

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Бряткие сообщения

Том (Б) XXI

1979

№ 10

## БРЯТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64:542.954

### СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИЭФИРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ИЗОКСАЗОЛИНОВЫЕ И ИЗОКСАЗОЛИДИНОВЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ

Емляшев В. И., Смирнов В. А.

К настоящему времени выполнено большое число исследований по взаимодействию непредельных соединений с 1,3-бисполлярными системами [1—3], в то время как подобные реакции с ненасыщенными высокомолекулярными соединениями практически не изучены. Известно лишь несколько работ по модификации и вулканизации каучуков окисями бензонитрила, терефталонитрила и некоторых других, причем отмечено, что модификация достигается только в случае каучуков с большим содержанием цис-звеньев. Характерно, что появление гетероциклов в структуре полимеров приводит к повышению когезионной прочности, увеличению сопротивления разрыву и термостойкости [4—6].

Для изучения 1,3-бисполлярных систем в реакциях с ненасыщенными полизифирами, а также физико-химических свойств модифицированных высокомолекулярных продуктов, мы исследовали взаимодействие окиси бензонитрила (I) и  $\alpha$ -N-дифенилнитрона (II) с полизифирами на основе малеинового ангидрида и этилен-(диэтилен)гликолей, а также с промышленным образцом бесстирольной смолы ПН-1. Использование окиси бензонитрила в качестве модификатора ненасыщенных полизифиров, на наш взгляд, представляет интерес и потому, что в образующихся изоксазолиновых гетероциклах содержится третичный атом азота, что позволяет предположить возможность ускоряющего действия последнего при отверждении полизифирных композиций в присутствии только перекисного инициатора, как при нагревании, так и на холода.

Исходные полигликольмалеинаты синтезировали по методике [7]; они представляли собой вязкие жидкости, светло-желтого цвета с к.ч. 35—40 мгКОН/г, плотностью 1,17—1,21 г/см<sup>3</sup>. Промышленный образец бесстирольной смолы ПН-1 имел к.ч. 37 мгКОН/г и плотность 1,18 г/см<sup>3</sup>. ИК-спектры снимали на приборе «Specord».

Получение полизифиров, содержащих изоксазолиновые гетероциклы, проводили добавлением рассчитанного количества триэтиламина в ацетоне к ацетоновому раствору ненасыщенного полизифира и хлорангидрида бензогидроксамовой кислоты при комнатной температуре, с последующим отделением солянокислого триэтиламина и высаждением модифицированного полигликольмалеината [8]. Количество модифицирующего агента брали из расчета 1 моль хлорангидрида на 3, 4, 5 и 6 кратных связей полизифира.

Полизифиры с изоксазолидиновыми гетероциклами получали путем кипячения в среде органического растворителя ненасыщенного полизифира с  $\alpha$ -N-дифенилнитроном в течение 22—24 час. с последующим выделением продукта модификации. Состав исходных компонентов брали из расчета 1 моль  $\alpha$ -N-дифенилнитрона на 3, 4, 5 и 6 кратных связей полизифира.

В ИК-спектрах полученных полиэфиров присутствует полоса поглощения при  $1730\text{ см}^{-1}$ , отвечающая валентным колебаниям группы  $\text{C=O}$ ,  $1595\text{ см}^{-1}$  — валентным колебаниям связи  $-\text{C=N}$  в пятичленном гетероцикле, а полосы при  $1350$  и  $1325\text{ см}^{-1}$  могут быть отнесены к валентным колебаниям связи  $\text{C—O}$  в изоксазолиновом цикле [3]. Идентичные ИК-спектры имеют продукты, полученные на основе смеси малеинового ангидрида и ангидрида 5-фенил-изоксазолин-3,4-дикарбоновой кислоты (соотношение 3 : 1) с этилен-(диэтилен) гликоляем. Синтезированные азотсо-

#### Результаты исследования процесса отверждения модифицированных полиэфиров

| Исходный полиэфир *          | Количество ПБ, % | Время гелеобразования, мин. | Минимальное время отверждения, мин. | $\Delta T, ^\circ\text{C}$ |
|------------------------------|------------------|-----------------------------|-------------------------------------|----------------------------|
| (ДЭГ + МА) + I, 1 : 3        | 1                | 1,08                        | 3,33                                | 51                         |
| То же, 1 : 4                 | 1                | 1,5                         | 3,5                                 | 47                         |
| » 1 : 5                      | 1                | 1,61                        | 3,65                                | 41                         |
| (ДЭГ + МА), не модифицирован | 1                | 6,25                        | 8,5                                 | 70                         |
| ПН-1 + I, 1 : 3              | 0,5              | 2,25                        | 4,91                                | 55                         |
| То же, 1 : 4                 | 0,5              | 2,83                        | 5,58                                | 46                         |
| » 1 : 5                      | 0,5              | 3,83                        | 6,25                                | 41                         |
| ПН-1 (не модифицирован)      | 0,5              | 7,75                        | 11,3                                | 70                         |
| (ДЭГ + МА) + II, 1 : 3       | 1                | 7,26                        | 9,47                                | 42                         |
| То же, 1 : 4                 | 1                | 7,2                         | 9,45                                | 45                         |
| » 1 : 5                      | 1                | 7,12                        | 9,42                                | 49                         |
| ПН-1 + I, 1 : 3              | 1                | 2,2                         | 4,3                                 | 58                         |
| То же, 1 : 4                 | 1                | 3,0                         | 5,0                                 | 56                         |
| » 1 : 5                      | 1                | 3,2                         | 5,66                                | 47                         |
| ПН-1 (не модифицирован)      | 1                | 4,3                         | 6,66                                | 82                         |
| (ЭГ + МА), не модифицирован  | 0,5              | 8,54                        | 12,4                                | 72                         |
| (ЭГ + МА) + II, 1 : 3        | 0,5              | 8,89                        | 12,75                               | 44                         |
| То же, 1 : 4                 | 0,5              | 9,76                        | 12,71                               | 45                         |
| » 1 : 5                      | 0,5              | 8,64                        | 12,63                               | 48                         |
| (ЭГ + МА) + I, 1 : 3         | 0,5              | 2,05                        | 4,27                                | 54                         |
| То же, 1 : 4                 | 0,5              | 2,32                        | 4,75                                | 50                         |
| » 1 : 5                      | 0,5              | 2,58                        | 5,28                                | 47                         |

\* Для полигликольмалеинатов указаны исходные вещества; ДЭГ — диэтиленгликоль, ЭГ — этиленгликоль, МА — малеиновый ангидрид; цифры — отношение числа молей модификатора к числу кратных связей в смоле.

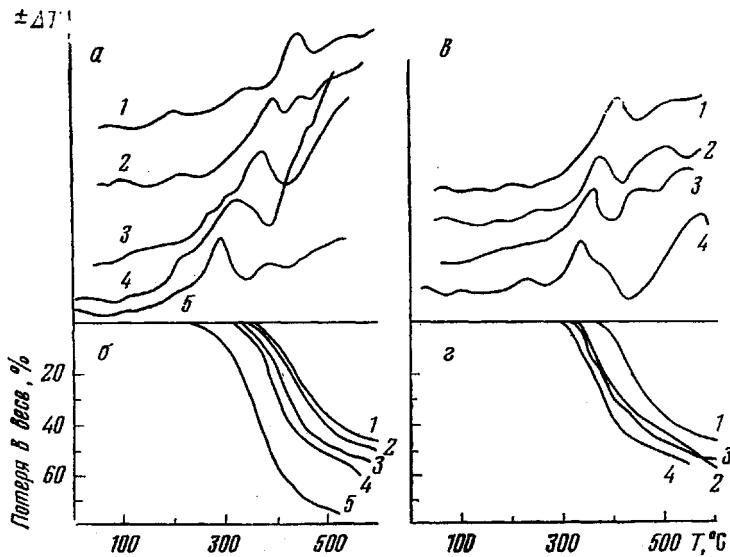
держащие ненасыщенные полиэфиры имеют молекулярную массу 1500—1700, окрашены от светло-коричневого до вишневого цвета, растворимы в ряде органических растворителей (ацетон, диоксан, ДМФ и др.).

Данные элементного анализа модифицированных полиэфиров показали, что вычисленное количество азота несколько больше найденного экспериментально. Это, вероятно, обусловлено тем, что не весь модифицирующий агент вступает в реакцию с полигликольмалеинатами.

Для выяснения влияния введенных в молекулы полиэфиров гетероатомов на скорость отверждения нами была исследована сополимеризация модифицированных ненасыщенных полиэфиров со стиролом в присутствии перекиси бензоила, взятой в количестве 0,5 и 1% от веса полиэфира. В качестве объектов исследования мы выбрали полиэфиры, модифицированные окисью бензонитрила в соотношении 1 : 3, 1 : 4, 1 : 5 (одна молекула бензонитрила на 3, 4 и 5 кратных связей полиэфира), и полиэфиры, модифицированные  $\alpha$ -N-дифенилнитроном в аналогичных соотношениях. Для сравнения было проведено отверждение немодифицированных смол: промышленной ПН-1 и синтезированных нами полигликольмалеинатов. Для оценки скорости реакции отверждения и экзотермического эффекта применяли метод SPI.

Время гелеобразования, минимальное время отверждения и максимальное превышение температуры композиции над температурой ванны  $\Delta T$  находили из полученных полимеризационных кривых отверждения.

Время гелеобразования и минимальное время отверждения полиэфиров, модифицированных окисью бензонитрила, в присутствии инициатора перекисного типа значительно меньше, чем у немодифицированных аналогов, при этом максимальная температура саморазогревания образца понижается на 20–25°, что оказывает положительное влияние на свойства из-



Кривые ДТА (а, с) и ТГА (б, г) отверждаемых модифицированных полигликольмалеинатов. Соотношение моли модификатора: число кратных связей в смоле 1 : 4 (а, в, 2б, 2г), 1 : 3 (1б, 1г), 1 : 5 (3б, 3г) и 1 : 6 (4б, 4г). Исходные смолы получены на основе: а, в – этилен- (1, 2, 5) и диэтиленгликоля (3, 4); модификаторы: а, в – I (1, 3) и II (2, 4), 5 – без модификатора; б, г – I

готовляемых изделий. Характерно, что при увеличении количества изоксазолиновых гетероциклов в молекуле полиэфира скорость сополимеризации заметно увеличивается (таблица).

Из анализа данных по отверждению полиэфиров, содержащих изоксазолидиновые гетероциклы следует, что введение модификатора ( $\alpha$ -N-дифенилнитрона) приводит к некоторому ингибированию процесса сополимеризации.

Полученные результаты можно интерпретировать, по-видимому, следующим образом. В состав изоксазолинового гетероцикла, образующегося в результате присоединения окиси бензонитрила к кратным связям полиэфира, входит третичный атом азота с неподеленной парой электронов, за счет которой происходит образование молекулярного донорно-акцепторного комплекса перекиси бензоила с третичным атомом азота, способного поставлять радикалы согласно схеме Хорнера [9]. Вследствие этого распад перекиси бензоила на радикалы при отверждении полиэфиров, содержащих изоксазолиновые гетероциклы, происходит значительно быстрее и при более низких температурах, что и подтверждают проведенные нами исследования. Это предположение подтверждает и тот факт, что при отверждении модифицированных азотсодержащих и немодифицированных полиэфиров двухкомпонентной системой (гидроперекись изопропилбензола+нафтенат кобальта) существенной разницы в величинах времени гелеобразования и минимального времени отверждения не наблюдалось.

Введение в состав молекулы полиэфиров азотсодержащих гетероциклов способствует повышению термостойкости отверженных образцов (рисунок). Температура начала разложения полимеров составляет  $295-340^\circ$ , а при  $380-450^\circ$  деструкция протекает с максимальной скоростью, при этом потеря в весе составляет 50–55 %. Показательно, что полиэфиры, содержащие изоксазолиновые гетероциклы, имеют лучшие показатели, чем таковые с изоксазолидиновыми фрагментами, причем оптимальное количество модификатора соответствует соотношению: 1 моль модификатора на четыре кратные связи полиэфира.

Новочеркасский политехнический институт  
им. С. Орджоникидзе

Поступила в редакцию  
17 VII 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. R. Huisgen, H. Gotthardt, R. Grashey, Angew. Chemie, 74, 30, 1962.
2. Р. Хюзген, Успехи химии, 35, 150, 1966.
3. А. Н. Чистоклетов, Докторская диссертация, Ленинград, ЛТИ им. Ленсовета, 1973.
4. К. Тада, Н. Нумата, Т. Катсумура, J. Appl. Polymer Sci., 15, 161, 1971.
5. Д. Халси, Д. Фурукава, С. Ямасита, Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber. Inds, Japan, 43, 807, 1970.
6. К. Тада, Н. Нумата, К. Исиака, Т. Катсумура, Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber. Inds, Japan, 43, 996, 1970.
7. А. П. Григорьев, О. А. Федотова, Практикум по технологии поликонденсационных пластических масс, «Высшая школа», 1971.
8. В. И. Кошутин, В. И. Емашев, В. А. Смирнов, Л. М. Данюшин, Авт. свид. 466254; Бюлл. изобретений, 1975, № 13.
9. L. Horner, J. Polymer Sci., 18, 438, 1955.

УДК 541.64 : 537.31

#### ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ОТ ДАВЛЕНИЯ ПОРОШКООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

*Магрупов М. А., Абдурахманов Ю.*

В работах [1, 2] изучено влияние всестороннего давления на электропроводность термически обработанного ПАН. По мнению авторов работы [1], для подобных исследований не подходят порошкообразные образцы, так как их сопоставление зависит от контактов между частицами, тогда как волокна представляют собой монолитные образования. Однако волокна не позволяют получить сведения о переносе носителей тока в широком интервале давлений, так как они разрушаются при нагрузке выше  $8000 \text{ кГ/см}^2$  [3].

Цель настоящей работы — выяснение величины давления, выше которой порошкообразные образцы термообработанного ПАН проявляют свойства монолитного образования, и определение зависимости их электропроводности от больших давлений (выше  $8000 \text{ кГ/см}^2$ ). Исследования проведены на образцах, обработанных в широком интервале температур. Это необходимо для проверки предположения [1], что давление в основном действует на потенциальные барьеры, которые разделяют области с делокализованными электронами. Следует отметить, что подобные исследования необходимы также для учета контактных явлений между частицами порошкообразных образцов при интерпретации их электрических свойств.