

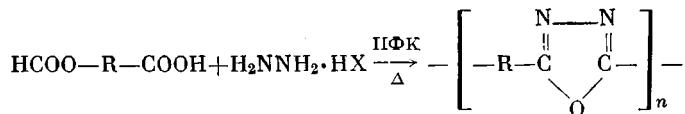
УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СМЕШАННЫХ
ПОЛИ-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛОВ

*В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, И. А. Грибова,
А. П. Краснов, В. Е. Шеина, Б. С. Лиознов*

Цель данной работы — синтез смешанных поли-1,3,4-оксадиазолов, способных перерабатываться в изделия методом прессования либо литьевого прессования при температурах ниже температур их разложения.

Поли-1,3,4-оксадиазолы отличаются высокими термическими характеристиками и могут быть легко получены в одну стадию в полифосфорной кислоте (ПФК) из доступных и дешевых исходных соединений — ароматических дикарбоновых кислот и солей гидразина [1]



Получаемые таким путем поли-(*n* и *m*-фенилен)-1,3,4-оксадиазолы разлагаются, не плавясь, при температурах порядка 400–450°, что исключает возможность их переработки из расплава.

Поли-(4,4'-дифенилоксид)-1,3,4-оксадиазол, синтезированный одностадийной полигетероциклизацией в ПФК, имеет аморфную структуру и сравнительно низкую температуру размягчения (~200°). Введение эфирного кислорода в полимерную цепь приводит к улучшению растворимости этого полимера и вызывает понижение его термостойкости ~на 50° по сравнению с поли-(*n* и *m*-фенилен)-1,3,4-оксадиазолами.

Мы полагали, что нарушение упорядоченности в полимерных цепях смешанных полиоксадиазолов должно привести к некоторому снижению температур их размягчения и воспрепятствовать процессам кристаллизации полимеров при размягчении, не вызывая при этом ухудшения термостойкости. С этой целью одностадийной полигетероциклизацией в ПФК были получены сополимеры различного состава на основе терефталевой (ТФК), изофталевой (ИФК) и дифенилоксиддикарбоновой (ДФОК) кислот и гидразинфосфата, изучена их способность к растеканию при повышенных температурах и нагрузках и определены их физико-механические свойства.

Так как использованные дикарбоновые кислоты отличались различной реакционной способностью, варьировали порядок введения компонентов в реакционную смесь и температуру реакции. Условия синтеза и характеристика полученных сополимеров приведены в таблице.

С целью оценки способности к переработке полученных сополимеров их прежде всего подвергали испытаниям на плоскостном пластометре ПП-1 [2].

Метод испытаний на плоскостном пластометре заключается в определении деформации плоской цилиндрической таблетки полимера при сжатии ее между параллельными плоскостями под действием постоянной нагрузки в условиях линейного повышения температуры [2]. По характеру изменения высоты таблетки от температуры (кривой растекания) можно судить о способности полимера к переработке. Испытуемые образцы представляли собой таблетки диаметром 5,5 мм и высотой 1 мм, полученные таблетированием порошков полимеров в цилиндрической пресс-форме при комнатной температуре и давлении 1500 кГ/см².

Гомополи-(*n*-фенилен)-1,3,4-оксадиазол, имеющий $\eta_{\text{пр}}$ 3,2 дЛ/г, проявляет способность к деформации лишь при температуре разложения (рис. 1, а). Необычный вид кривой имеет гомополи-(4,4'-дифенилоксид)-1,3,4-оксадиазол. Его начальная температура размягчения $\sim 250^\circ$, но уже при $260-270^\circ$ наблюдается стабилизация деформации, и течение вновь

Поли-1, 3, 4-оксадиазолы *

Полимер, №	Дикарбоновые кислоты (мольное отношение)	Условия реакции, ** T , °C/время, часы	$\eta_{\text{пр}}$
I	ТФК + ДФОК (2 : 1)	160/3; 180/3 (5 э)	3,8
II	То же	160/5; 180/1 (15 э)	2,2
III	ТФК + ДФОК (1 : 1)	180/3; 160/2 (10 э)	1,02
IV	То же	140/2,5; 160/2 (10 э)	0,86
V	ТФК + ДФОК (1 : 2)	140/6; 180/1 (15 э)	1,46
VI	ИФК + ДФОК (1 : 2)	160/5 (30 э)	0,76
VII	ИФК + ДФОК (1 : 1)	160/5 (30 э)	0,9
VIII	ИФК + ДФОК (2 : 1)	140/3; 160/1 (15 э)	0,6

* При синтезе полимеров I, V — VIII — исходные компоненты загружали одновременно, в случае II — IV ДФОК вводили в реакционную смесь при температуре реакции в течение 1,5 — 2 час. Полимеры I — V — кристаллические, со средней степенью упорядоченности; VI — VIII — аморфные.

** В скобках указаны дополнительные количества Р₂О₅, введенного порциями по 5 г через каждый час после предыдущего добавления.

*** Вязкость определяли для 0,5%-ного раствора в H₂SO₄ при 25°.

реализуется лишь выше 330°. Вероятно, подобный вид кривой связан с процессами кристаллизации [3], которым благоприятствует повышенная температура, облегчающая перестройку структуры полимера. Течение полимера в интервале $\sim 330-350^\circ$ совпадает с данными термомеханических исследований кристаллического поли-(4,4'-дифенилоксид)-1,3,4-оксадиазола.

Как и во многих иных случаях, сополимеры по температурам размягчения и растеканию не занимают среднего положения между приведенными выше гомополимерами. Введение дифенилоксиддикарбоновой компоненты резко сказывается на технологических свойствах сополимера. При мольном соотношении в сополимере звеньев ТФК и ДФОК (2 : 1) наблюдаются значительные деформации при 270—340°. Неблагоприятным соотношением ТФК : ДФОК является 1 : 1, для которого температура размягчения сополимера на 10—20° ниже, чем для гомополи-(4,4'-дифенилоксид)-1,3,4-оксадиазола.

При соотношении ТФК : ДФОК = 1 : 2 на кривой текучести также наблюдается площадка кристаллизации при 290—320°. Рентгеноструктурный анализ подтвердил, что в процессе переработки исходного сополимера в нем появляется кристаллическая фаза.

Введение изофтальевой компоненты в цепь полиоксациазола резко улучшает перерабатываемость сополимеров (рис. 1, б). Характер кривых растекания практически одинаков для всех сополимеров, несмотря на различное содержание звеньев ИФК.

Сополимеры могут быть переработаны из расплава при $\sim 300\text{--}320^\circ$. Изделия, полученные из сополимеров, обладали ударной вязкостью 8–10 $\text{kG}\cdot\text{см}/\text{см}^2$.

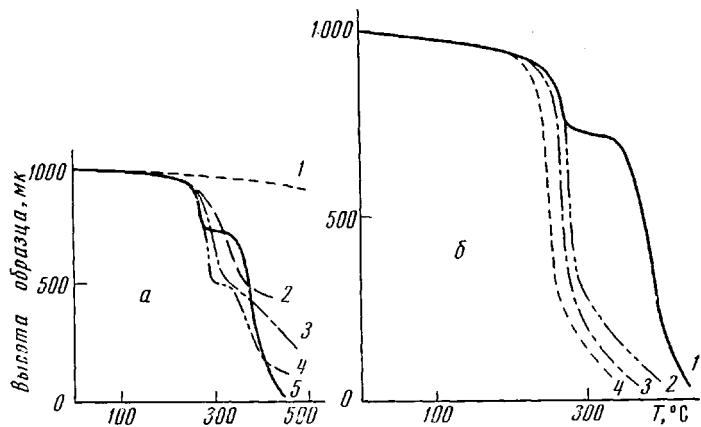


Рис. 1. Кривые растекания полиоксациазолов на основе смесей ДФОК с ТФК (а) и с ИФК (б):

а: 1 — гомополимер ТФК, 2 — полимер II (таблица), 3 — III, 4 — V, 5 — гомополимер ДФОК; б: 1 — гомополимер ДФОК, 2 — полимер VIII (таблица), 3 — VII, 4 — VI

Резкое улучшение перерабатываемости сополимеров полиоксациазолов сопровождается также изменением их плотности (рис. 2). Плотность отпрессованных изделий измеряли методом градиентных труб по известной методике [4]. Сополимеры ДФОК и ТФК имеют плотность, примерно равную плотности гомополимера ДФОК. Резкое увеличение плотности начинается лишь при соотношении ДФОК : ТФК = 1 : 2. Преобладание терефталевой компоненты увеличивает жесткость структуры сополимера, приводя к росту плотности и ухудшению перерабатываемости сополимеров.

Разупорядочение структуры полимера введением изофтальевой компоненты приводит к уменьшению плотности, при этом различное соотношение не изменяет значение плотности, равное 1,33.

Нас интересовала также возможность получения наполненных композиций из синтезированных сополимеров. Для этой цели использовали сополимеры ДФОК и ТФК (2 : 1), а также ДФОК и ИФК (2 : 1). Композиция содержала 10% полимера, остальное — антифрикционные наполнители.

Температура переработки, подобранная по кривым течения, составляла 320° для композиции на основе сополимера ДФОК и ТФК и 340° для сополимера из ДФОК + ИФК. Ударная вязкость полученных образцов $2 \text{ kG}\cdot\text{см}/\text{см}^2$.

У полученных образцов на машине трения типа И-47 [5] была определена зависимость коэффициента трения от температуры (термофрикционная кривая) (рис. 3).

Антифрикционные композиции на основе исследованных сополимеров имеют стабильный коэффициент трения до температур $120\text{--}160^\circ$, при этом большей стабильностью обладает более теплостойкий сополимер на основе ТФК и ДФОК. Начинающееся размягчение сополимеров приводит к постепенному повышению коэффициента трения, достигающему значе-

ний 0,24–0,28 при температурах предплавления. Начиная с 270–290°, наблюдается резкое падение коэффициента трения, что совпадает с характером изменения полимера в зоне растекания (рис. 1).

Таким образом, полученные сополимеры обладают хорошими технологическими свойствами, способны перерабатываться как прессованием, так

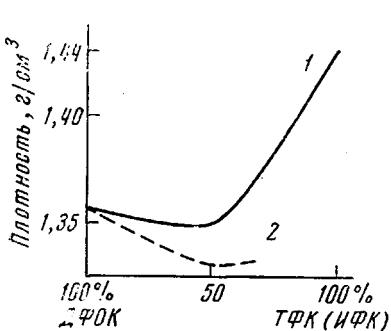


Рис. 2

Рис. 2. Плотность полиоксадиазолов на основе смесей ДФОК с ТФК (1) и ИФК (2)

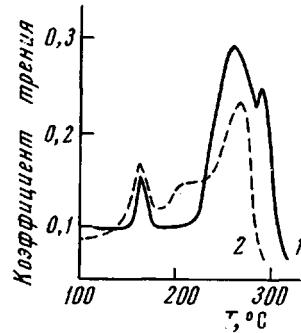


Рис. 3

Рис. 3. Термофрикционные свойства наполненных композиций на основе полиоксадиазолов: 1 — ТФК : ДФОК = 1 : 2; 2 — ИФК : ДФОК = 1 : 2

и литьевым прессованием. Полученные из них наполненные изделия обладают достаточной механической прочностью и хорошими антифрикционными свойствами.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. Дикарбоновые кислоты были тщательно очищены переосаждением их натриевых солей и кристаллизацией из этанола; изофталевая кислота и гидразинфосфат перекристаллизованы из воды и перед употреблением высушенны в вакууме. ПФК имела n_D^{20} 1,470, что соответствовало 116% P_2O_5 [6].

Монофосфат гидразина получали по методике [6], выход количественный; т. пл. 79–81°.

Синтез поли-1,3,4-оксадиазолов проводили по общей методике взаимодействием дикарбоновых кислот, взятых в нужных мольных соотношениях с 20%-ным избытком гидразинфосфата в ПФК (20-кратное количество от веса полимера) при энергичном перемешивании в токе сухого аргона. Температура и продолжительность реакции указаны в таблице. В некоторых опытах наиболее реакционноспособную ДФОК вводили в реакционную смесь, содержащую другую кислоту и гидразинфосфат, постепенно. Для повышения молекулярного веса полиоксадиазолов, о котором судили по приведенной вязкости 0,5%-ных растворов полимеров в конц. H_2SO_4 при 25°, в реакционную смесь после растворения исходных компонентов порциями по 5 г вводили P_2O_5 . Эту операцию повторяли несколько раз, через 1 час после предыдущего прибавления. При этом отмечено, что для получения высокомолекулярных полимеров исходные дикарбоновые кислоты должны быть обязательно высушенны в вакууме при 110°.

Выводы

1. Синтезированы смешанные поли-1,3,4-оксадиазолы различного состава на основе терефталевой, изофталевой и дифенилоксиддикарбоновой кислот и гидразинфосфата в полифосфорной кислоте.
2. Показано, что сополимеры на основе смесей дифенилоксиддикарбоновой кислоты с изофталевой и терефталевой кислотами имеют аморфную структуру и могут перерабатываться в изделия методами прессования и литьевого прессования.
3. Изучены некоторые физико-химические и антифрикционные свойства сополимеров и наполненных композиций на их основе.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию
23 IV 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Успехи химии, **37**, 2024, 1968.
2. Б. С. Лиознов, А. П. Краснов, Сб. Машины и приборы для испытания материалов, изд-во «Металлургия», 1971, стр. 96.
3. С. В. Виноградова, Д. Р. Тур, В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 2827.
4. L. H. Tung, W. C. Taulog, J. Polymer Sci., **21**, 144, 1956.
5. И. В. Крагельский, А. В. Чичинадзе, Заводск. лаб., **20**, 607, 1954.
6. Е. С. Кронгауз, В. В. Коршак, З. О. Вирпша, А. П. Травникова, В. Е. Шеина, Б. В. Локшин, Высокомолек. соед., **A12**, 135, 1970.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF MIXED POLY-1,3,4-OXADIAZOLES

*V. V. Korshak, E. S. Krongauz, I. A. Gribova,
A. P. Krásnov, V. E. Sheina, B. S. Lioznov*

Summary

By interaction of terephthalic (I), isophthalic (II) and diphenyl oxide dicarboxylic (III) acids with hydrazine phosphate in polyphosphoric acid, mixed poly-1,3,4-oxadiazoles (MPOD) of varying composition have been synthesized. It is shown that MPOD can be processed by compression and injection moulding. Articles from MPOD showed the impact strength 8–10 kG/cm². Filled compositions obtained from MPOD I–III (1:2) and II–III (1:2) at 320 and 340°, respectively, showed sufficient mechanical strength and good antifrictional properties.