УДК 678.674:678-13:678.744

ОЛИГОЭФИРЫ С КОНЦЕВЫМИ МАЛЕИНАТНЫМИ ГРУППАМИ И ИХ СОПОЛИМЕРЫ С ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТАМИ*

*И. М. Альшиц, А. А. Берлин, Н. М. Град**

Для химии и технологии полимеризационноспособных олигомеров особо большое значение имеет развитие синтеза и полимеризации олигомеров, содержащих активные центры в концевых или регулярно расположенных в макромолекулах группах. Основным преимуществом таких олигомеров является наличие в них определенных структурных элементов («олигомерных блоков»), в основном определяющих кинетику полимеризации и свойства образующихся на их основе полимеров [1—3].

Систематическое развитие химии и технологии олигомеров с концевыми и регулярно расположенными полимеризационноспособными группами до последнего времени осуществлялось лишь в ряду олигоэфиракрилатов [2, 3]. Недавно выявилась тенденция перенести этот принцип в область олигоэфирмалеинатов [4, 5]. Авторами этих работ было показано, что перенесение малеинатных групп на конце олигоэфирного блока позволяет получить сополимеры таких малеинатов и стирола, обладающие лучшими физико-механическими свойствами, чем сополимеры изомерных олигоэфирмалеинатов, содержащих беспорядочно расположенные внутримолекулярные малеинатные группы [4, 5].

Если учесть, что сополимеризация олигоэфирмалеинатов с олигоэфиракрилатами позволяет получать весьма интересные пространственные сополимеры [6, 7] и принять во внимание новые возможности, открывающиеся с применением олигоэфиров регулярной структуры [1—3], то делается очевидной актуальность проблемы исследования сополимеров олигоэфиров с концевыми малеинатными группами (ОЭМ-К) и регулярных олигоэфиракрилатов (ОЭА).

В этом сообщении описываются результаты проведенных опытов с целью изучения возможности получения отвержденных сополимеров полиэфиров типа ОЭМ-К с олигомерным полиэфиракрилатом — диметакрилатом триэтиленгликоля (ТГМ-3). Для сравнения приводятся аналогичные характеристики изомерного полиэфира, полученного сополимеризацией полиэфира с внутримолекулярными малеинатными группами (ОЭМ-В) с ТГМ-3.

Таблица 1

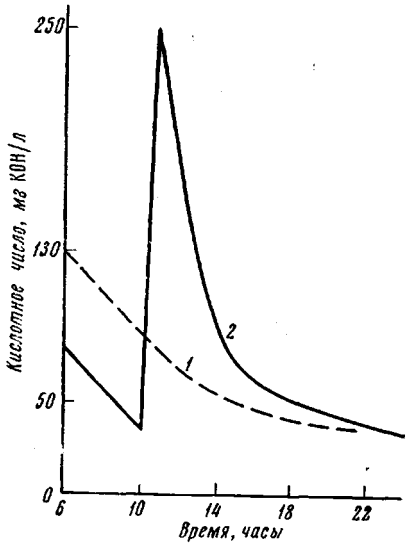
Использованные исходные вещества для получения полиэфиров ОЭМ-К

Полиэфир ОЭМ-К, №	Мольное соотношение исходных компонентов			
	этиленгликоль	малеиновый ангидрид	фталевый ангидрид	изофталевая кислота
1	1,1	0,5	0,5	—
2	1,1	0,67	0,33	—
3	1,1	0,67	—	0,33

Проведенная работа показала, что полиэфиры ОЭМ-К (с концевым расположением двойных связей) вступают в реакции сополимеризации с диметакрилатом триэтиленгликоля под действием той же инициирующей системы, что и в случае полиэфира ОЭМ-В, а образующиеся отвержденные полиэфиры типа ОЭМ-К характеризуются более высокой теплостойкостью по сравнению с полиэфирами ОЭМ-В.

* 47-е сообщение из серии «Полиреакционные олигомеры».

В качестве исходных компонентов для получения полиэфиров ОЭМ-К были взяты этиленгликоль, фталевый ангидрид или изофталевая кислота и малеиновый ангидрид в различных соотношениях (см. табл. 1).



Изменение кислотных чисел во времени в процессе получения полиэфиров ОЭМ-В (*1*) и ОЭМ-К (*2*)

В табл. 2 в качестве примера приведены сравнительные данные об условиях поликонденсации для полиэфиров ОЭМ-К и ОЭМ-В и на рисунке сравнительные данные об изменении кислотных чисел реакционной смеси в процессе поликонденсации при синтезе полиэфиров ОЭМ-В и ОЭМ-К.

Данные табл. 2 показывают, что при синтезе полиэфира ОЭМ-К выделяется теоретическое количество воды, а при синтезе полиэфира ОЭМ-В — около 83% воды.

Все синтезированные полиэфиры совмещали при нагревании с одним и тем же количеством диметакрилата триэтиленгликоля. Вязкость совмещенных полиэфиров ОЭМ-К (~ в 1,2 раза) больше вязкости полиэфиров ОЭМ-В. Совмещенные смолы отверждали инициирующей системой «гидроперекись кумола — нафтенат кобальта» одного и того же состава. Образцы после введения отверждающих добавок выдерживали при комнатной температуре в течение 30 суток.

В табл. 3 приведены данные о некоторых показателях отвержденных полиэфиров.

Таблица 2

Условия получения полиэфиров ОЭМ-В и ОЭМ-К

Полиэфир	Порядок и температура загрузки исходных компонентов	Температурный режим поликонденсации	Показатели, характеризующие окончание реакции поликонденсации	
			кислотное число, *мг* КОН	количество выделившейся воды, *мл*
ОЭМ-В	Добавление смеси малеинового и фталевого ангидрида к этиленгликолю, нагретому до 130°	Повышение температуры со скоростью 20° в час до 200° и дальнейшее поддерживание ее на этом уровне до окончания реакции	39	15
ОЭМ-К I стадия процесса	Добавление фталевого ангидрида к нагретому до 130° этиленгликолю	Повышение температуры со скоростью 20° в час до 200° и поддержание ее на этом уровне до достижения кислотного числа реакционной смеси, равного 30—35 *мг* КОН. Охлаждение смеси до 90°	30—35	
ОЭМ-К II стадия процесса	Добавление малеинового ангидрида к реакционной смеси с кислотным числом 30—35 *мг* КОН, охлажденной до 90°	Повышение температуры со скоростью 20° в час до 200° и поддерживание ее на этом уровне до окончания реакции	37	19

Проведенные опыты показали также, что на основе ОЭМ-К, сополимеризованных с ТГМ-3, могут быть получены армированные пластики, характеризующиеся весьма высокими физико-механическими показателями.

Таблица 3

Свойства полиэфиров ОЭМ-К, совмещенных с ТГМ-3

Полиэфир, №	Время гелеобразования, часы	Свойства литой смолы			
		твердость по Бринелю, кГ/мм²	теплостойкость по Вика, °С	предел прочности, кГ/см², при	
				изгибе	сжатии
1 (ОЭМ-К)	15	16,2	180	940	1350
2 (ОЭМ-К)	20	18,0	200	900	1350
2а (ОЭМ-В)	28	15,4	160	800	1300
3 (ОЭМ-К)	10	18,5	175	870	1300
3а (ОЭМ-В)	16	18,0	Не определялась	800	1260

Выводы

1. Показана принципиальная возможность получения сополимеров полиэфирамалеинатов, содержащих двойные связи малеинового ангидрида на концах цепи, с олигомерными полиэфиракрилатами.

2. Полиэфирамаленаты указанного строения вступают в реакцию сополимеризации с полиэфиракрилатами более активно, что подтверждается меньшей жизнеспособностью совмещенной смолы.

3. Сополимеры синтезированных полиэфирмалеинатов с полиэфиракрилатами имеют более высокие физико-механические показатели по сравнению с полимерами изомерных полиэфирмалеинатов, сшиваемых посредине цепи, что, по всей вероятности, объясняется большей упорядоченностью структуры полиэфиров ОЭМ-К.

Ленинградское высшее военно-морское инженерное училище

Поступила в редакцию 20 III 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Химич. пром-сть, 1962, № 2, 102.
2. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Химич. пром-сть, 1962, № 12, 12.
3. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полиэфиракрилаты, изд-во «Наука», 1967.
4. A. Szayna, Industr. and Engng Chem., Prod. Res. and Developm., 2, 105, 1963.
5. J. Mleziva, V. Novak, Kunststoffe, 54, 573, 1964; Химия и технол. полимеров, 1965, № 6, 74.
6. И. М. Альшиц, Т. А. Аникина, А. А. Берлин, Н. М. Град, О. М. Левицкая, О. А. Мудров, С. А. Пагасян, Х. В. Цубина, Ж. прикл. химии, 31, 2035, 1966.
7. Н. М. Град, И. М. Альшиц, Высокомолек. соед., А9, 832, 1967.