

УДК 66.095.26+678.674

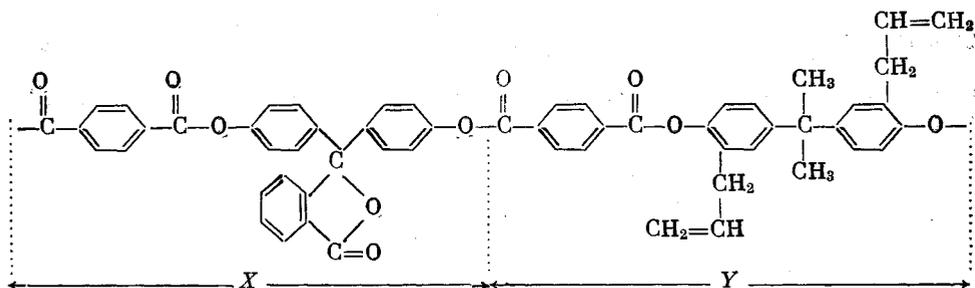
**СОПОЛИМЕРЫ НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИАРИЛАТОВ,
СОДЕРЖАЩИХ БОКОВЫЕ АЛЛИЛЬНЫЕ ГРУППЫ,
С ВИНИЛЬНЫМИ И АЛЛИЛЬНЫМИ МОНОМЕРАМИ ****В. В. Коршак, С. В. Виноградова, М. Г. Корчёвой,
В. И. Кульчицкий*

За последние годы был опубликован ряд работ, посвященных полиарилатам. Некоторые из них касаются полиарилатов, содержащих в молекуле двойные связи, способные принимать участие в реакциях полимеризации, сополимеризации и в полимераналогичных превращениях [1—6].

В литературе описаны следующие типы ненасыщенных полиарилатов: с концевыми метакриловыми группами [2], с концевыми аллильными группами [1], с фумаровыми звеньями в цепи [2, 6] и с боковыми аллильными группами [4]. Наличие в полиарилатах ненасыщенных групп лишь по концам полимерной цепи не приводит к созданию достаточно прочной сетчатой структуры при переходе такого полимера в трехмерное состояние [4]. Фумаровые же звенья в основной полиарилатной цепи значительно понижают тепло- и термостойкость полимеров. Можно полагать, что эти недостатки будут устранены у полиарилатов, содержащих боковые аллильные группы. Благодаря возможности варьирования в широких пределах концентрации боковых аллильных групп, при структурировании соответствующих полиарилатов можно получать желаемую частоту сшивки.

Исходя из этого, нам представлялось интересным осуществить сополимеризацию аллилзамещенных полиарилатов такого типа с различными мономерами и исследовать свойства полученных продуктов. Нами было изучено, с точки зрения растворимости, несколько типов аллилсодержащих полиарилатов. Результаты, приведенные в табл. 1, показывают, что наиболее подходящими для исследования являются полиарилаты на основе хлорангидрида терефталевой кислоты (ХТК), фенолфталеина (ФФ), диааллилдана (ДАД) и 2-аллилфенола (АФ), так как они отличаются хорошей растворимостью в мономерах и широкой регулируемостью ненасыщенности. Для исследования сополимеризации нами были выбраны полиарилаты 5, 6 и 7 (табл. 1), структуру которых условно можно изобразить формулой:

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



Методом ИК-спектроскопии и элементарного анализа установлено, что молярное соотношение структурных звеньев (X/Y) у полиарилатов 5 и 6 составляло соответственно 1,19 и 4.

Таблица 1

Растворимость аллилсодержащих полиарилатов

Полиарилат, №	Молярные соотношения исходных веществ					Метод синтеза *	Т. размягч. (определена в капилляре), °С	$\eta_{\text{пр}}$ (в трикрезоле), $\frac{\text{дл}}{\text{г}}$	Растворимость, г полимера/1000 мл растворителя				
	ХТК	Д	ФФ	ДАД	АФ				стирол (при 80°)	метилметакрилат (при 80°)	метакрилат-2-аллилфенола (при комнатной температуре)	диаллилфталат (при 80°)	диметакрилат этиленгликоля (при комнатной температуре)
1	1,00	0,80	—	—	0,80	М	310—320	0,15	0	0	70	—	—
2	1,00	0,40	0,346	—	0,80	М	160—170	0,14	Н**	0	400	—	—
3	1,09	0,50	—	0,50	0,20	Р	280—290	0,37	Н	Н	500	500	400
4	1,09	—	—	1,00	0,20	Р	310—320	0,43	200	Н	600	—	—
5	1,09	—	0,50	0,50	0,20	Р	174—184	0,12	2000	2000	1100	1500	1500
6	1,09	—	0,20	0,80	0,20	Р	155—165	0,17	1500	850	1000	1500	1000
7	1,04	—	0,50	0,50	0,20	Р	240—260	0,57	1000	500	1000	1000	500
8	1,04	—	0,20	0,80	0,20	Р	300—320	0,80	1000	400	800	500	400

* М — межфазная поликонденсация, Р — поликонденсация при повышенной температуре в растворе. ** Н — набухает.

Сополимеризация указанных выше полиарилатов была проведена с различными аллильными и винильными мономерами.

Обсуждение результатов

Образцы синтезированных сополимеров были подвергнуты испытанию на потерю веса при 300° в течение 1 и 6 час. в атмосфере воздуха; результаты приведены в табл. 2.

Как показывают данные табл. 2, в случае алифатических мономеров и диаллилортофталата потери веса сополимеров увеличиваются с уменьшением соотношения полиарилат : мономер. В случае остальных мономеров заметной зависимости потери веса от концентрации мономера в сополимере в изученных пределах не обнаруживается. За исключением сополимеров на основе диаллилизофталата и диаллилтерефталата, потери веса были больше у сополимеров полиарилата 6, чем у сополимеров полиарилатов 5 и 7. Это объясняется тем, что полиарилат 6 в четыре раза менее ненасыщенный, чем остальные два полимера, т. е. сополимеры на его основе обладают менее сшитой структурой.

В табл. 3 приведены данные о потере веса полиарилата 6 и гомополимеров разных мономеров при 300° в присутствии воздуха.

Из табл. 3 видно, что термостойкость полиарилата 6 значительно превышает термостойкость указанных гомополимеров.

Из сравнения данных, приведенных в табл. 2 и 3, вытекает, что сополимеризация с мономерами понижает термостойкость полиарилатов. Од-

Таблица 2

Потери веса сополимеров при 300° в присутствии воздуха, %

Мономер	Весовое соотношение полиарилат : мономер	Инициатор, вес. % от всей смеси *	Полиарилат					
			5		6		7	
			продолжительность выдержки, часы					
1	6	1	6	1	6			
Диаллилфталат	2:1	пб 2% + птб 0,2%	14	28	23	29	—	—
	1:1		17	35	33	44	21	34
	1:2		26	39	34	45	26	42
Диаллилизифталат	2:1	пб 2% + птб 0,2%	7	12	3	11	—	—
	1:1		10	14	5	14	—	—
	1:2		15	22	7	23	—	—
Диаллилтерефталат	1:1	пб 2% + птб 0,2%	18	25	5	11	—	—
	1:2		—	—	6	12	—	—
	2:1		7	14	6	15	—	—
Стирол	1:1	пб 1%	4	6	7	13	2,5	3
	1:2		7	13	10	17	1,5	3
	2:1		13	19	—	—	—	—
Метилметакрилат	1:1	пб 1%	14	22	—	—	14	29
	1:2		22	28	—	—	5	13
	2:1		8	12	16	22	8	13
Аллилметакрилат	1:1	пб 2%	13	15	28	38	8	16
	1,5:1		9	16	21	34	—	—
	1:1		10	16	23	37	—	—
Диметакрилат-бис-этиленгликольфталат	1,5:1	пб 2%	15	19	31	38	—	—
	1:1		10	15	25	31	—	—
	2:1		—	—	12	16	—	—
Метакрилат-2-аллилфенола	1:1	пб 1% + птб 0,1%	8	10	9	13	—	—
	2:1		2	2	—	—	—	—
	1:1		2	5	17	27	5	10
Диметакрилатэтиленгликоля	1:2	пб 1%	8	13	26	33	5	10

* пб — перекись бензоила, птб — перекись третичного бутила.

нако в некоторых случаях (диаллилтерефталат, стирол, метакрилат 2-аллилфенола и диметакрилат этиленгликоля) это происходит в незначительной степени. В итоге, путем сополимеризации с мономерами аллилсодержащие полиарилаты могут переходить в полимеры пространственной структуры без значительного уменьшения их термостойкости. Что касается гомополимеров указанных выше мономеров, то сополимеризация с аллиленасыщенными полиарилатами приводит к значительному улучшению их термостойкости.

Сополимеры аллилсодержащих полиарилатов с винильными и аллильными мономерами были подвергнуты экстрагированию хлороформом для определения растворимой части; результаты приведены в табл. 4.

В случае сополимеров ненасыщенных полиарилатов с бифункциональными мономерами (стирол, метилметакрилат и др.), экстрагированием можно получить трехмерные сополимеры в чистом виде. В случае тетрафункциональных мономеров этого достичь нельзя, так как образующиеся наряду с сополимерами гомополимеры являются тоже спшитыми и нерастворимыми. Однако и в этом случае определение растворимой части сополимеров может дать ценные сведения о степени завершенности сополимеризации и о стойкости полученных продуктов к действию органических растворителей.

Учитывая данные, приведенные в табл. 4, и тот факт, что сополимеризация была проведена в условиях, обеспечивающих максимальную степень завершенности реакции, можно констатировать следующее: а) сти-

Таблица 3

Потери веса полиарилата 6 и некоторых гомополимеров при 300°

Гомополимер	Потери веса при 300°, %			Гомополимер	Потери веса при 300°, %		
	1 час	3 часа	6 час.		1 час	3 часа	6 час.
Полиарилата 6	2	3	3	Диметакрилат-бис-этиленгликольфталата	33	39	43
Метакрилата 2-аллилфенола	20	22	22	Стирола	22	37	48
Диаллилтерефталата	13	17	21	Диаллилортофталата	35	45	50
Диаллилизофталата	18	19	22	Диметакрилата этиленгликоля	39	54	59
Аллилметакрилата	24	29	32	Метилметакрилата	86	100	100
Диметакрилат-бис-диэтиленгликольфталата	28	36	38				

Таблица 4

Растворимость сополимеров различного строения в хлороформе

Мономер	Весовое соотношение полиарилат : мономер	Инициатор, вес. % от всей смеси	Растворимая часть, %			
			полиарилат			
			5	6	7	8
Диаллилфталат	2 : 1	пб 2% + птб 0,2%	26	1	—	—
	1 : 1		10	2	10	—
	1 : 2		1	1	9	—
Диаллилизофталат	2 : 1	пб 2% + птб 0,2%	49	—	—	—
	1 : 1		45	10	33	—
	1 : 2		38	—	36	10
Диаллилтерефталат	1 : 1	пб 2% + птб 0,2%	42	40	28	13
	1 : 2		38	37	31	22
Стирол	2 : 1	пб 1%	52	100	—	—
	1 : 1		59	47	21	37
	1 : 2		94	100	30	30
Метилметакрилат	2 : 1	пб 1%	16	—	—	—
	1 : 1		11	—	1	1
	1 : 2		5	—	1	1
Аллилметакрилат	1,5 : 1	пб 2%	20	9	1	1
	1 : 1		1	1	1	1
Диметакрилат-бис-диэтиленгликольфталат	1,5 : 1	пб 2%	38	31	—	—
	1 : 1		33	28	—	—
Диметакрилат-бис-этиленгликольфталат	1,5 : 1	пб 2%	26	19	—	—
	1 : 1		30	28	1	1
Метакрилат 2-аллилфенола	1,5 : 1	пб 1% + птб 0,1%	27	22	13	15
	1 : 1		25	23	11	12
Диметакрилат этиленгликоля	2 : 1	пб 1%	26	—	—	—
	1 : 1		1	1	1	3
	1 : 2		16	3	1	2

рол является самым плохим сшивающим агентом для аллилсодержащих полиарилатов из всех изученных нами мономеров. Как было изложено в предыдущей публикации [7], это объясняется малой склонностью стирольных радикалов реагировать с аллильными группами полиарилата; б) хорошими сшивающими агентами для данных полиарилатов являются метилметакрилат, аллилметакрилат, диметакрилат этиленгликоля и, в меньше степени, диаллилфталаты.

Таблица 5

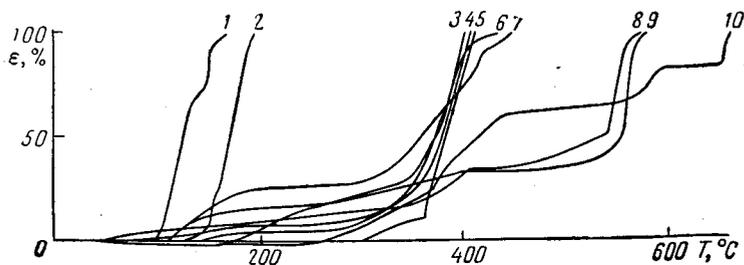
Некоторые механические и химические свойства сополимеров

Полиарилат (П), №	Мономер (М)	Весовое соотношение П : М	Уд. вес, г/см ³	Предел прочности при статическом изгибе, кг/см ²			Поведение об- разца при 24- часовой вы- держке в	
				без термо- обработки	после 6 час. обработки при 250°	после 6 час. обработки при 300°	хлороформе*	98%-ной сер- ной кислоте (потеря веса, %)
6	Диаллилфталат	1 : 1	1,25	870	900	0	5	39
6	Диаллилзофталат	1 : 1	1,24	870	100	0	4	51
6	Диаллилзофталат	1 : 2	1,25	840	100	0	2	46
6	Диаллилтерефталат	1 : 1	1,22	700	150	100	2	28
5	Диаллилфталат	1 : 1	1,31	1190	1000	0	4	41
5	Метакрилат 2-аллилфенола	1 : 1	1,25	400	360	320	3	16
7	Метакрилат 2-аллилфенола	1 : 2	1,22	510	600	350	3	17
5	Диметакрилат этиленгликоля	1 : 1	1,24	300	290	210	5	7
6	Стирол	1 : 1,5	1,09	150	150	70	1	52
7	Стирол	1 : 2	1,08	120	80	80	2	22

* 1 — растворяется; 2 — разрушается; 3 — набухает; 4 — не набухает, но теряет до 15% веса; 5 — остается неизменным.

При сополимеризации полиарилатов, содержащих боковые аллильные группы, с диаллилфталатами (особенно с изо- и терефталатами) наблюдается сильное ингибирующее влияние кислорода воздуха.

Для некоторых сополимеров были изучены химические, механические и термомеханические свойства. Полученные результаты приведены в табл. 5 и на рисунке.



Термомеханические кривые сополимеров ненасыщенных аллилсодержащих полиарилатов с аллильными и метакриловыми мономерами:

1 — полиарилат 6; 2 — полиарилат 5; 3 — сополимер полиарилата 6 с аллилметакрилатом (весовое соотношение 1,5 : 1); 4 — сополимер полиарилата 5 с диаллилфталатом (1 : 2); 5 — то же (1 : 1); 6 — сополимер полиарилата 6 с диаллилфталатом (1 : 2); 7 — сополимер полиарилата 5 с метилметакрилатом (1 : 1); 8 — сополимер полиарилата 5 с диметакрилатом этиленгликоля (1 : 1); 9 — сополимер полиарилата 5 с метакрилатом 2-аллилфенола (1 : 1); 10 — сополимер полиарилата 5 с диаллилзофталатом (1 : 1)

Как видно из табл. 5, сополимеры аллилсодержащих полиарилатов с диаллилфталатами обладают хорошей механической прочностью, но эта прочность резко уменьшается при действии высокой температуры; исключение составляет ортоизомер, сополимеры которого сохраняют прочность при 250°. Сополимерам со стиролом свойственны низкая прочность и химическая стойкость.

Особенно интересными являются сополимеры с диметакрилатом этиленгликоля и с метакрилатом 2-аллилфенола, обладающие достаточно высокой прочностью, сохраняющейся после термообработки при 300° в присутствии воздуха. Этим сополимерам свойственна и хорошая химическая стойкость.

Как видно из рисунка, при сополимеризации с мономерами теплостойкость аллилсодержащих полиарилатов значительно улучшается. В случае сополимеров с диметакрилатом этиленгликоля и с метакрилатом 2-аллилфенола высокие теплостойкость и термостабильность сочетаются с другими свойствами, которые отсутствуют у линейных полиарилатов: нерастворимостью и стойкостью к действию концентрированной серной кислоты.

Экспериментальная часть

Ненасыщенные полиарилаты были синтезированы по описанному методу [3, 4].

Сополимеризация была проведена в запаянных ампулах в атмосфере очищенного азота (затем у полученных таким образом образцов определяли потери веса при 300°, растворимую часть и термомеханические свойства) и в открытых стеклянных формах толщиной 4 мм (полученные образцы использовали для определения химических и механических свойств).

Системы иницирования указаны в табл. 2 и 3. Температурный режим сополимеризации полиарилатов с винильными мономерами был следующим: 2 часа при 60°, 1 час при 70°, 1 час при 80°, 1 час при 90° (в случае стирола еще 3 часа при 120–160°), а для сополимеризации с аллильными мономерами, включая метакрилат 2-аллилфенола и аллилметакрилат, 3 часа при 40°, 5 час. при 60°, 5 час. при 80°, 2 часа при 100°, 2 часа при 120°, 3 часа при 140°.

Выводы

1. Осуществлен синтез сополимеров аллилсодержащих полиарилатов разного молекулярного веса и с разной концентрацией аллильных групп с винильными и аллильными мономерами различного строения.

2. Показано, что хорошими сшивающими агентами для аллилсодержащих полиарилатов являются метилметакрилат, аллилметакрилат, диметакрилат этиленгликоля и метакрилат 2-аллилфенола. Последние два мономера особенно интересны, так как сополимеры на их основе обладают высокой термостойкостью, хорошей механической прочностью, сохраняющейся после выдержки образцов при 300° в присутствии воздуха, и хорошей стойкостью к действию растворителей и серной кислоты.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
18 II 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, П. М. Валецкий, М. Г. Деборин, Лакокрасочные материалы и их применение, 1963, № 1, 3.
2. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, А. С. Лебедева, Авт. свид. СССР, 134857, 1961.
3. П. М. Валецкий, Диссертация, 1964.
4. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, М. Г. Корчëвей, Л. И. Комарова, Высокомолек. соед., 7, 457, 1965.
5. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, М. Г. Корчëвей, Высокомолек. соед., 7, 1889, 1965.
6. A. Conix, Ind. chim. Belge, 22, 1457, 1957; Industr. and Engng. Chem., 51, 147, 1959.
7. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, М. Г. Корчëвей, Высокомолек. соед., 7, 1884, 1965.

COPOLYMERS OF UNSATURATED POLYARYLATES WITH SIDE ALLYL GROUPS WITH VINYL AND ALLYL MONOMERS

V. V. Korshak, S. V. Vinogradova, M. G. Korchevet,
V. I. Kul'chitskii

Summary

Synthesis of copolymers of allylcontaining polyarylates with different vinyl and allyl monomers was carried out and the properties of the products were studied.