

**СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИЭФИРОВ
С ВИНИЛЬНЫМИ МОНОМЕРАМИ**

**VI. ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИМЕРОВ
НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИЭФИРОВ И ВИНИЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ**

C. C. Спасский, M. E. Матыкова, A. B. Токарев

В ранее проведенных работах была исследована сополимеризация ненасыщенных полиэфиров (M_1) — полидиэтиленгликольфумарата и поли-1,3-бутиленгликольфумарата с винильными мономерами (M_2) — стиролом, винилацетатом, акрилонитрилом, метилметакрилатом и определены для этих систем константы сополимеризации [1, 2]. Константы сополимеризации для исследованных систем приведены в таблице.

Константы сополимеризации (r_1 и r_2) для полиэфиров и винильных мономеров при 60°

Системы	r_1	$1/r_1$	r_2	$1/r_2$
Полидиэтиленгликольфумарат (I) + стирол	$1,46 \pm 0,53$	0,68	$0,03 \pm 0,03$	33,00
I + акрилонитрил	$1,06 \pm 0,33$	0,94	$0,87 \pm 0,10$	1,15
I + метилметакрилат	$0,25 \pm 0,25$	4,00	$2,00 \pm 0,15$	0,50
I + винилацетат	$0,20 \pm 0,10$	5,00	$0,045 \pm 0,15$	22,20
Поли-1,3-бутиленгликольфумарат (II) + стирол	$3,00 \pm 0,4$	0,33	$0,33 \pm 0,03$	33,00
II + акрилонитрил	$1,12 \pm 0,20$	0,89	$1,03 \pm 0,20$	0,97
II + метилметакрилат	$0,50 \pm 0,25$	2,00	$2,10 \pm 0,15$	0,50
II + винилацетат	$0,20 \pm 0,20$	5,00	$0,15 \pm 0,07$	6,66

Константы сополимеризации показывают, что при сополимеризации полиэфиров с акрилонитрилом получаются азеотропы при всех соотношениях исходных компонентов. При сополимеризации полиэфиров с винилацетатом получаются сополимеры азеотропного состава только при соотношении исходных компонентов 1 : 1 (из расчета на прореагировавшие двойные связи полиэфира, перешедшего в сополимер). Сополимеризация полиэфиров со стиролом и метилметакрилатом не дает сополимеров азеотропного состава. В соответствие с диаграммами интегрального состава [1, 2] при сополимеризации полиэфиров со стиролом более однородный продукт получается при избытке в исходной смеси полиэфира, а в случае метилметакрилата — при избытке винильного мономера.

При расчете структур азеотропных сополимеров было установлено [1, 2], что сополимеры акрилонитрила имеют относительно высокое содержание связей — $M_2 — M_2$. Так, при фактическом исходном соотношении полиэфира и акрилонитрила 4 : 1 (или 1 : 1 на прореагировавшие двойные связи полиэфира) содержание связей $M_2 — M_1$ — составило 18,47%, а связей типа — $M_2 — M_2 — M_2 — M_2$ — 50%. Сополимер винилацетата

азеотропного состава, получающийся при аналогичном соотношении исходных компонентов, имеет преимущественно чередующиеся связи $M_1 - M_2 - M_1 - M_2 -$. По расчету они составляют 83%, а связей $M_2 - M_2 - M_2$ содержится 6%.

Константы сополимеризации и расчет состава сополимеров показывают, что при соотношениях, обеспечивающих получение наиболее однородного по составу сополимера, в случае стирола будут преобладать связи типа $-M_1 - M_1 -$, а в случае метилметакрилата, связи типа $M_2 - M_2 - M_2$ главным образом в виде линейных привитых структур.

Представляло интерес исследовать, как указанные выше особенности строения сополимеров будут влиять на их термомеханические свойства; с этой целью и была поставлена данная работа. Для исследования был применен метод, разработанный Каргиным с сотрудниками [3, 4]. Кривые в координатах деформация — температура снимали на приборе, сконструированном Цетлиным, Гавриловым, Великовской, Кочкиным [5].

Нагрузка, действующая на образец, в зависимости от свойств сополимера изменялась от 1 до 5 кГ.

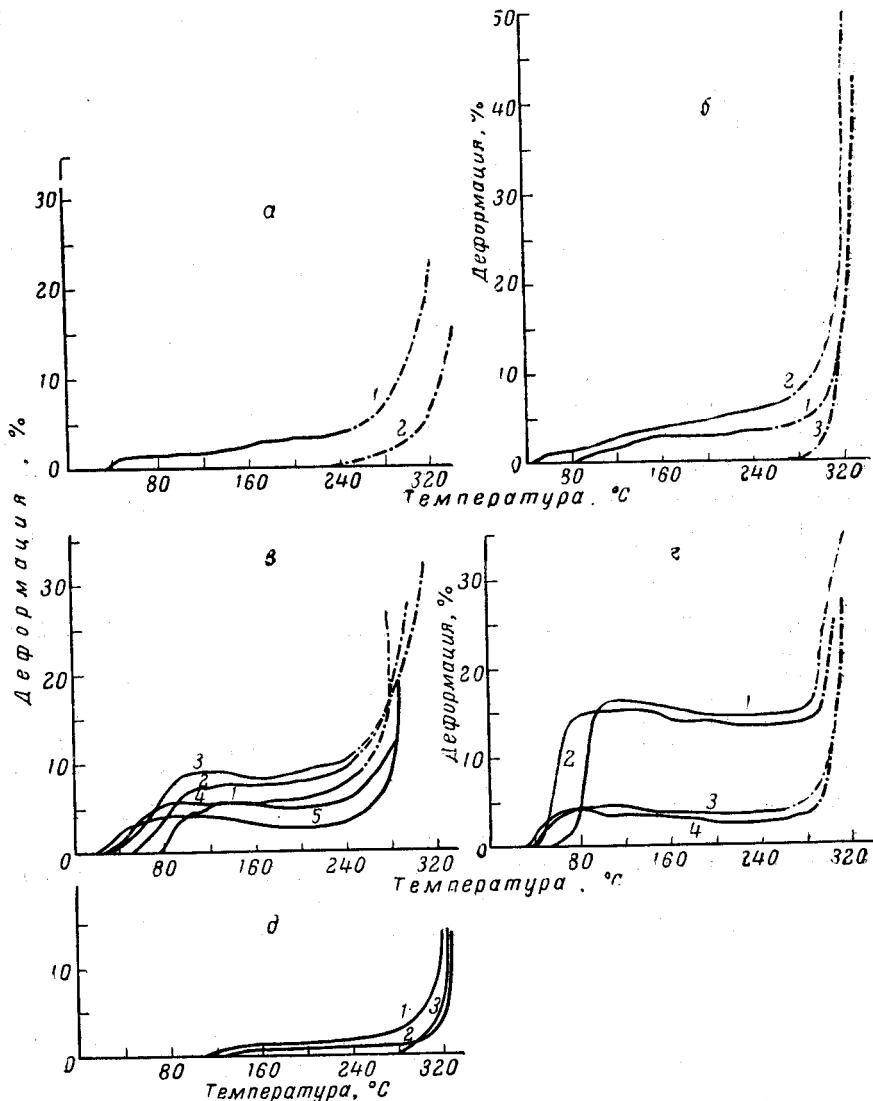
Образцы сополимеров для термомеханических испытаний получали блочной сополимеризацией соответствующих ненасыщенных полиэфиров с винильными мономерами в ампулах, в атмосфере азота, в присутствии 0,1% перекиси бензоила, в течение 25 час. при 80°. Предварительно было установлено, что в этих условиях реакция проходит практически до полного исчерпания мономеров. Из готовых блоков вырезали образцы диаметром 8 мм, толщиной 3 мм.

На рис. 1, а показаны термомеханические свойства системы полидиэтиленгликольфумарат — винилацетат, на рис. 1, б, в, г, д — систем поли-1,3-бутиленгликольфумарат — винилацетат, — акрилонитрил, — метилметакрилат, — стирол.

Термомеханические кривые для исследованных систем можно разделить на два типа — кривые, у которых начало деформации совпадает с началом разложения, и кривые, которые показывают начало деформации при относительно низкой температуре и образуют площадку до начала разложения. Кривые первого типа дают сополимеры полидиэтиленгликольфумарата и поли-1,3-бутиленгликольфумарата с винилацетатом при азеотропных соотношениях исходных компонентов (1 : 1) из расчета на прореагировавшие двойные связи полиэфира. Такой же характер имеют кривые сополимеров поли-1,3-бутиленгликольфумарата и стирола, полученные при соотношениях полиэфира и стирола 1,15 : 1, которые в соответствии с диаграммой интегрального состава [6] обеспечивают получение наиболее однородного по составу сополимера, с относительно большим количеством связей $-M_1 - M_1 - M_1 -$. Очевидно, этот тип кривых характерен для сополимеров, у которых превалируют связи типа $-M_1 - M_1 -$ и $-M_1 - M_2 - M_1 - M_2 -$ и отсутствуют линейные структуры. Отсутствие площадки на деформационных кривых для указанных выше случаев соответствует тому, что можно было ожидать, исходя из значений констант сополимеризации и данных расчета состава сополимеров, чем подтверждается правильность использованной методики для определения констант сополимеризации.

Кривые второго типа дают: 1) сополимеры полиэфиров с винилацетатом при исходных соотношениях, отличающихся от азеотропных при избытке мономера; 2) сополимеры стирола при исходных соотношениях с повышенным содержанием стирола по сравнению с теми, когда получается наиболее однородный по составу сополимер; 3) сополимеры метилметакрилата как при соотношениях, обеспечивающих получение наиболее однородного по составу сополимера, так и при избытке метилметакрилата. Площадки на деформационных кривых в указанных случаях обусловлены наличием линейных привитых структур.

При сополимеризации акрилонитрила с полиэфирами сополимеры азето-тропного состава образуются при любых соотношениях исходных компонентов. При эквивалентных соотношениях и при избытке мономера на деформационных кривых имеет место образование площадок, что обусловлено наличием в составе сополимера относительно больших количеств связей типа $M_2 - M_2 - M_2$.



Термомеханические свойства системы: *a* — полидизтиленгликольфумарат — винилацетат; *б* — поли-1,3-бутиленгликольфумарат — винилацетат; *в* — поли-1,3-бутиленгликольфумарат — акрилонитрил; *г* — поли-1,3-бутиленгликольфумарат — метилметакрилат; *д* — поли-1,3-бутиленгликольфумарат — стирол

а: 1 — 0,5; 2 — 1 моль полиэфира на 1 моль винилацетата; *б:* 1 — 0,2; 2 — 0,33; 3 — 1 моль полиэфира на 1 моль винилацетата; *в:* 1 — 0,08; 2 — 0,12; 3 — 0,25; 4 — 0,67; 5 — 1,0 моль полиэфира на 1 моль акрилонитрила; *г:* 1 — 0,025; 2 — 0,08; 3 — 0,3; 4 — 0,5 моля полиэфира на 1 моль метилметакрилата; *д:* 1 — 0,33; 2 — 0,5; 3 — 1,15 моля полиэфира на 1 моль стирола

Было весьма интересно проследить термомеханические свойства сополимеров винилацетата и акрилонитрила при избытке полиэфира, однако из-за трудности совмещения больших количеств полиэфира с небольшим количеством мономеров это сделать не удалось.

Температуры разложения у исследованных сополимеров имеют близкие значения. Несколько ниже температура разложения сополимеров акрилонитрила, а именно 240—245°. У остальных сополимеров температура разложения 270—290°.

Авторы выражают глубокую благодарность Г. Л. Слонимскому за помощь в освоении метода термомеханического исследования полимеров.

Выводы

1. Проведено термомеханическое исследование сополимеров полидиэтиленгликольфумарата с винилацетатом, поли-1,3-бутиленгликольфумарата с винилацетатом, акрилонитрилом, стиролом и метилметакрилатом.

2. Исследованные сополимеры дают два типа термомеханических кривых: кривые, у которых начало деформации совпадает с началом разложения, и кривые, показывающие начало деформации при сравнительно низкой температуре и образующие площадку до начала разложения.

3. Показано, что кривые первого типа характерны для тех сополимеров, которые имеют преимущественно связи типа $M_1 - M_2 - M_1 - M_2$ и $M_1 - M_1 - M_1 - M_1$, а кривые второго типа характерны для сополимеров, которые имеют привитые линейные структуры, т. е. имеется большое количество связей типа $M_2 - M_2 - M_2 -$.

4. На примере систем полидиэтиленгликольфумарат — винилацетат, поли-1,3-бутиленгликольфумарат — винилацетат и стирол, показано, что использованная методика определения констант сополимеризации для систем полизэфир-винильный мономер дает удовлетворительные результаты.

Институт химии
Уральского филиала АН СССР

Поступила в редакцию
25 XI 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Спасский, М. А. Михайлова, А. И. Тарасов, Т. В. Молчанова, М. Е. Матькова, Ж. физ. химии, 33, 1449, 1959.
2. С. С. Спасский, М. А. Михайлова, Т. В. Молчанова, М. Е. Матькова, Ж. общ. химии, 30, 250, 1960.
3. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, 23, 530, 1949.
4. В. А. Каргин, М. Н. Штединг, Химич. пром-сть, 1955, № 2, 10.
5. В. Л. Цетлин, В. И. Гаврилов, Н. А. Великовская, В. В. Кочкин, Заводск. лаб., 31, 352, 1956.
6. А. В. Токарев, С. С. Спасский, Ж. общ. химии, 33, 554, 1959.

COPOLYMERIZATION OF UNSATURATED POLYESTERS WITH VINYL MONOMERS.

VI. THERMOMECHANICAL INVESTIGATION OF THE COPOLYMERS OF UNSATURATED POLYESTERS AND VINYL MONOMERS

S. S. Spasskii, M. E. Matkova, A. V. Tokarev

Summary

The results of thermomechanical investigations of the copolymers of unsaturated polyesters and vinyl monomers have been described. It has been shown on the examples of polydiethyleneglycolfumarate — vinylacetate copolymer and of the copolymers of poly-1,3-butyleneglycolfumarate with vinyl acetate, acrylonitrile, styrene and methylmethacrylate that the copolymers yield two types of thermomechanical curves. For some copolymers the beginning of deformation coincides with the beginning of decomposition, for others deformation begins prior to decomposition, a horizontal segment appearing on the thermomechanical curve before the beginning. The first type of curves has been shown to be characteristic of copolymers with prevailing bonds of the type — $M_1 - M_1 - M_1 - M_1 - M_2 - M_1 - M_2 -$ (M_1 being a polyester unit and M_2 the vinyl monomer). The second type of curves is characteristic of copolymers with a relatively large number of $M_2 - M_2 - M_2 -$ type bonds and also for such cases when there is an admixture of linear polymers.

The results of the thermomechanical studies confirmed the correctness of the procedure for determining the monomer reactivity ratios.