Том VII ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 1965 № 11

УДК 66.095.26+678.674+678.746

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИАРИЛАТОВ, СОДЕРЖАЩИХ БОКОВЫЕ АЛЛИЛЬНЫЕ ГРУППЫ, СО СТИРОЛОМ *

С. В. Виноградова, В. В. Коршак, М. Г. Корчёвей

За последние годы был опубликован ряд работ, посвященных полиарилатам [1—15]. Полиарилаты являются теплостойкими, обладающими ценными свойствами полиэфирами, синтезируемыми на основе двухатомных фенолов и двухосновных кислот. Благодаря ценным свойствам полиарилаты, особенно на основе ароматических дикарбоновых кислот, могут получить широкое применение в разных областях техники.

В 1963 г. появилось сообщение о синтезе и свойствах ненасыщенных полиарилатов, содержащих боковые аллильные группы [6], которые, сохраняя основные свойства, характерные для полиарилатов вообще, обладают еще способностью переходить в полимеры трехмерной структуры [6—8]. В одной из предыдущих публикаций нами были приведены данные по изучению термической гомополимеризации аллилсодержащих полиарилатов [8]. Из литературных данных вытекает, что полиарилаты, содержащие боковые аллильные группы, способны переходить в полимеры пространственной структуры термической гомополимеризацией и сополимеризацией с мономерами [6—8].

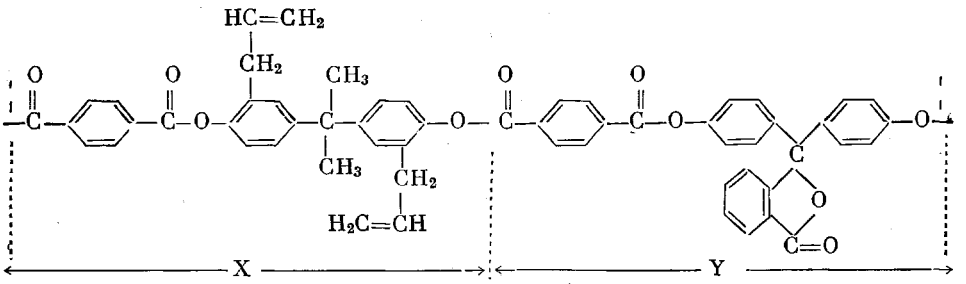
Сополимеризация ненасыщенных полиэфиров со стиролом подробно изучена в случае полифумаратов [9—14]. Было установлено, что в образовании каждой поперечной связи между макромолекулами полифумаратов в основном участвует только одна молекула стирола и что гомополистирол образуется лишь при избытке стирола и после того, как уже все реакционноспособные фумаровые звенья прореагировали. Величины констант сополимеризации, определенные для сополимеризации некоторых полифумаратов со стиролом, указывают на то, что фумаровые радикалы склонны реагировать с «собственным мономером», а стирольные радикалы — с фумаровым мономером [9]. Вследствие указанных выше закономерностей, при сополимеризации полифумаратов со стиролом образуются пространственные сополимеры с короткими поперечными связями между макромолекулами полиэфиров.

В литературе отсутствуют подробные данные о сополимеризации ненасыщенных полиэфиров, содержащих аллильные группы, со стиролом. Так как аллильные группы существенно отличаются от фумаровых групп своей общей реакционной способностью, можно ожидать, что при сополимеризации аллилсодержащих полиэфиров со стиролом закономерности будут отличаться от тех, которые действуют в случае полифумаратов.

* 76-е сообщение из серии «О гетероцепных полиэфирах».

Экспериментальная часть

В качестве исходного аллилсодержащего полиарилата (ПА) для исследования нами был выбран смешанный полимер на основе диаллилдиана, фенолфталеина и терефталевой кислоты следующей условной формулы:



Этот полимер был синтезирован поликонденсацией хлорангидрида терефталевой кислоты (1,09 моля) с фенолфталеином (0,5 моля) и диаллилдианом (0,5 моля) в растворе в соволе при 100—220° в токе азота. К концу реакции в реакционную смесь был добавлен 2-аллилфенол для блокирования концевых хлорангидридных групп. По окончании реакции реакционную смесь растворяли в хлороформе, полимер осаждали метанолом, отфильтровывали, экстрагировали метанолом и серным эфиром при кипении, затем четыреххлористым углеродом при комнатной температуре и сушили при 60—70° / 20 *мм*.

При помощи ИК-спектроскопии и элементарного микроанализа было определено в ПА молярное соотношение структурных звеньев (Y : X), которое оказалось равным 1,19. Температура размягчения данного ПА (определена в капилляре) составляла 174—184°, а его приведенная вязкость (в трикрезоле) 0,12 *дл/г*.

Сополимеризацию проводили в запаянных ампулах в атмосфере очищенного аргона при 80°. В качестве инициатора использовали перекись бензоила, в количестве 1% от раствора полиарилата в стироле.

По истечении определенного промежутка времени содержимое ампул подвергали экстрагированию метанолом в присутствии гидрохинона для определения непрореагировавшего стирола. Затем остаток обрабатывали при комнатной температуре в течение 48 час. четыреххлористым углеродом для отделения гомополистирола (контрольными опытами и турбидиметрическим титрованием было установлено, что такой обработкой четыреххлористым углеродом гомополистирол может быть количественно отделен от непрореагировавшего полиарилата).

Количество сшитого сополимера в оставшейся нерастворимой в четыреххлористом углероде части (возможно, содержащей сшитый сополимер, разветвленные, растворимые сополимеры и непрореагировавший ПА) определяли экстрагированием ее хлороформом.

Элементарным микроанализом определяли состав нерастворимой в четыреххлористом углероде части, т. е. количество стирола, связанного в сополимере.

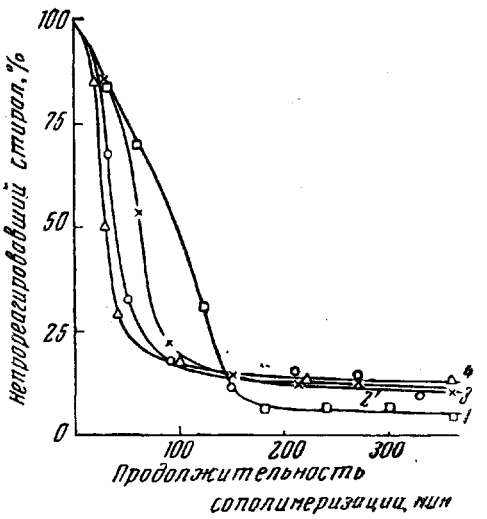


Рис. 1. Сополимеризация аллилсодержащего полиарилата (Y : X = 1,19; $\eta_{пр}$ = = 0,12 *дл/г*) со стиролом при 80° в присутствии 1% перекиси бензоила.

Весовое соотношение полиарилат : мономер: *1* — 1 : 2, *2* — 1 : 1,5, *3* — 1 : 1, *4* — 1,3 : 1

Обсуждение результатов

На рис. 1 приведены данные об изменении содержания в реакционной смеси мономерного стирола в ходе сополимеризации. Как видно, при увеличении соотношения ПА : стирол в исходном растворе скорость исчезновения мономерного стирола возрастает. Это объясняется тем, что значительное увеличение

вязкости раствора, происходящее при возрастании концентрации ПА в растворе, замедляет процессы, скорости которых в большой степени зависят от скорости диффузии макрорадикалов, т. е. уменьшает скорость обрыва цепи и тем самым способствует возникновению гель-эффекта на более ранних стадиях сополимеризации. Чем раньше и сильнее проявляется действие гель-эффекта, тем скорее возрастание вязкости среды начинает препятствовать и реакции роста цепи, вследствие чего, как видно из рис. 1, при больших концентрациях ПА в исходном растворе конечный продукт содержит больше непрореагировавшего мономера.

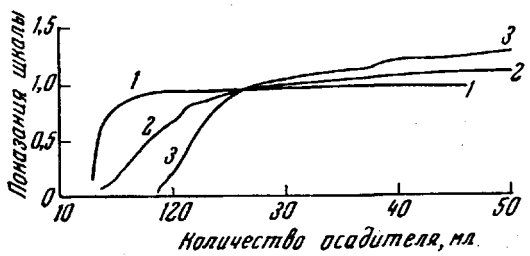


Рис. 2. Кривые турбидиметрического титрования:

1 — гомополистирол, *2* — экстрагированный четыреххлористым углеродом сополимер III-1 (см. табл. 1), *3* — полиарилат

Как видно из табл. 1, при сополимеризации ПА со стиролом тенденция к образованию сополимера пространственной структуры очень мала. Небольшие количества сшитого сополимера образуются при больших концентрациях ПА в стирольном растворе, вследствие нарастания концентрации аллильных групп в системе, которое определяет увеличение вероятности обрыва стирольной цепи взаимодействием растущих стирольных радикалов с аллильными группами.

Таблица 1

Экстракционный анализ продукта сополимеризации

Весовое соотношение ПА : стирол в исходной смеси	Образец, №	Продолжительность реакции, мин.	Непрореагировавший стирол, вес. %	Часть, нерастворимая в CCl_4, вес.% от стирола	Часть, нерастворимая в CCl_4, вес.% от полиарилата	Часть, нерастворимая в хлороформе, вес.% от всей массы
1 : 2 (ПА 30,7%, стирол 69,3%)	I-1	30	84,0	7,0	120	0
	I-2	60	70,0	23,0	116	0
	I-5	121	31,0	46,0	152	0
	I-6	180	6,4	63,0	169	0
	I-7	240	6,8	82,0	126	0
	I-8	300	6,7	80,5	142	0
	I-9	360	4,4	72,0	153	0
1 : 1,5 (ПА 40,6%, стирол 59,4%)	II-1	30	85,0	16,5	98	0
	II-7	60	53,5	24,0	133	0
	II-2	90	22,0	31,0	168	0
	II-3	150	14,5	37,0	171	0
	II-4	215	12,3	50,0	156	0
	II-5	270	12,6	50,0	155	0
	II-6	360	10,4	61,0	142	0
1 : 1 (ПА 48,4%, стирол 51,6%)	III-1	30	67,5	11,3	122	0
	III-7	50	32,5	21,5	149	0
	III-2	90	18,0	35,5	150	0
	III-3	150	11,5	45,0	146	0
	III-4	210	15,0	47,0	140	< 0,1
	III-5	270	14,0	47,5	141	3,5
	III-6	330	9,5	44,0	150	5,0
1,3 : 1 (ПА 57%, стирол 43%)	IV-1	20	85,0	5,5	107	0
	IV-2	30	50,0	10,0	130	0
	IV-3	40	29,0	15,0	142	0
	IV-4	100	17,5	33,0	137	< 0,1
	IV-5	220	13,0	41,5	134	12,3
	IV-6	360	13,0	26,0	146	31,0

Из данных, полученных экстрагированием продуктов сополимеризации четыреххлористым углеродом, вытекает, что растворимость этих продуктов отличается от растворимости исходных веществ и от растворимости смесей ПА с гомополистиролом. Это указывает на то, что при сополимеризации ПА со стиролом образуются в основном разветвленные сополимеры типа привитых. Результаты турбидиметрического титрования (рис. 2) подтверждают это, так как кривая для продукта реакции (освобожденного от гомополистирола) явно отличается от кривых для исходного ПА и гомополистирола.

Элементарный анализ освобожденных от гомополистирола образцов (табл. 2) указывает на наличие связанного в сополимере стирола. Учитывая остаточную ненасыщенность (которая была нами определена при помощи ИК-спектроскопии), можно утверждать, что к каждой прореагировавшей аллильной группе присоединились в среднем 4—5 молекул стирола. Тенденция к образованию привитых сополимеров аллилсодержащих полиарилатов со стиролом была нами обнаружена и в случае ПА, у которого Y : X = 4.

Таблица 2

Состав нерастворимой в CCl_4 части*

Образец, №	Содержание в продукте водорода, %	Стирол в сополимере, вес.%	Остаточная ненасыщенность, %	Моли стирола/1 моль прореагировавших аллильных групп
Полиарилат	4,85	—	—	—
Полистирол	7,69	—	—	—
I-7	5,24	27	61	4,40
II-5	5,72	31	52	4,40
III-5	5,65	28	64	5,00
IV-5	5,58	25	69	5,20

* По данным элементарного микроанализа и ИК-спектроскопии.

По нашему мнению, эта тенденция объясняется тем, что аллильные радикалы реагируют намного легче со стиролом, чем с аллильными группами, а стирольные радикалы реагируют очень трудно с аллильными группами.

Выводы

1. При сополимеризации аллилсодержащих полиарилатов со стиролом гель-эффект заметно влияет на общую скорость реакции. Гель-эффект усиливается при увеличении соотношения полиарилат : стирол.

2. В результате сополимеризации аллилсодержащих полиарилатов со стиролом образуются в основном разветвленные сополимеры типа привитых.

3. Нерастворимые пространственные сополимеры образуются с небольшими выходами и только при больших соотношениях полиарилат : стирол.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
7 XII 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Успехи химии, 30, 421, 1961.
2. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Высокомолек. соед., 4, 339, 1962.
3. В. В. Коршак, Н. С. Акутин, С. В. Виноградова и др., Пласт. массы, 1962, № 1, 9.
4. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Н. А. Искендеров, Высокомолек. соед., 4, 345, 1962.

5. С. В. Виноградова, В. В. Коршак и др., Авт. свид. 134857, 1961.
6. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, П. М. Валецкий, М. Г. Деборин, Лакокрасочные материалы и их применение, 1, 3, 1963.
7. П. М. Валецкий, Диссертация, 1964.
8. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, М. Г. Корчёвей, Л. И. Комарова, Высокомолек. соед., 7, 457, 1965.
9. А. В. Токарев, Диссертация, 1959.
10. M. Gordon, I. McMillan, Makromolek. Chem., 23, 188, 1957.
11. B. Hayes, J. Read, O. Vayghan, Chem. Ind., 1957, 1162.
12. W. Funke, K. Hamann, Angew. Chem., 70, 53, 1958.
13. С. С. Спасский, А. И. Тарасов, А. В. Токарев, Ж. физ. химии, 33, 249, 1959.
14. W. Funke, S. Knoedler, R. Feinamer, Makromolek. Chem., 49, 52, 1961.

COPOLYMERIZATION OF ALLYL SIDE CHAIN CONTAINING POLYARYLATES WITH STYRENE

S. V. Vinogradova, V. V Korshak, M. G. Korchevei

Summary

The copolymerization kinetics of allyl side chain containing polyarylates with styrene have been investigated. The composition on the copolymerization products has been determined. It has been found that such systems have a tendency to form branched copolymers.