

УДК 678.01:54+678.674

**ТЕРМИЧЕСКОЕ СТРУКТУРИРОВАНИЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ
ПОЛИАРИЛАТОВ, СОДЕРЖАЩИХ БОКОВЫЕ АЛЛИЛЬНЫЕ
ГРУППЫ***

***В. В. Коршак, С. В. Виноградова, М. Г. Корчевей,
Л. И. Комарова***

В 1963 г. появилось сообщение о синтезе и свойствах ненасыщенных полиарилатов, содержащих боковые аллильные группы [1]. Синтез такого типа полиарилатов осуществляют межфазной или равновесной поликонденсацией хлорангидридов ароматических дикарбоновых кислот с диаллилдианом. Так же синтезируют и смешанные аллилненасыщенные полиарилаты, вводя в поликонденсацию наряду с диаллилдианом и другие фенолы. В указанной выше работе описаны и полиарилаты, содержащие концевые аллильные группы, синтезированные межфазной поликонденсацией хлорангидридов ароматических дикарбоновых кислот со смесью натриевых солей диана и 2-аллилфенола. В поликонденсации 2-аллилфенол является монофункциональным реагентом, благодаря чему он не только вводит концевые аллильные группы в молекулы полиарилатов, но и играет роль регулятора длины цепи.

Ценность аллилсодержащих полиарилатов состоит в том, что, сохранив свойства, характерные для полиарилатов вообще, они могут переходить в полимеры трехмерной структуры при взаимодействии аллильных групп соседних макромолекул (гомоотверждение) или при сополимеризации этих групп с мономерами.

Совершенно очевидно, что с практической точки зрения сополимеризационное отверждение полиарилатов представляет значительно больший интерес, чем их гомополимеризация. Однако с научной точки зрения и ввиду подбора лучших условий для сополимеризации аллилсодержащих полиарилатов с мономерами необходимо изучить закономерности их гомополимеризации.

В литературе не имеется данных о термическом структурировании ненасыщенных аллилсодержащих полиарилатов, за исключением одной работы [2], в которой описано несколько опытов, носящих лишь качественный характер.

В настоящей работе изучена кинетика термического отверждения смешанного аллилсодержащего полиарилата 1, осуществлено термическое отверждение полиарилатов 1, 2 и 3 и исследованы термомеханические свойства исходных и отверженных образцов. Состав и свойства перечисленных выше исходных полиарилатов приведены в табл. 1.

* 69-е сообщение из серии «О гетеропептических полизифирах».

Обсуждение результатов

Как видно из табл. 1, полиарилаты, выбранные нами для исследования, являются довольно низкомолекулярными и заметно отличаются друг от друга по своей ненасыщенности.

Таблица 1

Состав и свойства полиарилатов

Поли- арилат, №	Молярный состав исходной смеси при синтезе					Т. размягч. (определенна в капилляре), °C	$\eta_{\text{пр}, \text{дл/г}}$ (в трикрезоле)	Ненасы- щенность полимера*
	хлорангидрид терефталевой кислоты	фенолфта- леин	диан	диаллил- диана	2-аллил- фенол			
1	1,09	0,5	—	0,5	0,2	174—184	0,12	0,84/1
2	1,09	0,8	—	0,2	0,2	155—165	0,17	1/4
3	1,09	0,5	0,5	—	0,2	280—290	0,37	—

* Определена ИК-спектроскопией (число молей диаллилдиана / число молей [фенолфталеина]).

Высокие температуры размягчения данных полимеров исключают применение перекисных инициаторов при блочном отверждении, вследствие чего нами было изучено их термическое структурирование. Опыты, проведенные при 183 и 204° в отсутствие воздуха в течение 5 час. не привели к образованию трехмерного полимера. Изменение приведенной вязкости полимера в процессе нагревания указывает, что аллильные группы полиарилата вступают в реакцию, но с малой скоростью. Это объясняется относительно малой реакционной способностью аллильных групп. Кислород воздуха, как показывают опыты, проведенные в присутствии воздуха при 204°, инициирует процесс структурирования.

Изменение приведенной вязкости полимера в трикрезоле при нагревании при 183° в отсутствие воздуха выражается следующими цифрами:

Продолжительность нагревания, часы	0	1	2	3	4	5
$\eta_{\text{пр}, \text{дл/г}}$	0,12	0,13	0,14	0,15	0,15	0,16

Ниже приведены цифровые данные по отверждению полиарилата при 204°:

Продолжительность реакции, часы	1	2	3	4	5
Содержание нерастворимой части, %:					
в отсутствие воздуха	0	0	0	0	0
в присутствии воздуха	6,06	14,15	23,48	31,24	—

При температурах выше 230°, даже в отсутствие воздуха, скорость структурирования становится заметной, приводя к значительному выходу трехмерного полимера при нагревании в течение 3—5 час.

Из рис. 1 видно, что кинетические кривые изменения выхода нерастворимого полимера и изменения количества прореагировавших двойных связей полиарилата в зависимости от продолжительности нагревания пересекаются. Это указывает на то, что в начале реакции двойные связи расходуются на образование β-полимера, а после достижения определенного его выхода образуется γ-полимер, выход которого растет быстрее дальнейшего расхода двойных связей. Этот факт находится в согласии с данными по изменению вязкости, приведенными выше.

Судя по кривым 1', 2' и 3' рис. 1, процесс полимеризации протекает с начальным индукционным периодом порядка 30—60 мин. Приблизительно до 50%-ного превращения двойных связей кривые 1', 2', 3' являются

практически прямыми, вследствие чего в этой области превращений их можно математически изобразить уравнениями типа: $C = A + kt$, где C — количество прореагировавших двойных связей, %, τ — продолжительность реакции, A — константа, выражающая индукционный период, k — константа, определяющая наклон прямой. Несомненно, процесс термического отверждения ненасыщенных аллилсодержащих полиарилатов является сложным. В нем участвуют реакции термического инициирования (раскрытие двойных связей аллильных групп с образованием радикалов), присоединения соседних радикалов и присоединения радикалов к соседним нераскрытым аллильным группам. Кроме этих основных элементарных реакций, с большой вероятностью протекают реакции циклизации, изомеризации аллильных групп, а также происходит, наверное, окклюдирование некоторых свободных радикалов. Процесс усложняется и тем, что подвижность аллильных групп и макромолекул в целом в этой очень вязкой среде незначительна.

Учитывая изложенное выше, нельзя сказать, что уравнения типа $C = A + kt$, характерные для реакций нулевого порядка, соответствуют механизму и истинной кинетике термической гомополимеризации аллилсодержащих полиарилатов. Однако такие уравнения удовлетворительно совпадают с практическим ходом реакции до указанных выше глубин превращения. Пользуясь кривыми $1'$, $2'$ и $3'$ (пересчитанными в молях аллильных групп на литр) и уравнением $dc/dt = k$, мы определили константы при трех температурах: $k_{237^\circ} = 7,7 \cdot 10^{-2}$, $k_{250^\circ} = 1,7 \cdot 10^{-1}$, $k_{267^\circ} = 4,0 \cdot 10^{-1}$ моль/л·час.

Средняя величина энергии активации, вычисленная из уравнения Аррениуса, в данном интервале температур и глубин превращения составляет 30 ± 2 ккал/моль аллильных групп.

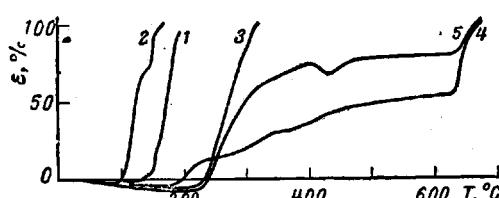


Рис. 2. Термомеханические кривые полиарилатов:

1 — полиарилат 1; 2 — полиарилат 2; 3, 4, 5 — полиарилаты 3, 1 и 2 соответственно, отверженные в течение 7 час. при 267° в отсутствие воздуха

стия молекул и их участков, за исключением являющихся соседними. 2. Некоторые стадии реакции, например образование свободных радикалов, при данных температурах и при данных стерических и вязкостных условиях происходят в самих аллильных группах, вне зависимости от концентрации этих групп и от их взаимодействий с какими-либо группами. 3. Процессы, происходящие независимо от концентрации, являются наиболее медленными и определяют кинетику целой цепи. Присоединение радикалов к соседним радикалам или к соседним аллильным группам происходит с большей скоростью, но при глубинах превращения $\sim 50\%$ нехватка соседних активных групп начинает скан-

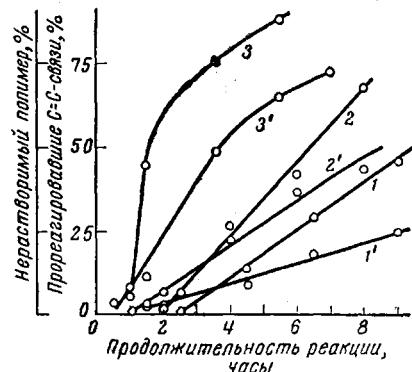


Рис. 1. Кинетические кривые гомополимеризации полиарилата 1 в отсутствие воздуха:

1, 2, 3 — выход нерастворимого полимера (%) при 237 , 250 и 267° ; $1'$, $2'$, $3'$ — количество прореагировавших двойных связей (%) при 237 , 250 и 267°

Такой общий кинетический ход реакции термической полимеризации аллилсодержащих полиарилатов объясняется, по нашему мнению, следующим. 1. Реакция происходит в очень вязкой среде, в которой подвижность макромолекул и даже их отдельных участков весьма мала. Это значительно ограничивает возможность взаимодействия молекул и их участков, за исключением являющихся соседними. 2. Некоторые стадии реакции, например образование свободных радикалов, при данных температурах и при данных стерических и вязкостных условиях происходят в самих аллильных группах, вне зависимости от концентрации этих групп и от их взаимодействий с какими-либо группами. 3. Процессы, происходящие независимо от концентрации, являются наиболее медленными и определяют кинетику целой цепи. Присоединение радикалов к соседним радикалам или к соседним аллильным группам происходит с большей скоростью, но при глубинах превращения $\sim 50\%$ нехватка соседних активных групп начинает скан-

зываться на общем кинетическом ходе реакции, отклоняя ее от закономерностей нулевого порядка.

Термомеханические кривые полимеров 1, 2 и 3, отверженных в одинаковых условиях, при которых практически достигается максимальная спицка (7 час. при 267° в отсутствие воздуха), а также сравнение термомеханических кривых структурированных и исходных полимеров (рис. 2) указывают, что теплостойкость спицких полиарилатов значительно превосходит теплостойкость соответствующих линейных полиарилатов. Полиарилаты 1 и 2 (кривые 1 и 2) переходят в пластическое состояние при температурах ~100 и ~150° соответственно; у соответствующих отверженных полимеров (кривые 4 и 5) нет текучести, а обнаруживается широкая область эластических деформаций, кончающаяся разложением полимеров при температурах выше 500°. Температурный интервал эластических деформаций в данном случае существенно не зависит от частоты спицки, но величина деформации значительно меньше у более спицких полимеров (кривые 4 и 5) *. В случае полиарилата, обладающего весьма малой концентрацией аллильных групп (полиарилат 3, содержащий только концевые аллильные группы), после полимеризации сохраняется текучесть, т. е. процесс отверждения останавливается практически на стадии β-полимера (кривая 3).

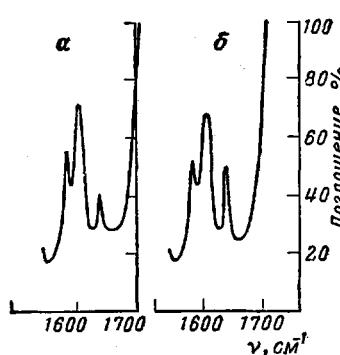


Рис. 3. ИК-спектры поглощения:

a — полиарилат, отверженный в течение 3,6 час. при 267° в отсутствие воздуха; *b* — исходный полиарилат 1

азота. *o*-Аллилфенол добавляли к реакционной смеси растворяли в хлороформе, полимер осаждали метанолом, отфильтровывали, экстрагировали метанолом, затем серным эфиром и сушили при 60–70° и ~20 мм.

Экспериментальная часть

Полимеры 1, 2 и 3 были синтезированы равновесной поликонденсацией хлорангидрида терефталевой кислоты с соответствующими дифенолами (см. табл. 1) в растворе в соловоле при 100–220° в токе

к реакционной массе к концу реакции. По окончании

реакции растворяли в хлороформе, полимер осаждали метанолом, отфильтровывали, экстрагировали метанолом, затем серным эфиром и сушили при 60–70° и ~20 мм.

Таблица 2

Расчет иенасыщенности по данным ИК-спектроскопии

	Исходный полиарилат	Полиарилат, структурированный при 267° в течение 3,6 час.
$\lg \frac{I_0[\text{C}=\text{C}]^*}{I_{\text{C}=\text{C}}}$ / $\lg \frac{I_0[\text{C}_6\text{H}_4]}{I_{\text{C}_6\text{H}_4}}$	0,410	0,169
Соотношение групп $\text{C}=\text{C}/\text{C}_6\text{H}_4$ (по градуировочной кривой)	0,246	0,126
Прореагировавшие $\text{C}=\text{C}$ -группы, %	0	48,8

* I_0 — интенсивность светового пучка, падающего на образец, I — интенсивность светового пучка, прошедшего через образец.

Отвержение проводили в запаянных ампулах. Количество нерастворимой части определяли экстрагированием образцов хлороформом.

* У отверженного полиарилата, которому соответствует термомеханическая кривая 5 (рис. 2), частота поперечных связей в 5,2 раза меньше, чем у отверженного полиарилата 1.

Содержание двойных связей было определено ИК-спектроскопией. Для этого при помощи искусственно составленных смесей двух гомополимеров (полиацетата терефталевой кислоты с фенолфталеином и полиацетата терефталевой кислоты с диаллилдианом) была построена градуированная кривая соотношений оптических плотностей полос поглощения аллильных групп (1640 см^{-1}) и бензольных колец (1600 см^{-1}) в зависимости от фактических соотношений этих групп в смесях. Затем были сняты ИК-спектры поглощения смешанных полиацетатов 1 и 2 и по градуированной кривой были определены ненасыщенности этих полимеров. Из ИК-спектров структурированных полимеров были рассчитаны соотношения оптических плотностей указанных выше полос и пересчитаны по градуированной кривой. Для снятия спектров образцы были растерты в тетрахлорэтане. Спектры получены на спектрометре ИКС-б призмой из NaCl .

В качестве примера расчета ненасыщенности по данным ИК-спектроскопии приводятся рис. 3 и табл. 2.

Авторы выражают благодарность сотруднику лаборатории высокомолекулярных соединений ИНЭОС АН СССР Б. В. Локшину за консультацию при расшифровке ИК-спектров полимеров.

Выходы

1. Ненасыщенные аллилсодержащие полиацетаты полимеризуются с удовлетворительной скоростью при температурах выше 230° в отсутствие воздуха.

2. Кислород воздуха инициирует процесс полимеризации аллилсодержащих полиацетатов.

3. До степеней превращения двойных связей порядка $\sim 50\%$ структурирование аллилсодержащих полиацетатов в отсутствие воздуха протекает как реакция нулевого порядка.

4. В интервале температур $237-267^\circ$ и до глубин превращения $\sim 50\%$ энергия активации реакции составляет $30 \pm 2 \text{ ккал/моль}$ аллильных групп.

5. Структурирование значительно повышает теплостойкость изученных полиацетатов. У спицовых полиацетатов 1 и 2 обнаруживается широкая область эластических деформаций. Деформации уменьшаются с ростом числа поперечных связей.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
14 V 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, П. М. Валецкий, М. Г. Деборин,
Лакокрасочные материалы и их применение, 1963, № 1, 3.
2. П. М. Валецкий, Диссертация, 1964 г.

THERMAL CROSSLINKING OF UNSATURATED POLYARYLATES CONTAINING ALLYLIC SIDE GROUPS

*V. V. Korshak, S. V. Vinogradova, M. G. Korchëvei,
L. I. Komarova*

Summary

The kinetics of the thermal crosslinking of unsaturated allyl-containing polyarylates synthesized from terephthalyl chloride, phenolphthalein, diallyldian and 2-allylphenol have been investigated.