

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXII

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 12

1980

УДК 541.64:542.954

### СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИЭФИРОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫМИ 1,3,4-ОКСАДИАЗОЛА

*Асрап Дж., Федотова О. Я., Коршак В. В.,  
Брысин Ю. П., Смирнова Т. А.*

Осуществлена модификация ненасыщенных полиэфиров на основе малеинового и фталевого ангидридов производными 1,3,4-оксадиазола – 2,5-бис-(*m*- или *n*-карбоксифенил)-1,3,4-оксадиазолом и 5,5-бис-(*m*- или *n*-карбоксифенил)-1,3,4-оксадиазолил-2,2. Изучено влияние модифицирующих добавок на процесс образования полиэтиленгликольмалеинатфталатов, их отверждение олигоэфиракрилатами, а также свойства отверженных продуктов. Показано ускоряющее влияние добавок на реакцию поликонденсации. Модифицированные олигоэфиры содержат в молекуле третичный атом азота в структуре оксадиазольного цикла, который оказывает ускоряющее влияние на распад перекисей при сополимеризации с ненасыщенными мономерами и выполняет роль ускорителя. Модифицирующие добавки оказывают положительное влияние на физико-механические свойства отверженных полиэфиров, повышая теплостойкость, твердость и разрушающее напряжение при сжатии. Показано, что изменение указанных свойств определяется влиянием производных 1,3,4-оксадиазола на *цис-транс*-изомеризацию малеинатных звеньев в фумаратные. Степень изомеризации достигает 85%, причем главным образом в начальный период реакции.

В последние годы уделяется много внимания модификации ненасыщенных полиэфиров азотсодержащими соединениями, как с целью ускорения процесса полиэтерификации, так и улучшения физико-механических характеристик композиций на их основе.

В качестве таких соединений были использованы амины [1, 2], амиды [3], имиды кислот [4, 5] и гидразиды кислот [6], производные триазина [7] и др. Большинство из этих соединений эффективно воздействует как на процесс поликонденсации, так и на сополимеризацию ненасыщенных полиэфиров со стиролом. Однако эти вещества почти не оказывают влияния на сополимеризацию ненасыщенных полиэфиров с олигоэфиракрилатами; исключением являются мочевина [3] и производные гидразина [8].

В связи с токсичностью стирола возникает необходимость изыскания путей модификации ненасыщенных полиэфиров, позволяющих облегчить сополимеризацию их с олигоэфиракрилатами. В настоящей работе в качестве таких азотсодержащих модификаторов нами были исследованы соединения, содержащие 1,3,4-оксадиазольные циклы.

Исследовано влияние 2,5-бис-(*m*- или *n*-карбоксифенил)-1,3,4-оксадиазола (ОДА-1) и 5,5-бис-(*m*- или *n*-карбоксифенил)-1,3,4-оксадиазолил-2,2' (ОДА-2) на процесс образования полиэтиленгликольмалеинатфталатов, их отверждение олигоэфиракрилатами, свойства отверженных продуктов, а также на *цис-транс*-изомеризацию малеинатных звеньев в фумаратные.

Для определения оптимальных условий синтеза полиэтиленгликольмалеинатфталатов в присутствии ОДА-1 и ОДА-2 была исследована зависимость изменения кислотных чисел реакционной массы от времени реак-

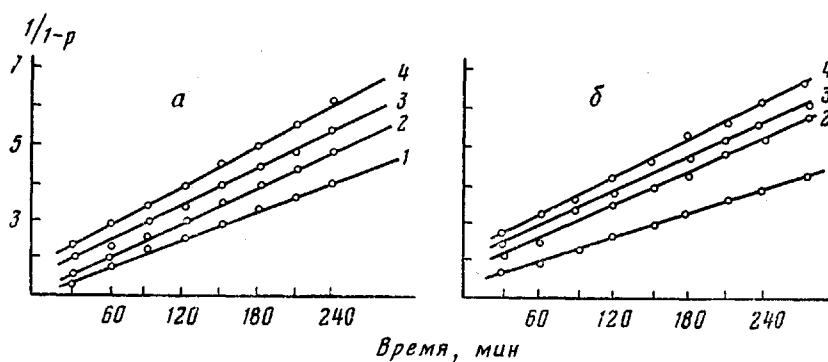


Рис. 1. Зависимость  $\frac{1}{1-p}$  от времени поликонденсации в присутствии ОДА-1 (а) и ОДА-2 (б); количество модификаторов, мол.-%: 1 – 0, 2 – 1, 3 – 5, 4 – 10

ции. Реакцию проводили нагреванием в расплаве 0,35 моля малеинового ангидрида, 0,65 моля фталевого ангидрида, 1,1 моля этиленгликоля при 190, 200 и 220° в токе азота. Модифицирующие компоненты добавляли в количестве 1, 5 и 10 мол.-%, заменяя ими соответствующее количество гликоля.

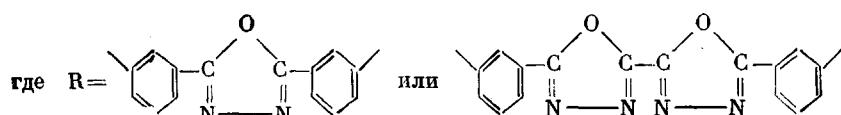
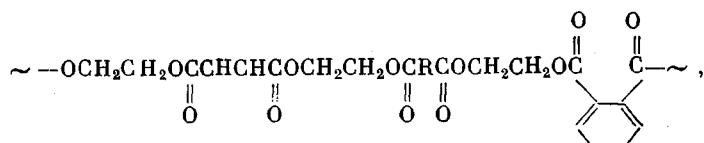
Исследуемый процесс подчиняется закономерностям реакции второго порядка (рис. 1). Сравнение значений констант скорости и энергии активации (табл. 1), полученных в присутствии используемых модификаторов и без них, позволяет сделать вывод о высокой активности модификаторов.

Из полученных данных (рис. 1 и табл. 1) видно, что при увеличении содержания модифицирующего компонента (ОДА-1 и ОДА-2) поликонденсация ускоряется: константы скорости увеличиваются, а энергия активации понижается при всех температурах.

В этом случае, как и при синтезе полиэфиров, модифицированных дигидразидами [6], соблюдается прямая зависимость между содержанием модификатора и константой скорости, причем положение прямых и угол их наклона к оси абсцисс зависят от температуры поликонденсации (рис. 2).

Для доказательства участия ОДА-1 и ОДА-2 в образовании полиэфира за счет свободных карбоксильных групп были исследованы ИК-спектры модифицированных олигоэфиров после фракционного осаждения.

Оказалось, что модифицированные олигоэфиры имеют полосы поглощения в области  $970 \text{ cm}^{-1}$ , характерные для 1,3,4-оксадиазола. На основании полученных данных можно представить фрагмент макромолекул модифицированных олигоэфиров



Для изучения влияния ОДА-1 и ОДА-2 на процесс сополимеризации модифицированные олигоэфиры совмещали с ТГМ-3.

Немодифицированные олигоэфиры полиэтиленгликольмалеинатфталата указанного состава отверждаются обычно системой, состоящей из 3% гидроперекиси изопропилбензола и 8% нафтената кобальта; время желатинизации 24 час.

Полученные нами олигоэфиры содержат в молекуле третичный атом азота в структуре оксациазольного цикла, который может влиять на ускорение распада перекисей и выполнять роль ускорителя.

Таблица 1

Кинетические характеристики образования ненасыщенных олигоэфиров, модифицированных производными 1,3,4-оксациазола

| Модифицирующий компонент | Содержание модификатора, мол. % | Константа скорости реакции, $k \cdot 10^3$ , л/моль·с |      |      | Энергия активации, ккал/моль |
|--------------------------|---------------------------------|---|------|------|------------------------------|
|                          |                                 | 190°  | 200° | 220° |                              |
| ОДА-1                    | —                               | 16,6  | 18,7 | 30,0 | 9,335                        |
|                          | 1                               | 25,0  | 26,1 | 35,4 | 3,952                        |
|                          | 5                               | 26,0  | 28,0 | 39,5 | 3,490                        |
|                          | 10                              | 27,7  | 30,0 | 44,4 | 2,730                        |
| ОДА-2                    | 1                               | 26,1  | 30,1 | 37,8 | 3,220                        |
|                          | 5                               | 27,5  | 33,5 | 41,6 | 2,966                        |
|                          | 10                              | 29,7  | 39,6 | 45,4 | 2,377                        |

Как видно из табл. 2, время желатинизации значительно уменьшается при использовании исследуемых модификаторов.

Были изучены некоторые физико-механические и теплофизические свойства модифицированных полиэфиров в зависимости от содержания ОДА-1 и ОДА-2 в сравнении с немодифицированным полиэфиром. Okazaloсь (табл. 2), что наибольшей реакционной способностью в процессе

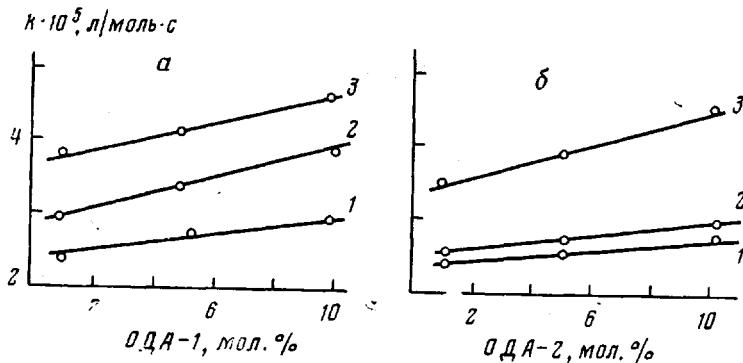


Рис. 2. Зависимость констант скорости поликонденсации от количества ОДА-1 (а) и ОДА-2 (б): 1 — 190, 2 — 200, 3 — 220°

сополимеризации обладают олигоэфиры, модифицированные 10 мол. % ОДА-1 и 5 мол. % ОДА-2 (время желатинизации соответственно 17 и 13 мин). Термостойкость, твердость и разрушающее напряжение при сжатии повышаются с увеличением содержания модификаторов в пределах до 10 мол. %. Дальнейшее увеличение количества модификаторов не дает положительного результата (табл. 2).

Для выяснения причин улучшения физико-механических свойств полиэфиров в присутствии производных 1,3,4-оксациазола было изучено влияние этих соединений на процесс цис-транс-изомеризации малеинатных звеньев в фумаратные в процессе синтеза. При изучении зависимости ненасыщенных полиэфиров от соотношения в них малеинатных и фумаратных звеньев было показано [9, 10], что сополимеры фумаратов во всех

Таблица 2

## Свойства композиций на основе ненасыщенных полизифиров, модифицированных производными 1,3,4-оксациазола

| Модифи-<br>катор | Содержа-<br>ние моди-<br>фикатора,<br>мол. % | Время син-<br>теза, час | Время желатинизации<br>при |         | Физико-механические показатели     |   |  |   |  | Водопогло-<br>щение<br>за 24 часа, % | Золь-<br>фракция, % |
|------------------|--|-------------------------|----------------------------|---------|------------------------------------|---|--|---|--|--------------------------------------|---------------------|
|                  |  |                         | 20°                        | 70°     | теплостой-<br>кость<br>по Вика, °C | твердость<br>по Бринеллю,<br>кГ/см <sup>2</sup> | разрушающее<br>напряжение<br>при сжатии,<br>кГ/см <sup>2</sup> | ударная<br>вязкость,<br>кГ·см/см <sup>2</sup> | статическое<br>напряжение<br>при изгибе,<br>кГ/см <sup>2</sup> |                                      |                     |
| Нет              | -  | 9,5                     | ≥4 час                     | ≥35 мин | 155–165                            | 8–14  | 900–1400   | 2–3   | 400–500  | 0,2–0,25                             | не опреде-<br>ляли  |
| ОДА-1            | 1  | 9,0                     | 4,5                        | 25      | 170                                | 16,35   | 1408   | 4,983   | 564,5  | 0,138                                | 7,9                 |
|                  | 5  | 6,0                     | 5,0                        | 28      | 172                                | 16,325  | 1780   | 3,46  | 585,5  | 0,161                                | 7,5                 |
|                  | 10   | 5,25                    | 5,5                        | 17      | 180                                | 14,885  | 2105   | 3,36  | 615  | 0,169                                | 7,0                 |
|                  | 100  | 5,5                     | 6,8                        | 25      | 179                                | 14,85   | 1590   | 2,16  | 456  | 0,167                                | 6,5                 |
| ОДА-2            | 1  | 5,5                     | 5,5                        | 16      | 171                                | 14,14   | 1290   | 3,38  | 487,5  | 0,132                                | 9,0                 |
|                  | 5  | 5,25                    | 6,7                        | 13      | 170                                | 16,9  | 2260   | 3,62  | 574,5  | 0,147                                | 8,3                 |
|                  | 10   | 4,5                     | 5,7                        | 20      | 169                                | 16,4  | 1750   | 3,96  | 488  | 0,166                                | 7,0                 |
|                  | 100  | 3,2                     | 5,0                        | 22      | 168                                | 12,5  | 1530   | 4,09  | 454  | 0,163                                | 6,5                 |

случаях имеют более высокие показатели твердости и разрушающего напряжения при изгибе и сжатии, а также теплостойкости; это различие связано с большой глубиной отверждения и меньшей склонностью фумаратных двойных связей к присоединению гликолей в процессе синтеза.

Было показано, что амиды [3], амины [9, 2], особенно пиридины, катализитически действуют на процесс цис-транс-изомеризации.

Для изучения влияния модификаторов мы определяли степень изомеризации малеинатов в фумараты в процессе синтеза в присутствии и в отсутствие ОДА-1 и ОДА-2.

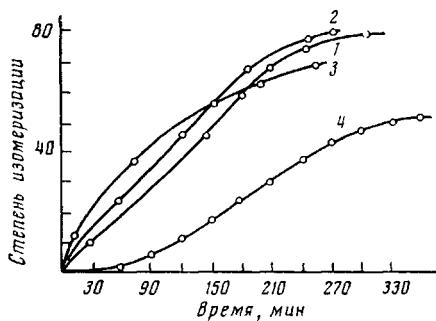


Рис. 3. Зависимость степени изомеризации малеинатов в фумараты в присутствии ОДА-1 (1), ОДА-2 (2, 3) и без модификатора (4). Количество модификаторов, мол. %: 1 - 1, 2 - 5, 3 - 10

Изомеризацию изучали полярографическим методом раздельного определения малеинатных и фумаратных звеньев. Согласно литературным данным, этот метод отличается относительной простотой и высокой точностью [11]. Измерения проводили в полярографе ППГ-1С.

Из рис. 3 видно, что производные 1,3,4-оксациазола оказывают сильное воздействие на степень изомеризации, особенно в начальный период конденсации.

В конечных продуктах поликонденсации, полученных в присутствии модификаторов, имела место высокая степень изомеризации (до 85%) малеинатов в фумараты, которая достигается значительно быстрее, чем в случае синтеза ненасыщенных олигоэфиров без модификатора.

Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию  
7 VIII 1979

#### Литература

1. Англ. пат. 1129361, 1970.
2. Пат. ФРГ 2446754, 1974.
3. Ю. П. Брысин, О. Я. Федотова, Т. А. Смирнова, Пласт. массы, 1977, № 9, 64.
4. Пат. ФРГ 1570273, 1966.
5. В. К. Скубин, Д. Ф. Кугельов, В. В. Коршак, А. Д. Валгин, Авт. свид. 299519, 1969; Бюлл. изобретений, 1971, № 12, стр. 93.
6. Дж. Аспар, В. В. Коршак, О. Я. Федотова, Ю. П. Брысин, Т. А. Смирнова, О. И. Сиверцева, Высокомолек. соед., Б21, 540, 1978.
7. А. Д. Валгин, В. П. Воробьев, В. Н. Коршак, Д. Ф. Кугельов, Авт. свид. 294840, 1967; Бюлл. изобретений, 1971, № 7, стр. 73.
8. Дж. Аспар, О. Я. Федотова, Ю. П. Брысин, В. В. Коршак, Т. А. Смирнова, Пласт. массы, 1978, № 11, 17.
9. C. Bischof, R. Kiessig, H. Tohn, Plaste Kautschuk, 1968, № 2, 59.
10. P. Penczek, T. Lewandoska, Polymery, Trzodywa Wielkoczast, 17, 802, 1970.
11. S. S. Feyer, T. E. Bockstahler, C. A. Brown, J. Rosenthal, Ind. Engng Chem., 46, 1643, 1954.

**SYNTHESIS AND STUDY OF UNSATURATED POLYESTERS MODIFIED  
BY 1,3,4-OXADIAZOLE DERIVATIVES**

*Asrar J., Fedotova O. Ya., Korshak V. V.,  
Brysin Yu. P., Smirnova T. A.*

**S u m m a r y**

The unsaturated polyesters on the basis of maleic and phthalic anhydrides have been modified by the derivatives of 1,3,4-oxadiazole: 2,5-bis-(*m*- or *p*-carboxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole and 5,5-bis-(*m*- or *p*-carboxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole-2,2. The influence of modifying additives on the formation of polyethylene glycol maleatophthalates, their curing by oligoetheracrylates and the properties of cured products was studied. The accelerating action of additives on the polycondensation was shown. The modified polyesters contain a tertiary nitrogen atom in the oxadiazole ring accelerating the decay of peroxides during the copolymerization with unsaturated monomers. The modifying additives enhance the heat stability, hardness and compression breaking stress of cured polyesters. It has been shown that the change of these properties is related with the effect of 1,3,4-oxadiazole derivatives on the *cis-trans*-isomerization of maleate units into fumarate units. The isomerization degree attains 85%, mainly is the initial stage of the reaction.

---