Работа представлена на научную заочную электронную конференцию «Приоритетные направления развития науки технологий и техники» (15-20 марта 2004г)

## Синтез и исследование свойств ненасыщенных полиарилатов

Вологиров А.К., Микитаев А.К.

В связи с широкими возможностями применения полиарилатов (ПА) в настоящее время большое внимание уделят их синтезу и исследованию. Несомненный интерес представляют ПА содержащие в полимерной цепи двойные связи. Известны ПА и сополиарилаты СПА на основе 4,4-диокси-3,3'-диаллилдифенил – 2,2-пропана (ДАД), диана и дихлорангид-

ридов фталевых кислот. Однако они имели низкие значения молекулярной массы (ММ), что можно объяснить недостаточно тщательной очисткой исходного мономера ДАД. Промежуточным продуктом синтеза мономера ДАД является диаллиловый эфир диана и вакуумной перегонкой их разделить полностью не удается.

Нами был разработан способ очистки ДАД. На основе ДАД очищенного разработанным способом нами были получены ПА и СПА, обладающие высокими значениями ММ.

В настоящей работе приведены результаты исследования по синтезу высокомолекулярного ПА на основе ДАД и дихлорангидрида терефталевой кислоты методом акцепторно-каталической полиэтерификации. ПА был получен с выходом 90%, имел  $\eta_{np}=0.60$  дл/г,  $M_w=42000$ .

Строение полученного ПА подтверждено элементным анализом и данными ИК-и  $\rm SMP^{+}H^{-}$  спектроскопии.

Показано, что оптимальной концентрацией ДАД при синтезе ПА в дихлорэтане является концентрация 0,6 моль/л. Температура синтеза не оказывает существенного влияния на выход и приведенную вязкость ПА. Оказалось, что полимер с наибольшей вязкостью образуется в течение 40 мин., а дельнейшее увеличение времени синтезов, не приводило к заметному повышению вязкости и выхода ПА. Для синтеза ПА с успехом можно использовать полярные и неполярные органические растворители.

Изучены некоторые физико-механические свойства  $\Pi A$  на основе  $\mathcal{A} \mathcal{A} \mathcal{A}$ .

Результаты термомеханических испытаний показали, что ПА имеет невысокие температуры стеклования и размягчения, что по-видимому, можно объяснить нарушением плотности упаковки боковыми аллильными группами (рис. 1).

По данным динамического ТГА (дериватограф, скорость нагревания на воздухе 5 град./мин.), полученный ПА стабилен при нагревании в атмосфере воздуха до 583 K, а при 647 K потеря в весе составляет 10%.

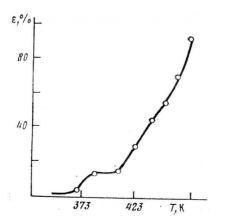
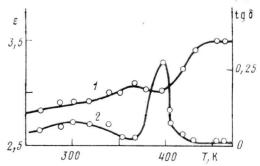


Рисунок 1. Термомеханическая кривая ПА



**Рисуноок 2.** Температурная зависимость диэлектрической проницаемости (1) и тангенса угла диэлектрических потерь(2) ПА при  $10^3$  Гц

На рис. 2 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь ПА. В температурной области 200-450 К на зависимости тангенса угла диэлектрических потерь от температуры наблюдаются два максимума. По-видимому, первый, менее интенсивный размытый максимум наблюдающийся в температурной области 240-300 К, связан с процессом Врелаксации и обусловлен подвижностью боковых аллильных групп. Второй, более интенсивный высокотемпературный максимум на этой зависимости связан с размораживанием сегментальной подвижности макромолекул. Релаксационная природа этого перехода подтверждается возрастанием величины диэлектрической проницаемости, что обусловлено увеличением числа диполей, участвующих в данном релаксационном процессе и облегчением ориентационной дипольной поляризации.

Пленочные материалы на основе ПА имели высокую устойчивость к агрессивным средам и обладали хорошими механическими свойствами.

Работа представлена на научную заочную электронную конференцию «Приоритетные направления развития науки технологий и техники» (15-20 марта 2004г)

## Ароилен-бис-(нафталевые ангидриды), содержащие структурные элементы, определяющие растворимость полигетероариленов на их основе

Кумыков Р.М., Иттиев А.Б., Русанов А.Л. Кабардино-Балкарская государственная сельскохозяйственная академия

Разработка на основе бис-(нафталевых ангидридов) полигетероариленов, характеризующихся удовлетворительной перерабатываемостью в изделия, является важной и актуальной задачей химии термостойких полимеров. Одним из наиболее распространенных путей улучшения перерабатываемости полигетероариленов является сообщение им растворимости в органических растворителях. Основными путями решения этой задачи представляются:

- а) введение в их молекулы «шарнирных» связей, максимально облегчающих вращение отдельных фрагментов макромолекул относительно других фрагментов;
- б) введение в молекулы диангидридов объемных заместителей.

Эти подходы и их комбинации были использованы нами при разработке новых бис-(нафталевых ангидридов).

Анализ литературных данных показал, что аценафтен легко вступает в реакции конденсации с различными органическими соединениями. Поэтому в поисках путей синтеза бис-(нафталевых ангидридов), содержащих повышенное количество «мостиковых» групп на основе доступного сырья в рамках данной работы был осуществлен синтез ароилен-бис-(нафталевых ангидридов) на основе аценафтена и дихлорангидридов ароматических дикарбоновых кислот.

Метод получения бис-(нафталевых ангидридов) представляет собой трехстадийный процесс. На первой стадии из аценафтена и дихлорангидридов ароматических дикарбоновых кислот получали бисаценафтилы, которые затем окисляли до бис-(нафталевых кислот), а последние дегидратировали в целевые ангидриды.

Реакции конденсации аценафтена с дихлорангидридами ароматических дикарбоновых кислот проводили в присутствии катализаторов Фриделя-Крафтеа: хлорного железа, хлористого цинка, хлористого алюминия — в количестве 1-5% от веса дихлорангидридов.

При использовании первых двух катализаторов выходы целевых бис-аценафтилов 40-65%. Применение в реакциях конденсации хлористого алюминия позволило увеличить выходы бис-аценафтилов до 88-95%.

Оказалось, что выход бис-аценафтилов зависит существенно от порядка прибавления реагентов в процессе реакции. Обычно ацилирующий агент постепенно добавляют к смеси ароматического углеводорода и катализатора. При такой очередности полученные бис-аценафтилы, загрязнены продуктами осмоления исходного аценафтена. Этого удается избежать, прибавляя раствор аценафтена к смеси хлористого алюминия, дихлорангидрида и растворителя.

Выбор растворителя ограничен тем, что многие органические растворители реагируют с катализаторами. Лучшие результаты получены при использовании в качестве реакционной среды тетрахлорэтана. Реакцию конденсации проводили при 0-5°С затем реакционную массу нагревали до 60-70°С и выдерживали при этой температуре в течение 4 часов.

Методы, описанные для окисления аценафтена и его производных разнообразны.

Наиболее эффективными из известных способов оказались окисление кислородом воздуха и перманганатом калия в пиридине.

Полученные в результате окисления продукты практически представляют собой бис-(нафталевые ангидриды), а не бис-(нафталевые кислоты), как можно было бы ожидать. Это объясняется легкостью замыкания шестичленного ангидридного цикла. Уже при температуре около 30°C нафталевая кислота начинает превращаться в нафталевый ангидрид и при 100°C этот процесс полностью завершается.

Строение полученных ароилен-бис-(нафталевых ангидридов) подтверждены данными элементного и ИК-спектрального анализов.

Работа представлена на научную заочную электронную конференцию «Приоритетные направления развития науки технологий и техники» (15-20 марта 2004г)