

Ճան արագությունների հաստատունները: Հաստատված է մոնոմերով շղթայի փոխանցման ավալությունը, որոշված է այդ փոխանցման հաստատունը:

## CERTAIN RADICAL POLYMERIZATION KINETIC PARAMETERS OF 1-VINYL-3(5)METHYLPYRAZOLE

A. G. GZIRIAN, V. A. DANIELIAN, A. E. SARDARIAN, R. V. YEGOYAN  
and S. G. MATSOYAN

The radical polymerization kinetics of 1-vinyl-3(5)-methylpyrazole initiated by azoisobutyric acid dinitrile has been studied in acetone and aqueous acetone media and the initiation rate constants determined.

The presence of a chain transition by the monomer has been established and the transition rate determined.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Г. Гзырян, В. А. Даниелян, В. Г. Бархударян, Ф. С. Киноян, Э. Г. Дарбинян, С. Г. Мацоян, ВМС. 24Б, 521 (1982).
2. А. Г. Гзырян, В. Г. Бархударян, В. А. Даниелян, ВМС, 24Б, 518 (1982).
3. А. Г. Гзырян, В. А. Даниелян, С. Г. Мацоян, Арм. хим. ж., 35, 543 (1982).
4. Краткий справочник физико-химических величин, Изд. «Химия», Л., 1972, стр. 108.

Армянский химический журнал, т. 36 № 4, стр. 237—242 (1988 г.)

УДК 541.64 : 678.6+674/678.06

## СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ ПОЛИАРИЛАТОВ НА ОСНОВЕ ХЛОРАНГИДРИДА 2-ФЕНОКСИ-4,6-БИС(4'-КАРБОКСИ- ФЕНИЛ)-СИММ-ТРИАЗИНА

Г. М. ПОГОСЯН, Э. С. АВАНЕСЯН и В. Н. ЗАПЛИШНЫЙ

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

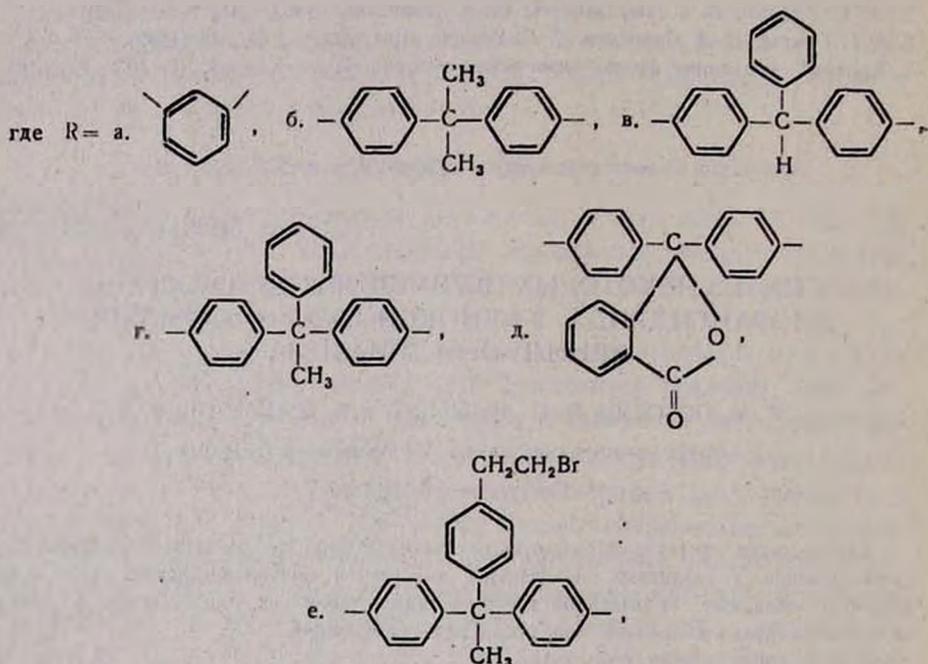
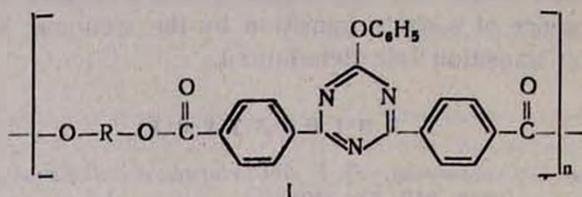
Поступило 4 VIII 1982

Осуществлен синтез полиарилатов на основе 2-фенокси-4,6-бис(4'-карбоксифенил)-симм-триазина и различных бис-фенолов межфазной поликонденсацией. Полученные полимеры обладают повышенной тепло- и термостойкостью. Они испытаны в качестве модифицирующих добавок для эпоксидных композиций.

Рис. 1, табл. 2, библиографические ссылки 11.

Ранее [1] нами были синтезированы и изучены некоторые свойства полиарилатов на основе 2-замещенных 4,6-бис(*n*-карбоксифенокси)-симм-триазинов. Позднее [2] был получен хлорангидрид 2-фенокси-4,6-бис(4'-карбоксифенил)-симм-триазина (ХФКТ). Показана перспективность применения его в качестве поликонденсационного мономера для получения полиамидов и полиэфиров, содержащих симм-триазинный цикл в основной цепи. Из полиэфиров описан только полиарилат на основе ХФКТ и диана. Определенный интерес может представить синтез полиарилатов с другими бис-фенолами с целью изучения влияния строения бис-фенола на свойства получаемых полимеров.

Синтез полимеров осуществляли межфазной поликонденсацией в системе органический растворитель—вода. Изучено влияние различных факторов на процесс поликонденсации. Установлено, что оптимальным количеством щелочи является 40% избыток, лучшей органической фазой—бензол, оптимальная температура процесса 20—25°, а продолжительность реакции 20—30 мин. Интересно, что при увеличении времени полиреакции до 60 мин и более частично образуется неплавкий и нерастворимый полиарилат, причем выход трехмерного продукта возрастает во времени. В оптимальных условиях известный полиарилат на основе диана и ХФКТ получен с лучшим выходом, более высокомолекулярным, тепло- и термостойким по сравнению с полученным в [2].



В ИК спектрах полиарилатов обнаружены поглощения в областях, характерных для триазинового и бензольного циклов (1610—1495), СОС группы (1740—1730, 1270—1080). Отличительной особенностью

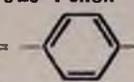
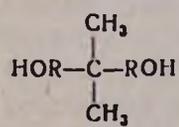
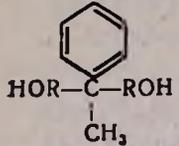
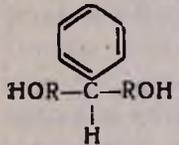
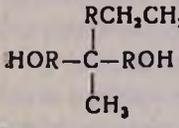
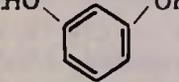
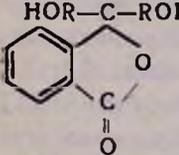
спектра полимера фенолфталенина является дублетная полоса поглощения (1765 и 1730), которая обусловлена наличием фталидной и карбонильной СО групп в структуре макромолекулы.

Все полученные полимеры представляют собой порошки преимущественно белого цвета, растворимые в м-крезоле, нитробензоле, ДМФА

и диоксана. В случае 1,1-ди(*п*-оксифенил)-1-(*п*- $\beta$ -бромэтилфенил)этана (ОБЭФЭ) образуется полиарилат—неплавкий и нерастворимый желтоватый порошок. Это, по-видимому, связано с конкурирующим процессом дегидробромирования и последующего структурирования образовавшихся винильных групп. В присутствии эквимольного количества щелочи на основе ОБЭФЭ удалось получить растворимый термореактивный полиарилат, который при нагревании выше 200° в результате дегидробромирования также сшивается за счет образующихся винильных групп.

Таблица 1

Некоторые свойства синтезированных полиарилатов I

бис-Фенол R = 	Выход полим., %	Т. разм., полим., °C	Т <sub>с</sub> полим., °C	[ $\eta$ ] полим., дл/г, 20 C	N, %		Термостойкость, °C (ТГ)		
					найдено	вычислено	G <sub>B1</sub>	G <sub>B10</sub>	G <sub>B100</sub>
	83	300—310	300	0,38	7,57	6,94	280	435	530
	86	230—240	188	0,39	6,78	6,29	265	415	490
	89	130—140	166	0,38	5,92	6,43	300	435	590
	89	250—260	—	—	5,02	5,54	200	325	475
	82	180—200	268	0,30*	8,49	8,62	260	420	500
	87	210—220	207	0,25	6,42	6,37	300	445	500

\* [ $\eta$ ] определена в *м*-крезоле.

Изучение термоокислительной деструкции полимеров показало (табл. 1), что т. начала разложения ( $G_{B1}$ ) в зависимости от строения бис-фенола находится в пределах 260—300° (за исключением полиарилата ОБЭФЭ); температура интенсивной потери массы ( $G_{B10}$ ) равна

415—445°, а полураспада ( $G_{В_0}$ ) — выше 500°. Таким образом, полученные системы полиарилатов более термостойки, сравнительно с известными, содержащими гетероатом азота у триазинового цикла [3].

Термомеханические кривые полиарилатов (рис.) не имеют четко выраженной области высокоэластичности, что, по-видимому, связано с жесткостью макромолекул. Особенно жесткая система получилась в случае полиарилата на основе диана II, видимо, поэтому его  $t$ . разм. и  $T_g$  совпадают и на 20° превышают значение  $G_{В_0}$  (табл. 1). По этой же причине полимер относительно плохо растворяется (растворим только в *m*-крезоле).

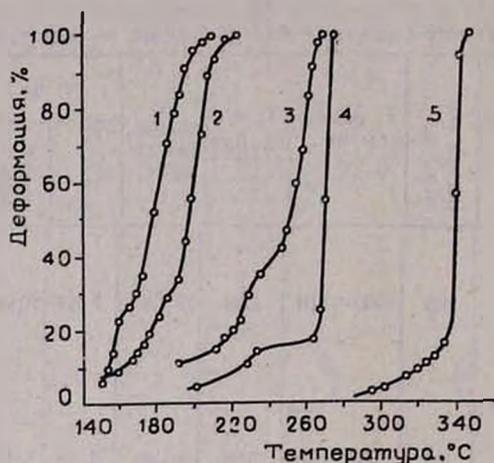


Рис. Термомеханические кривые полиарилатов на основе хлорангидрида 2-фенокси-4,6-бис-(4'-карбоксифенил)-симм-триазина и бис-фенолов: 1 — 2,2-ди(4-оксифенил)фенилметан, 2 — 2,2-ди(4-оксифенил)-2-фенилэтан, 3 — фенолфталеин, 4 — резорцин, 5 — диан.

Высокая теплостойкость синтезированных полиарилатов позволила предположить возможность использования их в качестве модифицирующих добавок, повышающих теплостойкость эпоксидных композиций. Ранее [4] с аналогичной целью использовался симм-триазиносодержащий полиамидоарилат; добавка его в эпоксидную композицию в количестве до 10%, от общей массы приводила к повышению теплостойкости по Вика на 12°.

В настоящей работе изучали влияние добавки полиарилата хлорангидрида 2-фенокси-4,6-бис(4'-карбоксифенил)-симм-триазина и диана (ПФТД) на свойства эпоксидной композиции на основе эпоксидной смолы ЭД-20, отвержденной фталевым ангидридом (23 масс. %). Как и следовало ожидать, уже небольшие (5—10 масс. %) добавки ПФТД значительно, на 20—60°, повышают теплостойкость отвержденных композиций по сравнению с контрольной, не снижая их прочности и ударной вязкости (табл. 2). Интересно, что предварительное совмещение ПФТД со смолой позволяет увеличить теплостойкость отвержденной композиции почти на 30°, что по-видимому, связано с равномерностью распределения ПФТД в массе смолы.

Сравнительные свойства отвержденных эпоксидных композиций

Свойства композиции	Конт- роль	Содержание ПФТД, масс. %		
		10,0	10,0*	5,1
Теплостойкость по Вика, °С	71	132	94	90
Твердость по Бринеллю, МПа	221	158	195	170
Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>	4,0	4,5	4,1	5,5
Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	64,1	71,1	78,1	57,0
Водопоглощение за 24 ч, %	0,12	0,04	0,05	0,07

\* ПФТД введен в состав композиции без предварительного совмещения.

### Экспериментальная часть

*Исходные соединения.* Хлорангидрид 2-фенокси-4,6-бис(4'-карбок-сифенил)-сим-триазина синтезировали по [2]. Фенолфталеин и диан очищали по [5, 6]. Резорцин, т. пл. 108° (2-кратной кристаллизацией из бензола с углем). 2,2-Ди(4-оксифенил)-2-фенилэтан, ди(4-оксифенил)-фенилметан и 1,1-ди(*n*-оксифенил)-1-(*n*-β-бромэтилфенил)этан получали по [7—9]. Фталевый ангидрид очищали по [5].

Использованные для поликонденсации растворители очищали общепринятыми методами [10].

Синтез полимеров осуществляли межфазной поликонденсацией аналогично [2]. ИК спектры полимеров снимали на приборе UR-20 в брикетах с КВг. Термостойкость определяли из данных кривых ТГ, полученных нагреванием навесок полимеров на воздухе (прибор ОД-102, скорость нагрева 5°/мин). Температуру стеклования полимеров ( $T_g$ ) определяли на приборе Цетлина [11] при нагрузке 3,45 кг/см<sup>2</sup>, характеристическую вязкость—в капиллярном вискозиметре Уббелодде для растворов полимеров в ДМФА.

Исходные эпоксидные композиции готовили следующим образом. Эпоксидную смолу ЭД-20 кратковременным нагревом до 200° и перемешиванием совмещали с расчетным количеством ПФТД, понижали температуру до 80—90° и вносили фталевый ангидрид. Параллельно готовили композиции, в которые ПФТД вносили после внесения фталевого ангидрида без предварительной гомогенизации, а также контрольную композицию без добавки ПФТД. Отверждение композиций проводили в специальных тефлоновых формах в режиме, аналогичном [4]. Теплостойкость по Вика определяли на приборе FWV при нагрузке 0,5 МПа, твердость по Бринеллю—на приборе Нр 50/250, прочность при изгибе и ударную вязкость определяли по Динстату на приборе DyS 67—38.

ՄԻ ՔԱՆԻ ՊՈԼԻԱՐԻԼԱՏՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ՀԻՄՆՎԱՆ  
2-ՖԵՆՕՔՍԻ-4,6-ԲԻՍ (4'-ԿԱՐՔՕՔՍԻՖԵՆԻԼ)-ՍԻՄ-ՏՐԻԱԶԻՆԻ  
ՔԼՈՐԱՆՀԻԴՐԻԴԻ ՎՐԱ

Գ. Մ. ՊՈԴՈՍՅԱՆ, Է. Ս. ԱՎԱՆԵՍՅԱՆ և Վ. Ն. ԶԱՊԼԻՇՆԻ

Իրականացված է պոլիարիլատների սինթեզը 2-ֆենօքսի-4,6-բիս(4'-կարբօքսիֆենիլ)-սիմ-տրիազինի և տարբեր բիս-ֆենոլների միջֆազ պոլիկոնդենսացմամբ: Ստացված պոլիարիլատները օժտված են բարձր ջերմակայունությամբ, որը հնարավորություն է տալիս նրանց օգտագործելու էպօքսիդային կոմպոզիցիաների համար որպես մոդիֆիկացնող ապենտներ:

SYNTHESIS OF SOME POLYARYLATES ON THE BASIS OF  
2-PHENOXY-4,6-bis(4'-CARBOXYPHENYL)-s-TRIAZINE  
ACID CHLORIDES

E. S. AVANESSIAN, V. N. ZAPLISHNI and G. M. POGOSSIAN

The synthesis of polyarylates has been realized by an interphase polycondensation of 2-phenoxy-4,6-bis(4'-carboxyphenyl)-s-triazines with various bis-phenols. The polyarylates thus obtained exhibit high heat resistance which renders possible to use them in epoxide compositions as modifying agents.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Գ. Մ. Պոգոսյան, Վ. Մ. Առփյան, Դ. Ն. Օգանյան, Է. Ս. Ավանեսյան, Արմ. քիմ. ժ., 30, 499 (1977).
2. Է. Ս. Ավանեսյան, Վ. Ն. Զափլիշնի, Գ. Մ. Պոգոսյան, Արմ. քիմ. ժ., 31, 627 (1978).
3. Գ. Մ. Պոգոսյան, Վ. Ն. Զափլիշնի, Ն. Ա. Աստուրյան, Արմ. քիմ. ժ., 30, 74 (1977).
4. Ն. Ա. Աստուրյան, Վ. Ն. Զափլիշնի, Գ. Մ. Պոգոսյան, Ստացման մասեր, № 2, 57 (1981).
5. Мономеры для поликонденсации, Под ред. В. В. Коршака, Изд., «Мир», М., 1976, стр. 476, 376.
6. У. Серенсон, Г. Кемпбел, Препарат. методы химии полимеров, ИЛ, М., 1963, стр. 151.
7. Пат. США 2858342, С. А. 53, 6165в (1959).
8. Пат. США 2542688; С. А. 45, 8713е (1951).
9. Գ. Մ. Պոգոսյան, Գ. Ա. Զափլիշնի, Է. Ս. Ավանեսյան, Ս. Գ. Մառոսյան, ՎՄՍ, Բ14, 537 (1972).
10. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тунс, Органические растворители, ИЛ, М., 1958, стр. 519.
11. Б. И. Цетлин, В. И. Гвирилов, Н. А. Великооская, В. В. Кочкин, Зав. лаб., 22, 352 (1936).