas dozowania IF: 15 min; temperatura 10°C

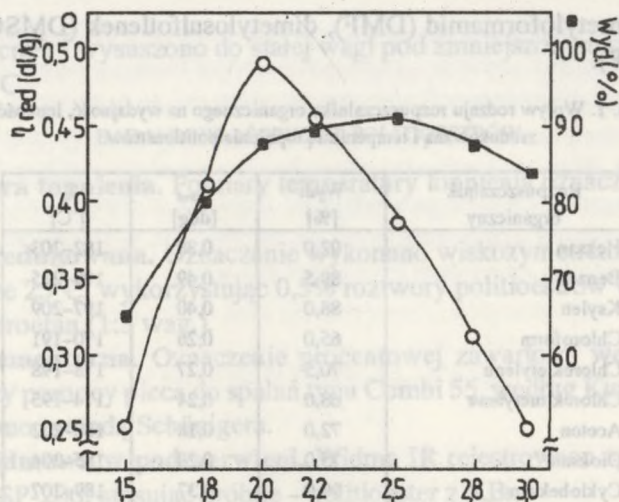
Z tabeli 1 wynika, że polioestry o najwyższej wartości lepkości zredukowanej i wydajności otrzymuje się w przypadku użycia benzenu, stąd w dalszych reakcjach kondensacji tylko ten rozpuszczalnik był stosowany.

W następnym stadium optymalizacji badano wpływ rodzaju i ilości akceptora chlorowodoru. Jako akceptor chlorowodoru stosowano trietyloaminę, tributylloaminę, N,N--dimetyloanilinę, pirydynę i N-metylomorfolinę. Z tabeli 2 wynika, że najbardziej użyteczną jest trietyloamina. Ilość użytej aminy wpływa wyraźnie na wartość lepkości zredukowanej i wydajność polioestrów.

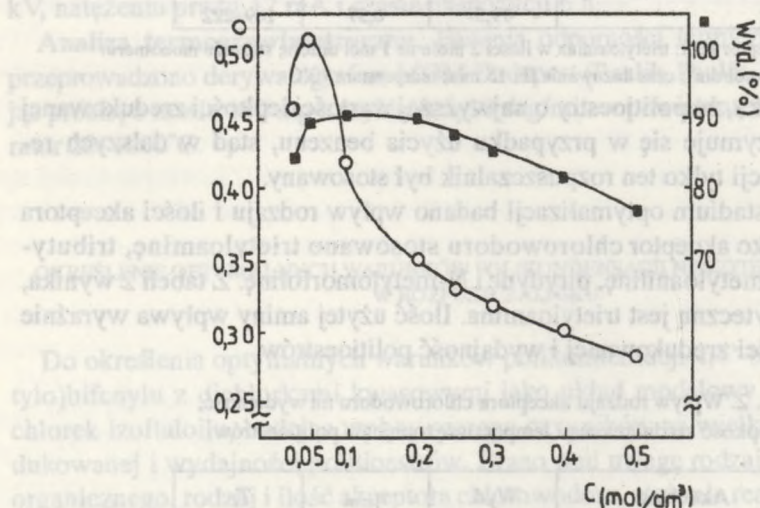
Tab. 2. Wpływ rodzaju akceptora chlorowodoru na wydajność, lepkość zredukowaną i temperaturę topnienia polioestrów

Akceptor chlorowodoru	Wyd. [%]	η_{red} [dl/g]	T_i [°C]
Tributyloamina	87,0	0,41	191–209
Trietyloamina	89,5	0,49	198–215
Dimetyloanilina	81,0	0,32	187–198
Metylomorfolina	88,5	0,40	190–211
Pirydyna	69,0	0,27	179–192

Warunki reakcji – jak w tab. 1.; rozpuszczalnik organiczny: benzen



Ryc. 1. Wpływ ilości trietyloaminy – akceptora HCl – na wydajność i lepkość zredukowaną politioestrów; warunki reakcji – rozpuszczalnik organiczny: benzen; stężenie monomerów: 0,01 mol/dm³; czas dozowania IF: 15 min; temperatura: 10°C



Ryc. 2. Wpływ stężenia monomerów na wydajność i lepkość zredukowaną politioestrów; warunki reakcji – identyczne, jak przy rycinie 1

Badając wpływ ilości akceptora chlorowodoru na jakość politioestrów w reakcji polikondensacji stosowano od 1,8 do 3,0 mola aminy na 1 mol ditiolu. Z otrzymanych danych wynika, że stosując aminy III rzędowe w ilości 2 mole na 1 mol ditiolu, a w przypadku pirydyny 3 mole na 1 mol ditiolu otrzymano politioestry o najwyższej wartości lepkości zredukowanej (Ryc. 1). Natomiast wydajność

reakcji była najwyższa przy stosowaniu 2,0–2,2 mola aminy na 1 mol ditiolu. W dalszych badaniach stosowano trietyloaminę w ilości 2 mole na 1 mol ditiolu.

Wpływ stężenia monomerów na wartość lepkości zredukowanej i wydajność politioestrów przedstawiono na rycinie 2. Obserwuje się najwyższy wzrost lepkości zredukowanej przy stężeniu 0,05 mola/dm³, natomiast wydajność polimeru jest na tym samym poziomie przy stężeniu 0,05–0,02 mola/dm³. W oparciu o powyższe, w dalszych badaniach stosowano roztwory o stężeniu monomerów 0,05 mola/dm³.

Czas dozowania roztworu chlorku kwasowego decyduje również o wartości lepkości zredukowanej i wydajności politioestrów, co wykazano w tabeli 3. Najbardziej odpowiednim czasem wprowadzania roztworu chlorku kwasowego do mieszanki reakcyjnej jest 20 minut.

Tab. 3. Wpływ czasu dozowania chlorku kwasowego na wydajność i lepkość zredukowaną politioestrów

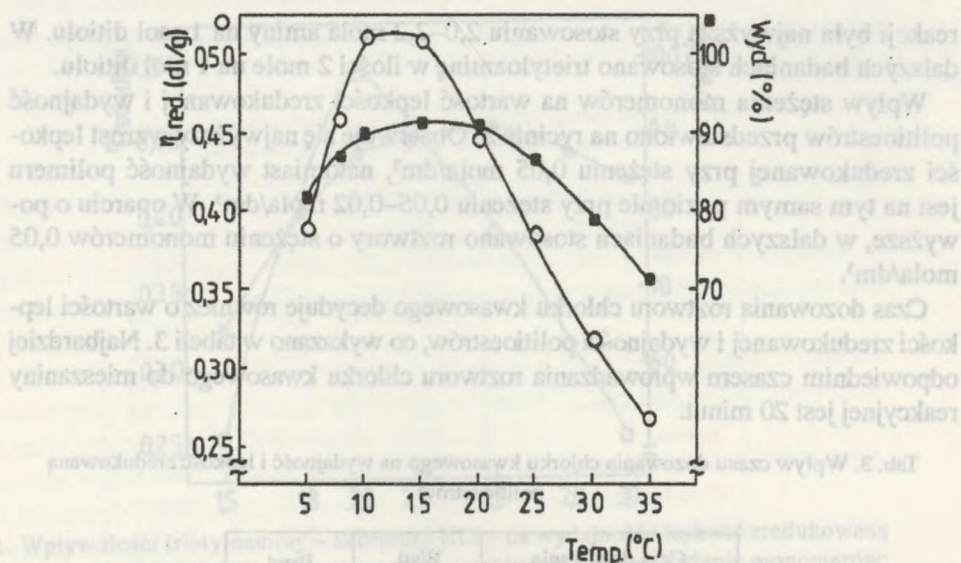
Czas dozowania [min]	Wyd. [%]	η_{zred} [dl/g]
5	80,0	0,30
10	88,0	0,40
15	90,5	0,50
20	90,0	0,51
30	91,5	0,49
45	89,0	0,45
60	84,0	0,42

Warunki reakcji – jak przy rycinie 2; prócz stężenia reagentów: 0,05 mola/dm³

Znaczący wpływ na wyniki polikondensacji rozpuszczalnikowej wywiera również temperatura reakcji. Z ryciny 3 wynika, że najbardziej interesujące politioestry otrzymuje się w polikondensacji prowadzonej w temperaturze 10–15°C. Powyżej tego zakresu otrzymuje się politioestry o znacznie mniejszych wartościach lepkości zredukowanej.

W oparciu o otrzymane wyniki przyjęto następujące warunki polikondensacji: rozpuszczalnik organiczny – benzen, akceptor HCl – trietyloamina w ilości 2 mole na 1 mol ditiolu, stężenie monomerów – 0,05 mola/dm³, czas dozowania roztworu chlorku kwasowego – 20 min i temperatura reakcji – 15°C.

Syntezy politioestrów z 4,4-bis(merkaptometylo)bifenylu oraz dichlorków oksalilu, adypilu, suberylu, sebacylu, tere- i izoftaloilu oraz 4-dibenzoilenu, a także ich mieszaniny (1:1) wykonano w warunkach określonych jako optymalne dla procesu kondensacji przedmiotowego ditiolu z chlorkiem izoftaloilu.



Ryc. 3. Wpływ temperatury reakcji na wydajność i lepkość zredukowaną politioestrów; warunki reakcji – rozpuszczalnik organiczny; benzen; stężenie monomerów: 0,05 mola/dm³; czas dozowania IF: 20 min

Dla wszystkich otrzymanych politioestrów wartość podstawowych wielkości fizykochemicznych podano w tabeli 4.

Tab. 4. Wydajność, lepkość zredukowana i temperatura topnienia politioestrów z 4,4'-bis(merkaptometylo)bifenylu i dichlorków kwasowych

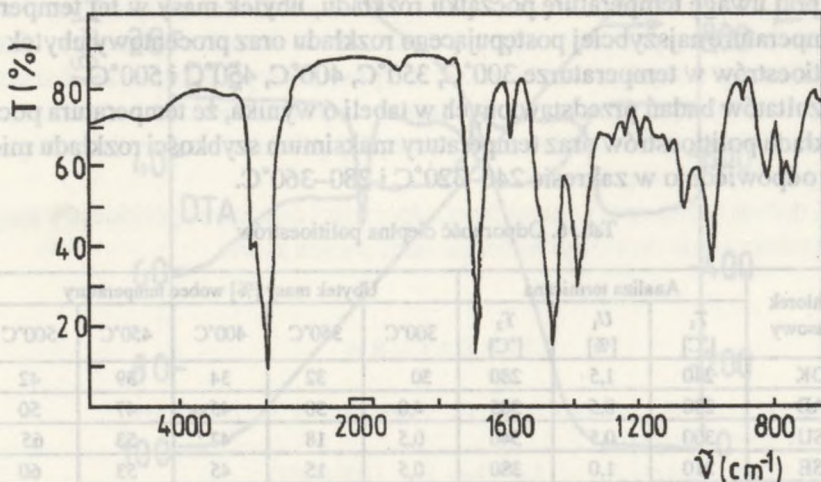
Dichlorek kwasowy	Wyd. [%]	η_{zred} [dl/g]	T_f [°C]
OK	59,5	—	254–286
AD	87,0	0,39	209–235
SU	90,5	0,28	204–218
SE	91,5	0,40	185–209
IF	90,0	0,51	204–220
TF	94,5	—	300–323
DB	96,0	—	305–335
AD 1	87,5	0,45	192–219
SE 1			
SE 1	90,0	0,62	195–215
IF 1			
IF 1	92,0	—	234–275
TF 1			

STRUKTURA POLITIOESTRÓW

Strukturę politioestrów otrzymanych w warunkach modelowych określono za pomocą analiz: elementarnej (Tab. 5), spektralnej w podczerwieni oraz rentgenograficznej. Z przeprowadzonych badań rentgenograficznych wynika, że otrzymane politioestry charakteryzują się różnym stopniem krystaliczności. Politioestry otrzymane z ditiolu i chlorków adypilu, suberylu i sebacylu wykazują nieznaczny stopień krystaliczności, natomiast pozostałe charakteryzują się średnim stopniem krystaliczności.

Tab. 5. Wyniki analizy elementarnej politioestrów

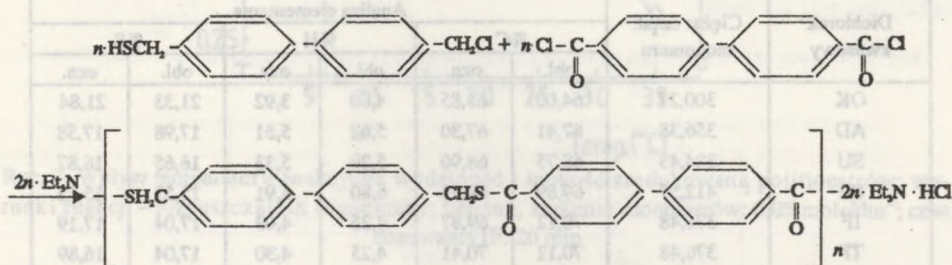
Dichlorek kwasowy	Ciężar cząst. monomeru	Analiza elementarna					
		%C		%H		%S	
		obl.	ozn.	obl.	ozn.	obl.	ozn.
OK	300,27	64,00	63,85	4,00	3,92	21,33	21,84
AD	356,38	67,41	67,30	5,62	5,51	17,98	17,58
SU	384,43	68,75	68,90	5,29	5,33	16,65	16,87
SE	412,57	69,89	69,93	6,80	6,91	15,53	15,12
IF	376,48	70,12	69,87	4,25	4,03	17,04	17,19
TF	376,48	70,12	70,41	4,25	4,30	17,04	16,89
DB	452,58	74,30	74,23	4,46	4,50	14,17	14,25
AD 1	384,48	68,65	68,47	6,21	6,36	16,76	16,90
SE 1							
SE 1							
IF 1							
IF 1	394,53	70,01	69,88	5,53	5,60	16,29	16,03
TF 1							
TF 1	376,48	70,12	69,98	4,25	4,10	17,04	17,00



Ryc. 4. Widmo IR politioestru z 4,4'-bis(merkaptometylo)bifenylu i dichlorku dibenzoilenu

Widma IR otrzymanych politioestrów wykazują obecność następujących pasm absorpcji: ν_{CH} z Ar=3050 cm^{-1} ; ν_{CH_2} =2930–2990 cm^{-1} ; ν_{CO} =1690–1660 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ =1600 cm^{-1} ; $\nu_{\text{O}=\text{C}=\text{S}}$ =950 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C}-\text{S}}$ =690 cm^{-1} ; $\delta_{\text{C}-\text{H}}$ 1,4 podstawione Ar=840–800 cm^{-1} .

Na rycinie 4 przedstawiono widmo (IR) politioestru z 4,4'-bis(merkaptometylo)bifenylu i dichloroku 4-dibenzoilenu. Na podstawie zgodności wyników analizy elementarnej, obliczonych i otrzymanych doświadczalnie, oraz widm w podczerwieni, potwierdzono liniową budowę politioestrów. Powstają one zgodnie z następującym schematem:



ODPORNOŚĆ CIEPLNA

Termoodporność politioestrów określono na podstawie krzywych różnicowej analizy termicznej (DTA) i różnicowej analizy termogravimetrycznej (DTG). Brano pod uwagę temperaturę początku rozkładu, ubytek masy w tej temperaturze, temperaturę najszybciej postępującego rozkładu oraz procentowy ubytek masy politioestrów w temperaturze 300°C, 350°C, 400°C, 450°C i 500°C.

Z rezultatów badań przedstawionych w tabeli 6 wynika, że temperatura początku rozkładu politioestrów oraz temperatury maksimum szybkości rozkładu mieszczą się odpowiednio w zakresie 240–320°C i 280–360°C.

Tab. 6. Odporność cieplna politioestrów

Dichlorek kwasowy	Analiza termiczna			Ubytek masy [%] wobec temperatury				
	T_1 [°C]	U_1 [%]	T_2 [°C]	300°C	350°C	400°C	450°C	500°C
OK	240	1,5	280	30	32	34	39	42
AD	280	0,5	305	4,0	30	45	47	50
SU	300	0,5	340	0,5	18	47	53	65
SE	310	1,0	380	0,5	15	45	53	60
IF	295	0,5	335	1,0	14	19	22	28

c.d. Tab. 6.

Dichlorek kwasowy	Analiza termiczna			Ubytek masy [%] wobec temperatury				
	T_1 [°C]	U_1 [%]	T_2 [°C]	300°C	350°C	400°C	450°C	500°C
TF	310	0,5	345	0,0	8,0	17	19	22
DB	320	1,0	340	0,0	8,5	18	21	25
AD 1 SE 1	285	0,5	360	7,0	14	45	48	58
SE 1 IF 1	310	0,5	340	0,5	10	30	35	41
IF 1 TF 1	310	0,5	340	0,0	9,0	19	23	27

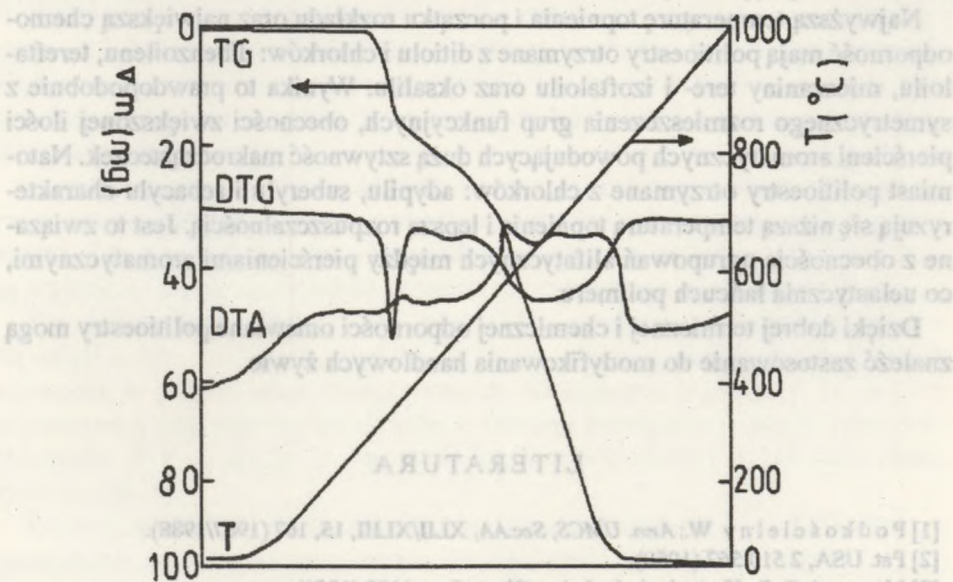
T_1 – temperatura początku rozkładu;

T_2 – temperatura maksimum szybkości rozkładu;

U_1 – ubytek masy w T_1

ODPÓRNOŚĆ CHEMICZNA

W celu określenia odporności chemicznej próbki (1,0 g) politioestrów poddawano działaniu niektórych rozpuszczalników organicznych – takich jak aceton, metanol, benzen, chlorobenzen, chlorek metylenu, dioksan, dimetylosulfotlenek, N,N-dimetyloformamid, tetrachloroetan i mieszanina fenol/tetrachloroetan – (1:3 wag.). Ponadto określono ich zachowanie się zarówno wobec 10% i stężonych



Ryc. 5. Krzywe TGA i DTA politioestru z 4,4'-bis(merkaptometylo)bifenylu i dichloru dibenzoilenu

kwasów mineralnych, jak wobec 10% NaOH. Stwierdzono, że badane politioestry w niewielkim stopniu ulegają zmianom pod działaniem wymienionych chemikaliów. Całkowitemu rozpuszczeniu ulegają jedynie w mieszaninie fenol/tetrachloroetan (1:3), z wyjątkiem politioestrów otrzymanych z ditiolu i chlorków: oksalilu, tereftaloilu oraz 4-dibenzoilenu. Politioestry nie są wrażliwe na rozcieńczone kwasy mineralne i zasady, natomiast stężony kwas siarkowy i azotowy powoduje ich rozkład.

WNIOSKI

Otrzymano dziesięć politioestrów metodą polikondensacji niskotemperaturowej, w rozpuszczalniku, 4,4'-bis(merkaptometylo)bifenylu z dichlorkami alifatycznymi i aromatycznymi kwasów.

Stwierdzono, że największe wartości lepkości zredukowanej i wydajności reakcji uzyskuje się przy stosowaniu w procesie polikondensacji przez 1 h: trietyloaminy w ilości 2 mole na 1 mol ditiolu jako akceptora chlorowodoru, benzenu jako rozpuszczalnika organicznego, substratów o stężeniu 0,05 mola/dm³, temperatury 10–15°C.

Niektóre właściwości fizykochemiczne politioestrów z ditiolu i alifatycznymi oraz aromatycznymi dichlorkami kwasowymi wskazują na bezpośredni ich związek z budową wyjściowych monomerów.

Najwyższą temperaturę topnienia i początku rozkładu oraz największą chemooporność mają politioestry otrzymane z ditiolu i chlorków: dibenzoilenu, tereftaloilu, mieszaniny tere- i izoftaloilu oraz oksalilu. Wynika to prawdopodobnie z symetrycznego rozmieszczenia grup funkcyjnych, obecności zwiększonej ilości pierścieni aromatycznych powodujących dużą sztywność makrocząsteczek. Natomiast politioestry otrzymane z chlorków: adypilu, suberylu i sebacylu charakteryzują się niższą temperaturą topnienia i lepszą rozpuszczalnością. Jest to związane z obecnością ugrupowań alifatycznych między pierścieniami aromatycznymi, co uelastycznia łańcuch polimeru.

Dzięki dobrej termicznej i chemicznej odporności omawiane politioestry mogą znaleźć zastosowanie do modyfikowania handlowych żywic.

LITERATURA

- [1] Podkościelny W.: *Ann. UMCS, Sec. AA*, XLII/XLIII, 15, 167 (1987/1988).
- [2] Pat. USA, 2 510 567 (1950).
- [3] Marvel C. S., Kotch A. J.: *J. Am. Chem. Soc.*, 1100 (1951).
- [4] Pat. bryt., 783 546; 786 178 (1951).

- [5] Pat. USA, 2 870 126 (1959).
[6] Pat. ZSRR, 203 902 (1967).
[7] Pat. RFN, 2 016 631 (1971).
[8] Podkościelny W., Szubińska S.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 3277 (1986); **35**, 85 (1988).
[9] Podkościelny W., Rudź W.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 1523 (1993).
[10] Podkościelny W., Rudź W.: *Europ. Polym. Sci.*, **29**, 69 (1993).
[11] Podkościelny W., Tarasiuk B.: *Angew. Makromol. Chemie*, **204**, 139 (1993); **207**, 173 (1993).
[12] Pat. bryt., 807 720 (1959).
[13] Work T.S.: *J. Chem. Soc.*, 1315 (1949).

SUMMARY

Polythioesters were synthesized by low-temperature solution polycondensation of 4,4-bis(mercaptomethyl)biphenyl with selected aliphatic and aromatic dichlorides.

To determine optimum polycondensation conditions, the influence of the following factors on reduced viscosity and yield were studied: type and concentration of hydrogen chloride acceptor, rate of acid chloride addition and reaction temperature.

A thorough examination was carried out only for the polycondensation of ditol with isophthaloyl dichloride chosen as a model system. The structures of polythioesters were confirmed by elemental analysis, X-ray analysis and infrared spectroscopy. The temperature of initial decomposition, the decomposition process from curves, of differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetric analysis (TG) were determined.

