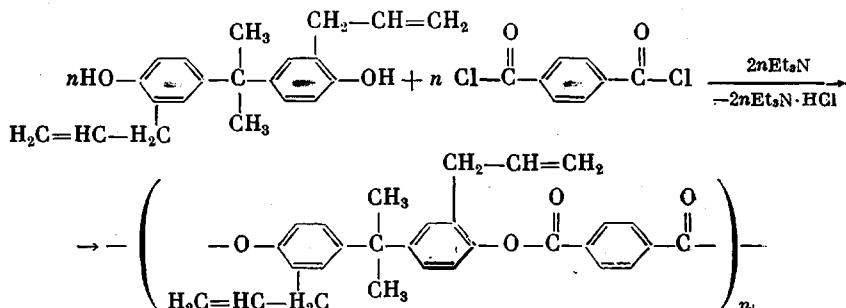


**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ
ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИАРИЛАТА НА ОСНОВЕ
4,4'-ДИОКСИ-3,3'-ДИАЛЛИЛДИФЕНИЛ-2,2-ПРОПАНА**

*Микитаев А. К., Вологиров А. К., Шустов Г. Б.,
Кунижев Б. И., Коршак В. В., Фарнисев В. М.*

В связи с широкими возможностями применения полиарилатов в настоящее время большое внимание уделяют их синтезу и исследованию [1–3]. Несомненный интерес представляют полиарилаты, содержащие в полимерной цепи двойные связи [4, 5]. В этих работах представлены сополиарилаты на основе 4,4'-диокси-3,3'-диаллилдифенил-2,2-пропана (ДАД), диана и дихлорангидридов фталевых кислот, синтезированных методом высокотемпературной и межфазной поликонденсации. Однако полученные сополиарилаты имели низкие ММ, а гомополиарилат на основе ДАД и дихлорангидридов фталевых кислот имел еще более меньшие значения ММ.

В настоящей работе приведены результаты исследования по синтезу высокомолекулярного полиарилата на основе ДАД и дихлорангидрида терефталевой кислоты (ДХАТК) методом акцепторно-катализитической полимеризации в среде органического растворителя в присутствии триэтиламина. Полиарилат (ДАДТ) был получен с выходом 90%, имел $\eta_{sp} = 0,60$ дL/g, $M=42\,000$.



Строение полученного полиарилата (ДАДТ) подтверждено элементным анализом и данными ИК- и ЯМР-¹Н-спектроскопии.

ИК-спектры ДАДТ содержат полосы поглощения при 1640 см^{-1} ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$), 1603 см^{-1} (ароматическое ядро), 1720 см^{-1} ($\text{C}=\text{O}$) и $2963, 1435 \text{ см}^{-1}$ (CH_3-), а отсутствие максимума поглощения в области $3300-3600 \text{ см}^{-1}$ (OH) свидетельствует о полноте реакции ДАД с ДХАТК. Спектр ЯМР-¹Н также согласуется со строением ДАДТ (рис. 1).

Показано, что оптимальной концентрацией ДАД при синтезе полиарилата в дихлорэтане является концентрация 0,6 моль/л (рис. 2, а). Температура синтеза не оказывает существенного влияния на выход и приведенную вязкость ДАДТ (рис. 2, б). Оказалось, что полимер с наибольшей вязкостью образуется в течение 40 мин, а дальнейшее увеличение времени синтеза не приводит к заметному повышению вязкости и выхода полимера (рис. 2, в).

Для синтеза полиарилата ДАДТ методом акцепторно-катализитической полимеризации можно с успехом использовать полярные и неполярные органические растворители (таблица).

Результаты термомеханических испытаний показали, что полиарилат ДАДТ имеет невысокие температуры стеклования и размягчения (рис. 3),

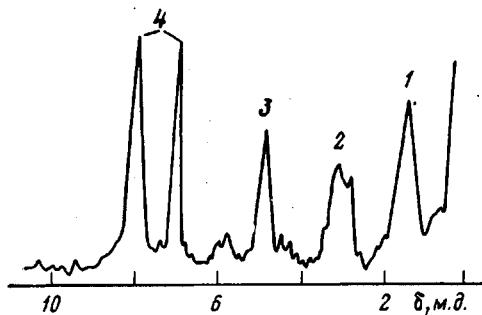


Рис. 1

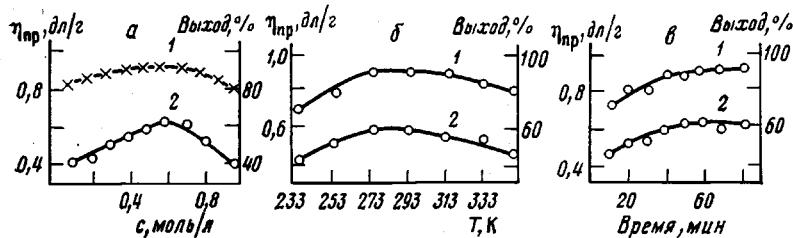


Рис. 2

что, по-видимому, можно объяснить нарушением плотности упаковки макромолекул боковыми аллильными группами.

По данным динамического ТГА (дериватограф, скорость нагревания на воздухе 5 град/мин), полученный полиарилат стабилен при нагревании в атмосфере воздуха до 583 К, а при 647 К потеря в весе составляет 10% (рис. 4). В области 793–870 К происходит глубокое разложение полиарилата, и при 923 К потеря в весе составляет 95%.

Полученный полиарилат устойчив к действию разбавленных минеральных кислот и щелочей, нерастворим в спиртах, углеводородах, петролейном эфире, хорошо растворим в хлорированных углеводородах. Пленки ДАДТ, полученные методом полива из раствора в хлороформе, прозрачны, водостойки, обладают хорошими физико-механическими показателями, невысокой влагопроницаемостью и газопроницаемостью по кислороду и азоту.

На рис. 5 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь полиарилата, измеренные на частоте 10³ Гц. В температурной области 200–450 К на зависимости $\operatorname{tg} \delta$ от температуры наблюдаются два максимума. По-видимому, первый, менее интенсивный размытый максимум, наблюдается в температурной области

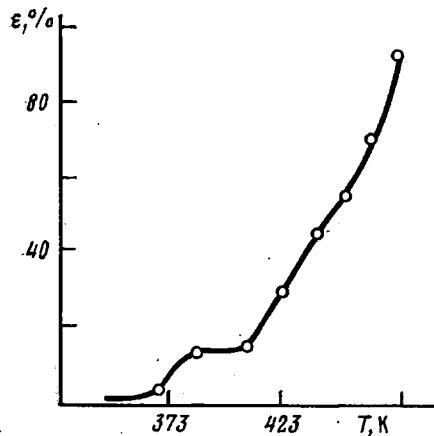


Рис. 3. Термомеханическая кривая полиарилата ДАДТ

240–300 К, связан с процессом β -релаксации и обусловлен подвижностью боковых аллильных групп. Второй, более интенсивный высокотемпературный максимум на этой зависимости связан с размораживанием сегментальной подвижности макромолекул полимера. Релаксационная природа

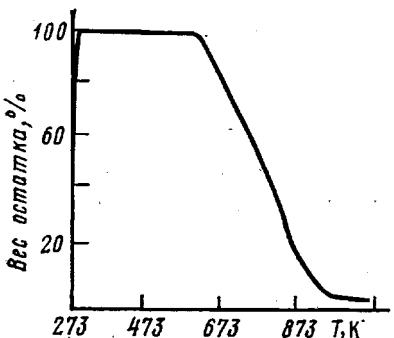


Рис. 4

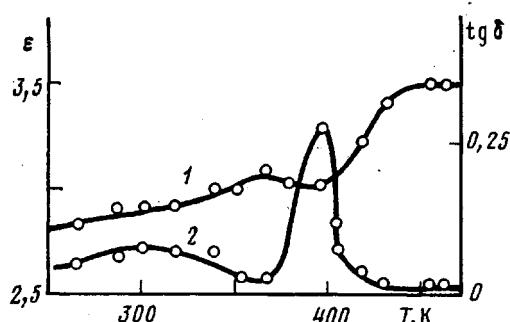


Рис. 5

Рис. 4. Кривая ТГА полиарилата

Рис. 5. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (1) и тангенса угла диэлектрических потерь (2) полиарилата при 10³ Гц

этого перехода подтверждается возрастанием величины диэлектрической проницаемости полимера в области максимума, что обусловлено увеличением числа диполей, участвующих в данном релаксационном процессе, и облегчением ориентационной дипольной поляризации [6].

Диэлектрическая проницаемость ниже температуры стеклования полиарилата практически не зависит от температуры и равна 3. В высокотемпературном состоянии тангенс угла диэлектрических потерь (tg δ) остается постоянным (0,003), а величина диэлектрической проницаемости выходит на плато.

Пленки полиарилата имели разрывную прочность 72,2 МПа, относительное удлинение при разрыве 60%, коэффициент влагопроницаемости $2,5 \cdot 10^{-8}$ г/см·ч·тор и проницаемость ($P \cdot 10^8$ см³·см/с атм) по кислороду 2,6, по азоту 1,5.

Диаллилдиан получали по известной методике [4]. Диоксид терефталевой кислоты перегоняли под вакуумом. Диоксид марки г. сушили P_2O_5 , затем перегоняли. Спектры ЯМР-¹H записаны на приборе R-20A; рабочая частота 60 МГц; растворитель – дейтерохлороформ.

ММ определяли методом Арчбальда на ультрацентрифуге фирмы МОМ-3170Б.

ЛИТЕРАТУРА

- Коршак В. В., Виноградова С. В. Неравновесная поликонденсация. М.: Наука, 1972, с. 136.
- Васнецов В. А., Виноградова С. В. Успехи химии, 1979, т. 48, вып. 1, с. 30.
- Bier G. Polymer, 1974, v. 15, № 8, p. 527.
- Коршак В. В., Виноградова С. В., Валецкий П. М., Деборин М. Г. Лакокрасочные материалы и полупродукты, 1963, № 1, с. 3.
- Виноградова С. В., Коршак В. В., Корчевей М. Г. Высокомолек. соед., 1965, № 7, с. 457.
- Сажин Б. И. Электрические свойства полимеров. Л.: Химия, 1970, с. 243.

Институт высокомолекулярных соединений
при Кабардино-Балкарском
государственном университете

Поступила в редакцию
15.IV.1982