

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ СМЕШАННЫХ
ПОЛИЭФИРОВ АКРИЛОВОГО РЯДА**

A. A. Берлин, Г. Л. Попова, Е. Ф. Исаева

В настоящем сообщении описаны результаты изучения связи между строением полиэфиракрилатов [1,2], их способностью к трехмерной полимеризации и основными физико-механическими свойствами полимеров. Исследование подвергались диметакрилат(*бис*-этоксигликоль)фталат, диметакрилат(*бис*-диэтоксигликоль)фталат, диметакрилат (*бис*-триэтоксигликоль)себацинат, тетраметакрилат(*бис*-глицерин)фталат и тетраметакрилат(*бис*-глицерин)себацинат. Перечисленные вещества отличались величиной и гибкостью групп, образующих поперечные связи пространственной структуры полимера, а также числом реакционноспособных двойных связей. Полимеризацию проводили при 65 и 20—25° в присутствии перекиси бензоила.

Экспериментами было установлено, что процесс полимеризации тетра- и октафункциональных полиэфиракрилатов во всех случаях протекает с индукционным периодом, в течение которого вязкость и показатель преломления не изменяются. В последующий период наблюдается мгновенное желирование всей массы мономера с полной потерей текучести и переходом в нерастворимые трехмерные полимеры.

Для выяснения влияния молекулярной функциональности полиэфиракрилатов на их способность к трехмерной полимеризации сравнивали скорости полимеризации октафункционального тетраметакрилат(*бис*-глицерин)фталата и тетрафункционального диметакрилат(*бис*-триэтоксигликоль)фталата (рис. 1). Как видно на рисунке, с увеличением функциональности скорость полимеризации исследуемых полиэфиров резко возрастает.

Октафункциональные полиэфиракрилаты [тетраметакрилат(*бис*-глицерин)фталат и себацинат], в отличие от тетрафункциональных полиэфиракрилатов, способны в присутствии перекиси бензоила образовывать стеклообразные полимеры при 20—25° (рис. 2).

Рассмотрение кривых рис. 2 показывает, что при полимеризации октафункциональных полиэфиракрилатов при 20—25° в присутствии 1% перекиси бензоила через пять суток образуется 70% нерастворимого полимера; дальнейшая полимеризация проходит медленнее. Выход нерастворимого полимера через 15 суток достигает 82—85%. Сравнение кривых 1 и 2 рис. 2 показывает, что скорость полимеризации различных эфиров одной и той же функциональности зависит от удаленности реакционноспособных групп. Так, тетраметакрилат(*бис*-глицерин)себацинат (кривая 2) полимеризуется медленнее, чем тетраметакрилат(*бис*-глицерин)фталат (кривая 1), что можно объяснить увеличением пространственного влияния радикала, заключенного между двойными связями мономера.

В ходе работы было установлено, что кислород воздуха ингибирует реакцию полимеризации метакриловых эфиров, а введение сиккатива, например сиккатива № 7640 (35,5%-ного раствора сплава резината кобальта с высыхающим маслом и свинцово-марганцевым линолеатом в уайт-спирите) устраняет это влияние. Как видно из рис. 2, сиккатив увеличивает

скорость полимеризации октафункциональных эфиров при 20—25°. Выход нерастворимого полимера через пять суток достигал 85%, а через 10 суток — 92%. Дальнейшая выдержка в течение 20 суток приводила к увеличению выхода полимера только на 3%. Значительно ускоряется полимеризация полиэфиракрилатов (ПЭА) при добавке к полиэфиру

0,15—0,3% диметиланилина и последующем введении перекиси бензоила и сиккатива. Применяя такой комплексный метод инициирования, можно за несколько часов осуществить полимеризацию при 20° не только окта-, но и тетрафункциональных полиэфиров с выходами нерастворимого полимера до 90—95%. Образующееся в этом случае нестойкое соединение пере-

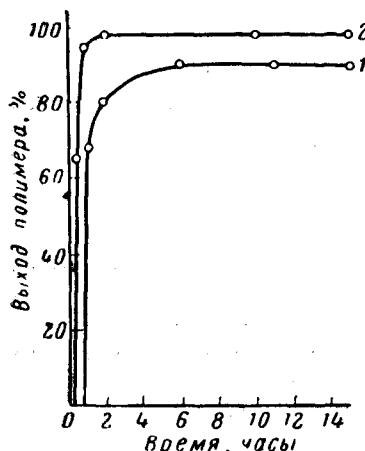


Рис. 1. Сравнение скоростей полимеризации тетра- и октафункциональных полиэфиракрилатов.

1 — диметакрилат(бис-триэтиленгликоль)фталат,
2 — тетраметакрилат(бис-гицерин)фталат

киси бензоила и диметиланилина резко снижает энергию активации при образовании активных центров [3].

Различие в строении полифункциональных смешанных эфиров метакриловой кислоты должно отразиться на величине объемных усадок при полимеризации и физико-механических свойствах полимеров. Исследование кинетики усадочных явлений при полимеризации полиэфиракрилатов показало, что в ряду тетрафункциональных эфиров с увеличением расстояния между функциональными группами объемные усадки уменьшались.

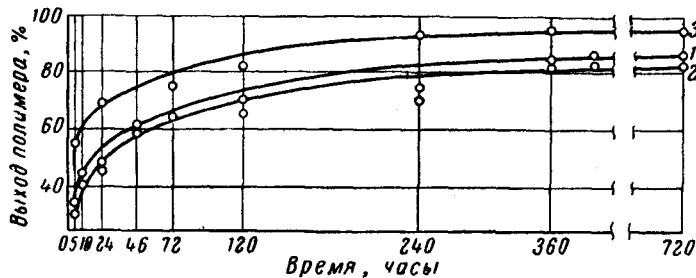


Рис. 2. Полимеризация полиэфиракрилатов при 20° в присутствии перекиси бензоила и сиккатива:

1 — тетраметакрилат(бис-гицерин)фталат (1% перекиси бензоила),
2 — тетраметакрилат(бис-гицерин)себацинат (1% перекиси бензоила),
3 — тетраметакрилат(бис-гицерин)фталат (1% перекиси бензоила, добавлен сиккатив № 7640)

Так, диметакрилат(бис-этиленгликоль)фталат имел объемную усадку, равную 5,4%, а диметакрилат(бис-триэтиленгликоль)себацинат — 1,6%. Это указывает на то, что с увеличением расстояния между двойными связями мономера образуются полимеры с более рыхлой упаковкой макромолекул [2].

В ряде октафункциональных полиэфиракрилатов изменение расстояния между парами двойных связей практически не влияет на объемные усадки при полимеризации. Так, тетраметакрилат(бис-гицерин)фталат и тетраметакрилат(бис-гицерин)себацинат имели одинаковую усадку, равную 0,5%. Этот факт находится в полном согласии с положением, опре-

деляющим влияние на объемные усадки при трехмерной полимеризации величины и гибкости «сшивающих групп». Действительно, удаление диметакрилатглицериновых групп в молекуле исследованных октафункциональных полиэфиракрилатов не изменяет расстояния между парами соседних цепей и, следовательно, практически не сказывается на изменении объема на первой стадии трехмерной полимеризации мономера.

Влияние строения полифункциональных эфиров метакриловой кислоты на физико-механические свойства полимерных продуктов характеризовалось величиной удельной ударной вязкости и твердостью. Данные испытаний физико-механических свойств полимеров приведены в табл. 1; указанные в ней полимеры неплавки и нерастворимы.

Таблица 1
Физико-механические свойства полимеров

№ п.п.	Полимер	Уд. ударная вязкость, кг/см/см ²	Твердость по Бринелю, кг/мм ²
1	Диметакрилаттриэтиленгликоля	2,0	10,9
2	Диметакрилат(бис-этиленгликоль)фталата	6,0	24,0
3	Диметакрилат(бис-диэтиленгликоль)фталата	10,8	26,7
4	Диметакрилат(бис-триэтиленгликоль)фталата	19,3	30,5
5	Диметакрилат(бис-триэтиленгликоль)себацината	25,5	40

Как видно из табл. 1, удельная ударная вязкость и твердость неплавких стеклообразных полимерных полиэфиракрилатов возрастает с уменьшением плотности упаковки спицых цепных макромолекул (см. № 1—4, табл. 1) и с увеличением гибкости сшивающих групп (см. № 4 и 5, табл. 1).

Причиной повышения твердости с увеличением длины и гибкости перечных связей, по-видимому, является уменьшение внутренних напряжений, обычно возникающих вследствие объемных усадок при переходе от мономера к полимеру.

Как видим, все приведенные экспериментальные данные полностью подтверждают ранее высказанные теоретические положения о возможном пути решения проблемы синтеза трехмерных карбоцепных полимеров, сочетающих теплостойкость с высокой твердостью и прочностью к динамическим (ударным) нагрузкам при минимальных внутренних напряжениях, обусловленных контракцией при полимеризации.

Простота технологии получения, экономическая доступность исходного сырья, нелетучесть, возможность в широких пределах регулировать скорость полимеризации, высокие прочностные и электроизоляционные характеристики открывают перед полиэфиракрилатами широкие перспективы применения в качестве связующих армированных пластиков, литьевых масс, компаундов, компонентов kleевых и лаковых композиций, специальных паст и других типов полимерных материалов.

Для подтверждения сказанного ограничимся некоторыми данными о прочности kleевых соединений, полученных с применением полиэфиракрилатных kleев ПК-5 и ВК-32.70 (табл. 2) [4], а также стеклопластиков на основе полиэфиракрилатных связующих (табл. 3).

Приводимые данные свидетельствуют о широких возможностях технического использования полиэфиракрилатов. Следует особо отметить, что стеклопластики на основе полиэфиракрилатных связующих по проч-

Таблица 2

Прочность клеевых соединений с применением клеев на основе полиэфиракрилатов

Склейываемые материалы	Предел прочности на склеивание, кг/см ²	Марка клея	Разрушение по неметаллическому материалу, %
Дуралюмин — дуралюмин	145	ПК-5	—
Сталь — сталь (марка Я1Т)	150	ПК-5	—
Органическое стекло — органическое стекло	250	ВК-32-70	100
Дуралюмин — дельта-древесина	136	ПК-5	80
Дуралюмин — стекло — текстолит	133	То же	50
Дуралюмин — фанера	146	»	90
Дуралюмин — силикатное стекло	79	»	100

П р и м е ч а н и е. Прочность клеевых соединений при 60° уменьшается на 50%.

Таблица 3

Основные физико-механические свойства стеклотекстолита на основе полиэфиракрилатов (тип 911)

Наименование показателей	Контактный стеклотекстолит	
	холодного отверждения (20°, 1 атм)	горячего отверждения (60—120°, 1 атм)
Удельный вес, г/см ³	1,55	1,55
Предел прочности в кг/см ² при:		
α — растяжении	2450—3000	2800—4000
β — сжатии	650—1300	860—1500
γ — статическом изгибе	1075—2850	1700—2200
ε — сдвиге	27—50	41—56
Удельная ударная вязкость (толщина образцов 10 мм), кг/см/см ²	400—500	450—550
Теплостойкость по Мартенсу, °C	—	285—295
Водопоглощение за 24 часа, %	0,5	0,5

П р и м е ч а н и е. Таблица составлена по данным Авраамина.

ности при ударных нагрузках несомненно занимают первое место среди известных в настоящее время конструкционных неметаллических материалов.

Выводы

1. Исследована зависимость скорости полимеризации и основных физико-механических свойств стеклообразных полимеров смешанных полиэфиров акрилового ряда (полиэфиракрилатов) от числа акриловых групп, расстояния между двойными связями и гибкости «мостиковых групп» полиэфиракрилатов.

2. Увеличение числа акриловых групп в молекуле полиэфиракрилата с двух до четырех резко повышает полимеризационную активность и позволяет полимеризовать полиэфиракрилаты в присутствии перекисных инициаторов при 20°.

3. Применение в качестве инициаторов смеси перекиси бензоила и кобальтовых или свинцово-марганцевых сиккативов устраниет ингибирующее влияние кислорода воздуха при полимеризации полиэфиракрилатов (ПЭА).

4. Увеличение расстояния между двойными связями тетрафункциональных ПЭА уменьшает объемные усадки при трехмерной полимеризации ПЭА до 0,5—2 %. В ряду октафункциональных ПЭА [тетраметакрилат(бис-глицерин)фталат, тетраметакрилат(бис-глицерин)себацинат] изменение расстояния между парами двойных связей практически не влияет на контракцию при полимеризации.

5. Увеличение расстояния между двойными связями и повышение гибкости мостиковых связей в ПЭА повышает удельную ударную вязкость и твердость трехмерных полимеров полизифирокрилатов.

6. Опыт практического применения ПЭА показал, что эта новая группа веществ позволяет получать различные полимерные материалы (стеклопластики, волокнистые пластики, электроизоляционные компаунды, клеи, пасты и др.), сочетающие прочность к динамическим и статическим нагрузкам, высокую твердость, стойкость к растворителям, топливу и маслам и теплостойкость.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт авиационных материалов

Поступила в редакцию
29 IX 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Б е р л и н, В. А. К р а в ц о в а, Е. Ф. Р о д и о н о в а, Авт. свид. 77902, 10.XII.1947.
2. А. А. Б е р л и н, Г. Л. П о п о в а, Е. Ф. И са е в а, Докл. АН СССР, 123, 282, 1958.
3. В. С. К л и м е н к о, В. А. К а р г и н, А. Н. К и т а й г о р о д с к и й, сб. «Химия и физическая химия высокомолекулярных соединений», Изд. АН СССР, М., 1952, стр. 231.
4. Д. А. К а р д а ш о в, Хим. наука и пром-сть, 2, 602, 1957.

POLYMERIZATION OF MIXED POLYESTERS OF THE ACRYLIC SERIES AND PROPERTIES OF THE POLYMERS

A. A. Berlin, G. L. Popova, E. F. Isaeva

S u m m a r y

A study has been made of the relation between the structure and number of acrylic groups of some types of polyesteracrylates (PEA), of their capacity for tri-dimensional polymerization and of the basic properties of the vitreous polymers formed. The presence of four acrylic groups in the PEA molecule has been shown to cause their hardening at 20° by benzoyl peroxide even in the absence of activators (dimethylalanine, siccatives). Increase in the inter-double-bond distances in tetrafunctional PEA lowers the bulk contraction during polymerization to 0.5—2%, and raises the specific impact viscosity and hardness of the polymers. Fields for the practical utilization of PEA as binders, adhesives, compoundings, coatings, pastes, etc. have been discussed.