

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Н. Карпухин, Е. М. Слободецкая, Успехи химии, 42, 391, 1973.
2. О. Н. Карпухин, Е. М. Слободецкая, Высокомолек. соед., А18, 2700, 1976.
3. H. C. Beachall, J. W. Barbet, J. Polymer Sci., 45, 451, 1960.
4. M. Iring, T. Kellen, F. Tüdos, Macromolek. Chem., 175, 467, 1974.
5. T. Kelen, M. Iring, F. Tüdos, Europ. Polymer J., 12, 35, 1976.
6. Е. Т. Денисов, Ю. Б. Шилов, Высокомолек. соед., 9, 1812, 1969.
7. M. U. Amin, G. Scott, L. M. K. Filleherath, Europ. Polymer J., 11, 85, 1975.
8. C. H. Chew, L. M. Kan, G. Scott, Europ. Polymer J., 13, 361, 1977.
9. М. Гейлорд, Г. Марк, Линейные и стереорегулярные полимеры, Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 171.
10. A. Willeouze, J. Polymer Sci., 34, 569, 1959.
11. G. A. Pampillo, N. C. Devis, P. C. Chiang, J. Polymer Sci., 2, A-2, 841, 1973.
12. Дж. Кальверт, Дж. Питтс, Фотохимия, «Мир», 1974.
13. G. H. Hartley, T. E. Guillet, Macromolecules, 1, 165, 1968.
14. D. T. Carlsson, D. M. Wiles, Macromolecules, 2, 587, 1969.
15. V. Pozzi, A. E. Silvers, L. Giuffre, J. Appl. Polymer Sci., 19, 923, 1975.

УДК 541.64:542.954

ИЗУЧЕНИЕ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ И ОТВЕРЖДЕНИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИЭФИРОВ

*Асадар Дж., Федотова О. Я., Коршак В. В.,
Брысин Ю. П., Смирнова Т. А., Целыховская Е. С.*

Ненасыщенные полиэфиры являются одними из важнейших материалов, находящих применение в различных отраслях техники. В связи с расширением областей их применения возникает необходимость интенсификации процессов получения и переработки этих полимеров.

Известно, что некоторые азотсодержащие соединения [1, 2] катализируют реакцию образования ненасыщенных олигоэфиров и выполняют роль ускорителей при сополимеризации их с непредельными мономерами.

Нами было уже показано катализитическое действие дигидразидов некоторых алифатических дикарбоновых кислот на реакцию образования алифатических ненасыщенных полиэфиров [3, 4].

В настоящей работе изучено влияние дигидразидов ряда алифатических кислот на полиэтерификацию, а также влияние некоторых из них (дигидразидов щавелевой, глутаровой и адициновой кислот) на процесс отверждения и свойства ненасыщенных полиэфиров.

За основу была взята промышленная смола марки НПС-609-21М.

Для изучения зависимости каталитической активности различных алифатических дигидразидов от их строения на процесс полиэтерификации была поставлена серия опытов, в которой синтез олигоэфиров по рецептуре НПС-609-21М осуществляли в присутствии 0,1 мол. % различных дигидразидов.

Как видно из рис. 1, поликонденсация в присутствии дигидразидов алифатических дикарбоновых кислот подчиняется закономерностям реакции второго порядка. Ниже приведены значения констант скорости поликонденсации при 190° (10 мол. % гликоля заменяли дигидразидом соответствующей кислоты).

Дигидразид кислоты	Нет	Щавелевой	Малоновой	Янтарной	Глутаровой
$k \cdot 10^5, \text{ л}/\text{моль} \cdot \text{с}$	16,6	50,5	78,5	49,5	64,0
Дигидразид кислоты	Адициновой	Пимелино- вой	Пробковой	Азелаино- вой	Себацино- вой
$k \cdot 10^5, \text{ л}/\text{моль} \cdot \text{с}$	77,0	57,3	37,4	62,2	74,5

Таблица 1

**Кинетические характеристики образования ненасыщенных олигоэфиров
(НПС-609-21М) модифицированных дигидразидами кислот**

Дигидразид кислоты	Содержание модифицирующего компонента, мол. %	Константа скорости реакции ($k \cdot 10^5$, л/моль·с) при температуре			Энергия активации, ккал/моль
		180°	190°	200°	
Без модификатора	—	14,3	16,6	18,7	9,3
Себациновой	0,5	39,9	40,9	62,0	8,1
	1	42,5	44,5	66,5	7,8
	5	53,5	58,0	77,2	5,4
	10	67,9	74,5	83,5	3,5
Адипиновой	0,5	54,2	59,0	75,0	6,4
	1	56,0	61,0	75,4	5,8
	5	62,0	68,5	77,5	3,6
	10	70,7	77,0	80,2	2,2

Таблица 2

Свойства отверженных композиций на основе ненасыщенных полизифиров НПС-609-21М, модифицированных дигидразидами *

Дигидразид кислоты	Содержание дигидразида, мол. %	Физико-механические показатели								
		Время желатинизации при температуре		тепло-стойкость по Вика, °С	твёрдость	сжатие	ударная вязкость, кГ/см ²	статическое напряжение при изгибе, кГ/см ²	водопоглощение, %	
		20°, час	70°, мин							
—	—	Не более 24	Не более 35	155–165	8–14	900–1400	2–3	400–500	0,5–0,25	
Адипиновой	1	4,75	12,0	170	15,97	1630	5,41	553	0,166	
	5	6,00	21,7	180	14,67	1396	5,65	433	0,150	
	10	11,50	22,5	166	14,80	1240	3,40	570,5	0,137	
Глутаровой	1	5,00	26,6	162	14,15	1810	3,51	458	0,224	
	5	5,15	18,0	168	14,15	1710	3,49	448,5	0,165	
	10	6,40	20,0	170	13,55	968	3,46	414	0,120	
Щавелевой	1	11,3	24,0	164	15,40	1865	4,10	607	0,163	
	5	5,1	18,0	177	16,00	1745	3,43	411	0,141	
	10	7,8	18,0	170	13,95	2090	3,28	413	0,120	

* На 100 вес. ч. полизифира использовали 40 вес. ч. ТГМ-3.

Для изучения влияния количества дигидразидов на ход реакции полизифиро-акрилатной модификации были использованы дигидразиды себациновой и адипиновой кислот в количестве от 0,5 до 10 мол.%; синтез осуществляли при 180, 190 и 200°. Оказалось, что увеличение количества дигидразида приводит к увеличению констант скорости и уменьшению энергии активации (табл. 1).

Зависимость между содержанием дигидразида и константами скорости имеет линейный характер, причем положение прямых и угол их наклона к оси абсцисс зависят от температуры поликонденсации (рис. 2).

Полученные растворы модифицированных олигоэфиров в ТГМ-3 оказались способными к отверждению при комнатной температуре в присутствии системы инициатор — ускоритель (4% гидроперекиси бензола + 7% нафтената кобальта). Введение в молекулу полизифира гидразидной групп-

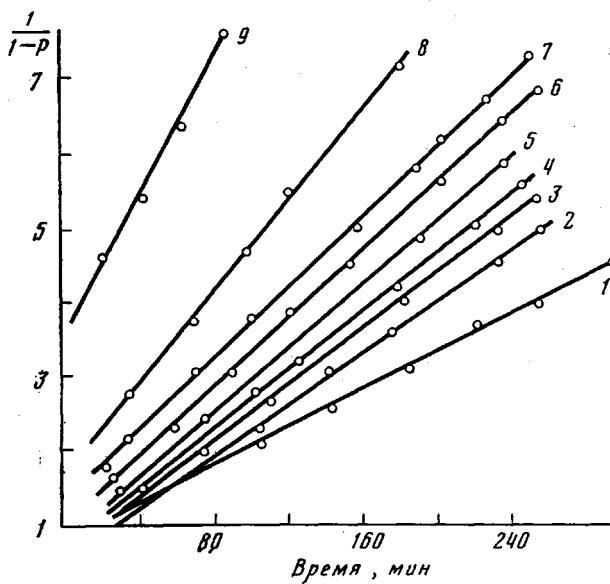


Рис. 1. Зависимость от времени $1/(1-p)$. Поликонденсация без модификатора (1) и в присутствии дигидразидов янтарной (2), щавелевой (3), пимелиновой (4), азелаиновой (5), глутаровой (6), себациновой (7), адипиновой (8), пимелиновой (9) кислот

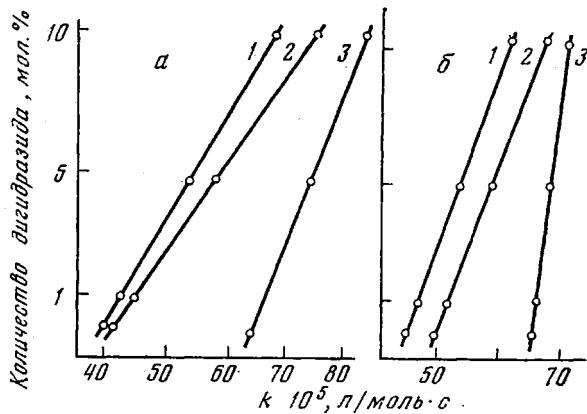


Рис. 2. Зависимость констант скорости поликонденсации от содержания дигидразидов себациновой (а) и адипиновой кислот (б); 1 – 180, 2 – 190, 3 – 200°

пы ускоряет желатинизацию. Причем хорошие результаты получены в присутствии 1 мол. % дигидразидов.

При изучении влияния дигидразидов на свойства НПС-609-21М нами были использованы дигидразиды щавелевой, глутаровой и адипиновой кислот в количестве от 1 до 10 мол. %.

Из данных (табл. 2) можно сделать вывод о том, что введение этих модификаторов улучшает свойства промышленной смолы НПС-609-21М, причем в большинстве случаев эти свойства становятся максимальными уже при введении 1 мол. % дигидразида. Дальнейшее увеличение количества дигидразида оказывает положительное влияние только на водостойкость полимера.

На ИК-спектрах модифицированных полимеров были обнаружены полосы поглощения в области 3200–3300 cm^{-1} , характерные для NH-связи.

При увеличении количества дигидразида выше 1 мол.% было обнаружено понижение интенсивности полосы поглощения связи $\text{C}=\text{N}$, что, по-видимому, связано со структурированием по двойным связям. Это предположение подтверждается значительным увеличением вязкости реакционной массы.

Полиэфиры были получены в расплаве при 180, 190 и 200°.

Соотношение этиленгликоль : малеиновый ангидрид : фталевый ангидрид составляло 1,1 : 0,65 : 0,35. Часть гликоля заменили на соответствующее количество дигидразида. Синтез проводили до кислотного числа 32–35. Полученные олигоэфиры растворяли в ТГМ-3 при 120°. Кинетику поликонденсации изучали по изменению кислотных чисел.

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

Поступила в редакцию
6 VIII 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. В. К. Скубин, Д. Ф. Кутепов, В. В. Коршак, А. Д. Валгин, Авт. свид. 299519, 1971; Бюлл. изобретений, 1971, № 12.
2. Пат. ФРГ 150273.
3. Дж. Аспар, В. В. Коршак, О. Я. Федотова, Ю. П. Брысин, О. И. Сиверцева, Т. А. Смирнова, Высокомолек. соед., Б20, 540, 1978.
4. Дж. Аспар, В. В. Коршак, О. Я. Федотова, Ю. П. Брысин, Т. А. Смирнова, Пласт. массы, 1978, № 11, 17.

УДК 541.64:536.4

ОСОБЕННОСТИ ПИРОЛИЗА ПОЛИИМИДОВ С ДИФЕНИЛКАРБОРАНОВЫМИ ФРАГМЕНТАМИ В ЦЕПИ

Аксенов А. И., Бурцева Т. А., Валецкий П. М.,
Виноградова С. В., Коршак В. В.

Специфическое поведение карбонасодержащих полимеров при повышенных температурах в случае, например, фенолкарборанформальдегидного резита [1] проявилось в том, что при его пиролизе (1000°, аргон) из органических продуктов распада выделяется лишь метан [2]. Это можно приписать тому, что более тяжелые продукты пиролиза, благодаря наличию в резитах наряду с обычной сеткой резитов неорганической сетки с В–В- или В–О–В–связями, не выходят из матрицы полимера и участвуют в образовании карбонизованного остатка.

Настоящая работа посвящена исследованию пиролиза линейных полигетероариленкарборанов – полииimidов с дифенил-о- и *m*-карборановыми фрагментами в цепи, полученными исходя из диангидридов 1,2- и 1,7-бис-(3,4-дикарбоксифенил)карборанов [3] (табл. 1). Для сравнения был также исследован пиролиз известного полииимида на основе диангидрида дифенилоксидетракарбоновой кислоты и 4,4'-диаминодифенилоксида. Пиролиз образцов проводили в ячейке, расположенной непосредственно в газовом тракте колонок газожидкостного хроматографа при 1000° в атмосфере аргона (подробнее описано в работе [2]).

На пирограммах (рис. 1) приведено относительное содержание основных газообразных и низкомолекулярных продуктов, выделившихся в заметных количествах в процессе пиролиза. Данные о продуктах, выделившихся в незначительных количествах, представлены в табл. 2.

Для всех исследованных полимеров характерно образование широкого спектра продуктов деструкции в отличие от карбонасодержащих фенолформальдегидных резитов.