

**СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ *o*-ДИАЛЛИЛФТАЛАТА
С ДИАЛЛИЛАДИПИНАТОМ И ИССЛЕДОВАНИЕ
ИХ ОПТИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ**

Л. К. Яралов, А. С. Маршалкович, С. Л. Сосин

В настоящей работе приведены результаты исследования зависимости оптико-механических свойств сополимеров *o*-диаллилфталата (ДАФ) с диаллиладипинатом (ДАА) от температуры и строения этих сополимеров.

Экспериментальная часть

Синтез диаллиловых эфиров *o*-фталевой и адипиновой кислот осуществляли по методикам [1, 2]. Для гомополимеризации и сополимеризации использовали эфиры со следующими константами: ДАФ — т. кип. 159°/4 *tor*, n_D^{20} 1,5055, d_4^{20} 1,1205; ДАА — т. кип. 142°/5 *tor*, n_D^{20} 1,4510, d_4^{20} 1,0205.

Полимеризацию мономеров проводили в блоке по радикальному механизму в присутствии 2,5% перекиси бензоила и 1% перекиси трет.бутила. Необходимость использования смеси двух перекисей объяснена нами в [3].

С целью предотвращения растрескивания готового изделия при полимеризации в массе предварительно синтезировали соответствующий форполимер, который полимеризовали по оптимальному температурно-временному режиму [4]. Однако таким способом не удавалось получить монолитные образцы гомополидиаллилдипината (ПДАА), так как даже в относительно мягких условиях полимеризации монолитный образец растрескивался из-за значительной усадки материала. Поэтому гомополимеризацию ДАА и последующее охлаждение готового образца проводили в условиях всестороннего сжатия [5]. Полученные по этой методике монолитные образцы ПДАА находятся в равновесном напряженном состоянии и не растрескиваются при максимально возможной степени усадки.

Степень превращения мономеров в полимер, определенная экстракцией в CCl_4 , составляла 96–99%.

Обозначение сополимеров	I	II	III	IV	V
Мольное соотношение звеньев ДАФ с ДАА в сополимерах	1 : 0	3 : 1	1 : 1	1 : 3	0 : 1
Конверсия, %	96,8	97,4	98,9	97,8	96,1

ИК-спектры полимеров, снятые на спектрофотометре UR-20, показали отсутствие полосы поглощения в области 1645 cm^{-1} , характерной для валентных колебаний связей $-\text{C}=\text{C}-$, и дублета полос 910 и 990 cm^{-1} , характерного для внеплоскостных деформационных колебаний $-\text{C}-\text{H}$ -винильной группы.

Оптико-механические свойства образцов полимеров исследовали при одноосном растяжении на установке, описанной в [6]. Для расчета модуля упругости E и коэффициента оптической чувствительности по напряжениям C_σ использовали величины равновесной деформации и оптической разности хода, полученные из кривых механической и оптической ползучести для каждой температуры.

Результаты и их обсуждение

Как видно из рис. 1, *a*, с увеличением содержания ДАА в сополимере E уменьшается, а C_σ увеличивается. Это можно объяснить тем, что температура стеклования исследуемых полимеров с увеличением содержания ДАА начинает смещаться в область более низких температур. Действительно, из термооптических зависимостей (рис. 2) видно, что если гомополидиаллилфталат при 20° находится в стеклообразном состоянии (кривая I), то сополимеры и ПДАА при этой же температуре находятся в переходном состоянии (кривые II—V). Поэтому в сополимерах с увеличением мольной доли ДАА вклад высокоэластической составляющей в общую деформацию возрастает, в результате чего E уменьшается, а C_σ увеличивается.

В высокоэластическом состоянии (рис. 1, *b*) с повышением мольного содержания ДАА в сополимере E увеличивается. Такое, казалось бы, аномальное увеличение E , вероятно, можно объяснить следующим. С уве-

личением содержания ДАА в сополимерах плотность упаковки цепей, с одной стороны, должна повышаться из-за уменьшения концентрации ароматических ядер, которые благодаря своему плоскостному строению увеличивают рыхлость структуры макросетки, а с другой стороны — понижаться вследствие возрастания концентрации алифатических звеньев в межузловый цепи полимера, обладающих достаточной гибкостью. По-видимому, в сополимерах ДАФ с ДАА роль последнего фактора незначительна. Увеличение абсолютной контракции ΔV_k и удельной специфической

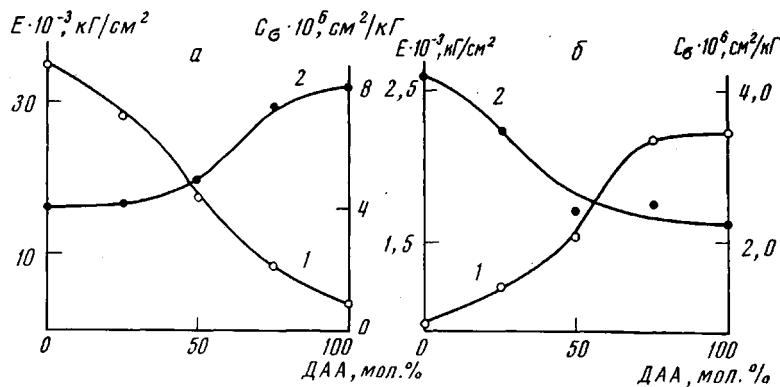


Рис. 1

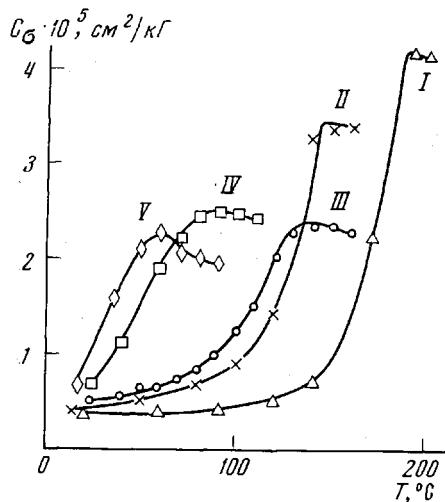


Рис. 1. Зависимость E (1) и C_s (2) от состава сополимеров при 20° (а) и в высокозластическом состоянии (б)

Рис. 2. Температурная зависимость C_s сополимеров I—V

контракции $\Delta V_k/V_n$ (V_n — собственный объем межузлового участка цепи сетки полимера) с повышением содержания ДАА в сополимере (таблица) подтверждает это предположение. Расчет ΔV_k и $\Delta V_k/V_n$ проводили по методике [7].

По формуле, выведенной для гауссовой сетки [8], был проведен расчет молекулярного веса M_c межузлового участка цепи; из таблицы видно, что M_c , рассчитанный по этой формуле, значительно ниже молекулярного веса межузлового участка цепи M'_c , вычисленного исходя из структурных формул «повторяющихся звеньев». Различие в величинах M_c и M'_c можно объяснить тем, что в реальной сетке полимера длина межузлового участка цепи уменьшается из-за образования физических узлов вследствие ван-дер-ваальсового взаимодействия между цепями, а также в результате возникновения дефектов в реальной сетке, наиболее вероятными из которых являются захлестывание и переплетение цепей [8, 9], а также возможное циклообразование [10]. Все это свидетельствует о том, что сильно спищие

**Параметры, характеризующие свойства сетки
исследованных полимеров**

Полимер	ΔV_K , см ³ /моль	$\Delta V_K/V_{\Pi}$	M_c	M_c'
			моль^{-1}	
I	9,90	0,0507	153	218
II	9,97	0,0513	110	213
III	10,26	0,0526	82,6	208
IV	10,42	0,0546	51	203
V	10,95	0,0567	45,6	198

полимерные системы не всегда подчиняются сеточной теории высокоэластичности.

Как известно [11], в высокоэластическом состоянии двойное лучепреломление линейных или слабо спищих полимеров вызывается ориентационными эффектами и определяется равновесной скелетной жесткостью макроцепи и анизотропией поляризуемости мономерного звена. В случае сильно спищих сополимеров ДАФ с ДАА оптическая чувствительность уменьшается с увеличением содержания ДАА (рис. 1, б). Такое уменьшение C_o объясняется понижением концентрации сильноанизотропных групп (бензольных колец) в межузловой цепи полимера, а также значительным уменьшением M_c , благодаря чему существенно понижается подвижность межузловых участков цепей, что уменьшает вклад ориентационных эффектов в суммарную анизотропию поляризуемости.

Московский инженерно-строительный
институт им. В. В. Куйбышева

Поступила в редакцию
6 V 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Кухарский, Я. Линдеマン, Я. Мальчевский, Т. Рабек, Лабораторные работы по химии и технологии полимерных материалов, «Химия», 1965, стр. 80.
2. Д. М. Винокуров, М. Б. Хайкина, Химия и химич. технология, 6, 83, 1963.
3. Л. К. Яралов, А. С. Маршалкович, Э. Г. Латыш, С. Л. Сосин, Химия и химич. технология, 16, 1279, 1973.
4. А. С. Маршалкович, Сб. трудов МИСИ им. В. В. Куйбышева, 1972, № 104, 136.
5. Л. К. Яралов, А. С. Маршалкович, Заводск. лаб., 37, 607, 1971.
6. Г. Л. Хесин, Г. С. Варданян, Л. Г. Мусатов, В. В. Павлов, Заводск. лаб., 34, 1382, 1968.
7. В. С. Клименков, В. А. Каргин, А. И. Китайгородский, Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1952, стр. 231.
8. Л. Трелоар, Физика упругости каучука, Изд-во иностр. лит., 1953.
9. Р. Гогу, Chem. Revs., 35, 51, 1944.
10. Т. Holt, W. Simpson, Proc. Roy. Soc., A238, 154, 1956.
11. В. Н. Цветков, Бестник ЛГУ, серия физики и химии, 1961, № 22, вып. 4, стр. 39.