

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИЭФИРОВ  
С ВИНИЛЬНЫМИ МОНОМЕРАМИ

X. ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИМЕРОВ  
ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

С. С. Спасский, Т. В. Молчанова

В ранее проведенных работах [1—4] были определены константы сополимеризации для ненасыщенных полиэфиров и ряда винильных мономеров. Термомеханическое исследование сополимеров таких двухкомпонентных систем [5] показало, что найденные значения констант сополимеризации позволяют делать правильные выводы о структуре и свойствах сополимеров.

Для получения сополимеров с заданными физическими и механическими свойствами большие возможности дают трех- и более компонентные системы. Как показали Алфрей, Борер и Марк [6], поведение трехкомпонентной системы при сополимеризации может быть предсказано, если известно поведение трех пар мономеров, т. е. если известны их константы сополимеризации.

Представляло интерес проверить возможность использования значений найденных констант сополимеризации для ненасыщенных полиэфиров и винильных мономеров на примере расчета состава сополимеров трехкомпонентных систем. Для исследования были выбраны следующие системы: полидиэтиленгликольфумарат — стирол — винилацетат и полидиэтиленгликоль — метилметакрилат — стирол. Константы сополимеризации для отдельных пар, входящих в трехкомпонентную систему, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Константы сополимеризации ненасыщенных полиэфиров и винильных мономеров

$M_1$	$M_2$	$r_1$	$r_2$	Литературная ссылка
Полидиэтиленгликоль-фумарат	Стирол	$1,46 \pm 0,53$	$0,03 \pm 0,015$	[3]
	То же			
» »	Винилацетат	$0,2 \pm 0,1$	$0,045 \pm 0,015$	[3]
	Метилметакрилат	$0,25 \pm 0,25$	$2,0 \pm 0,15$	[3]
Стирол	Винилацетат	$55 \pm 10$	$0,01 \pm 0,01$	[6]
	То же	$0,52 \pm 0,02$	$0,46 \pm 0,025$	[6]

Термомеханическое исследование сополимеров двухкомпонентных систем из ненасыщенного полиэфира и винильного мономера [5] показало, что такие сополимеры дают два типа термомеханических кривых. У одних начало деформаций совпадает с началом разложения, у других деформация начинается при сравнительно низкой температуре и до начала разложения на кривой появляется деформационная площадка. Кривые пер-

вого типа характерны для шитых сополимеров, не имеющих включений линейных структур. Наличие линейных структур обуславливает появление деформации при относительно низкой температуре.

Исходя из приведенных в табл. 1 констант сополимеризации, можно было предполагать, что для трехкомпонентной системы полидиэтиленгликольфумарат (ПДЭГФ) — стирол — винилацетат в условиях получения

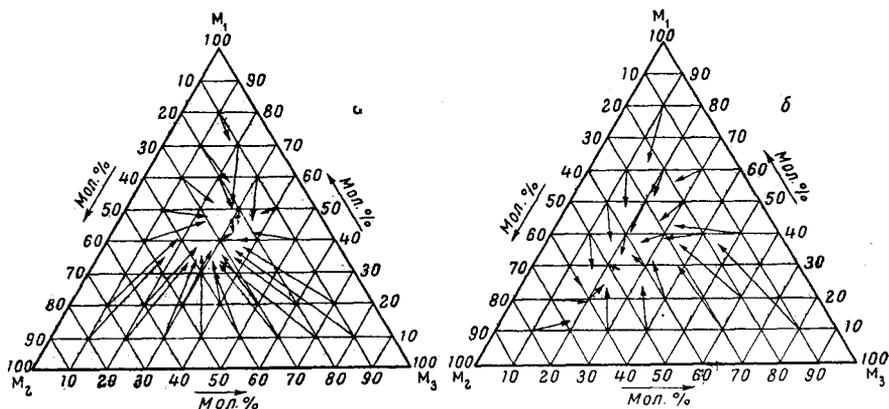


Рис. 1. Диаграммы состава сополимеров трехкомпонентных систем: а — полидиэтиленгликольфумарат ( $M_1$ ) — стирол ( $M_2$ ) — винилацетат ( $M_3$ ); б — полидиэтиленгликольфумарат ( $M_1$ ) — метилметакрилат ( $M_2$ ) — стирол ( $M_3$ ).

сополимера азеотропного состава не будет образовываться линейных структур, так как для систем ПДЭГФ — стирол и ПДЭГФ — винилацетат константы  $r_2$  меньше константы  $r_1$ . При сополимеризации ПДЭГФ — метилметакрилата и стирола даже в условиях получения сополимера азеотропного состава следует ожидать образования линейных структур, так как для системы ПДЭГФ — метилметакрилат константа  $r_2$  значительно больше константы  $r_1$ .

Для расчета составов сополимеров трехкомпонентной системы было использовано уравнение Алфрей и Голдфингера [7]. Исходные соотношения мономеров и рассчитанные составы сополимеров наносили в виде стрелок на графики, построенные в треугольных координатах [8]. Начало стрелки соответствует исходной смеси мономеров, острие — составу образующегося сополимера.

На рис. 1, а и б показаны диаграммы составов для вышеприведенных тройных систем. Из рисунков видно, что направление стрел ориентируется в определенную область, близкую к сополимеру азеотропного состава. В этой области стрелки имеют наименьшую длину, так как состав исходной смеси приближается к составу сополимера.

На рис. 2, а и б приведены термомеханические свойства для системы ПДЭГФ — стирол — винилацетат. Из рисунков видно, что для соотношений, близких к азеотропным (ПДЭГФ : стирол : винилацетат 0,4 : 0,3 : 0,3 и 0,3 : 0,3 : 0,4), деформационная площадка практически отсутствует (рис. 2, а, кривые 1, 2), что можно было ожидать из значений констант сополимеризации. Сополимеры, полученные при неазеотропных соотношениях, дают деформационные площадки (рис. 2, а, кривые 3, 4; рис. 2, б), так как в этом случае после исчерпания активных связей полиэфира происходит образование линейных структур. На рис. 2, в приведены термомеханические свойства для системы ПДЭГФ — метилметакрилат — стирол для соотношений, близких к азеотропным (0,3 : 0,5 : 0,2 и 0,3 : 0,4 : 0,3). Как и следовало ожидать, в этом случае на кривой имеет место образование деформационной площадки.

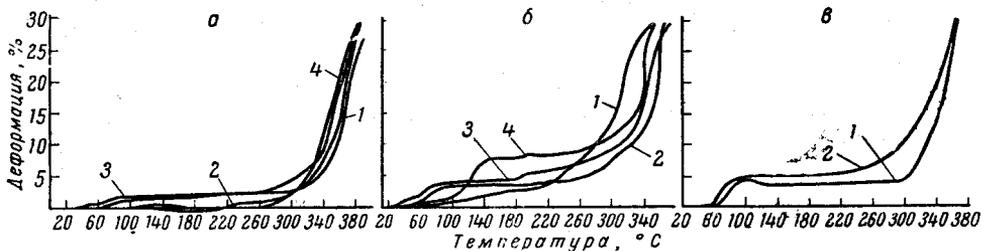


Рис. 2. Термомеханические свойства сополимеров: *a* и *б* — полидиэтиленгликольфумарата, стирола и винилацетата; *в* — полидиэтиленгликольфумарата, метилметакрилата и стирола

Соотношение полиэфир : стирол : винилацетат: *a*: 1 — 0,35 : 0,6 : 0,05; 2 — 0,3 : 0,3 : 0,4; 3 — 0,4 : 0,55 : 0,05; 4 — 0,4 : 0,3 : 0,3; *б* — 1 — 0,1 : 0,1 : 0,8; 2 — 0,1 : 0,4 : 0,5; 3 — 0,3 : 0,5 : 0,2; 4 — 0,1 : 0,4 : 0,5; *в*: полиэфир : метилметакрилат : стирол 1 — 0,3 : 0,5 : 0,2; 2 — 0,3 : 0,4 : 0,3

Из приведенных данных видно, что результаты термомеханического исследования сополимеров трехкомпонентных систем соответствуют тем выводам, которые можно было сделать по средним значениям констант сополимеризации систем, включающих ненасыщенный полиэфир и два винильных мономера. Следовательно, найденные значения констант могут быть использованы при расчете состава сополимеров.

Хейс и Хунтер [9] и Вихерлей [10] для расчета состава сополимеров ненасыщенных полиэфиров и винильных мономеров предлагают исполь-

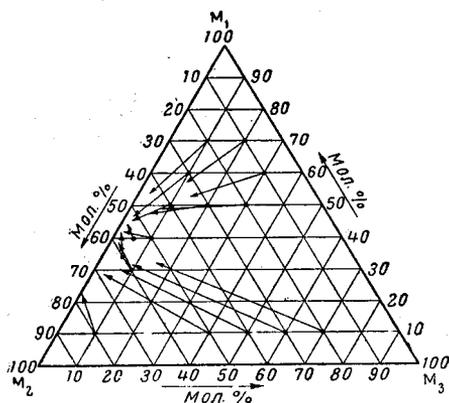


Рис. 3. Диаграмма состава сополимеров трехкомпонентной системы: диэтилфумарат ( $M_1$ ) стирол ( $M_2$ ) винилацетат ( $M_3$ )

зовать константы сополимеризации, определенные для низкомолекулярных моно- и диэфиров фумаровой кислоты и соответствующих винильных мономеров. Такое упрощение при расчете состава сополимеров совершенно неприменимо, так как значения констант сополимеризации, экспериментально определенные для полиэфиров и винильных мономеров, намного отличаются от констант для диэфиров фумаровой кислоты. Так, для системы диэтилфумарат — стирол константы сополимеризации имеют значения  $r_1 = 0,07$ ;  $r_2 = 0,3$  [6]; для системы диэтилфумарат — винилацетат  $r_1 = 0,444$ ,  $r_2 = 0,011$  [6].

На рис. 3 приведена диаграмма состава сополимеров для системы диэтилфумарат — стирол — винилацетат. При сравнении этой диаграммы с диаграммой, приведенной на рис. 1, видно, что константы сополимеризации для диэфиров фумаровой кислоты неприменимы для расчета состава сополимеров ненасыщенных полиэфиров и винильных мономеров. Сополимеры, полученные при азеотропных соотношениях из диаграммы состава сополимеров (рис. 3), дают деформационные площадки (рис. 2, *a*, кривые 3, 4),

Таблица 2

Характеристика винильных мономеров

Мономер	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$
Стирол	0,9064	1,5462
Винилацетат	0,9342	1,3958
Метилметакрилат	0,9340	1,4166

### Экспериментальная часть

Полидиэтиленгликольфумарат получали по методике, описанной ранее [1]. Полученный полиэфир имел кислотное число 34,5, число омыления 598,0, уд. вес 1,3076. Характеристика винильных мономеров приведена в табл. 2.

Сополимеры получали блочной сополимеризацией полидиэтиленгликольфумарата и соответствующих винильных мономеров в атмосфере азота в присутствии 0,1% перекиси бензоила в течение 24 час. при 80°. Было установлено, что в этих условиях полимеризация протекает полностью. Из полученных блоков вырезали образцы диаметром 8 мм и толщиной 3 мм. Нагрузка на образец составляла 40 кг/см<sup>2</sup>. Термомеханическое исследование проводили по методу Каргина с сотрудниками [11] на приборе, сконструированном Цетлиным, Гавриловым и др. [12].

### Выводы

1. Проведено термомеханическое исследование сополимеров трехкомпонентных систем, включающих ненасыщенный полиэфир и два винильных мономера.

2. Показано, что найденные константы сополимеризации для ненасыщенных полиэфиров и винильных мономеров правильно отражают ход сополимеризации и могут быть использованы для расчета состава сополимеров.

3. Показано, что использование констант сополимеризации для низкомолекулярных диэфиров фумаровой кислоты и винильных мономеров для расчета состава сополимеров неприменимо.

Уральский филиал АН СССР  
Институт химии

Поступила в редакцию  
8 II 1960

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Токарев, С. С. Спасский, Ж. физ. химии, 33, 554, 1959.
2. С. С. Спасский, А. В. Токарев, М. А. Михайлова, Т. В. Молчанова, М. Е. Матькова, Ж. общ. химии, 30, 250, 1960.
3. С. С. Спасский, М. А. Михайлова, А. И. Тарасов, Т. В. Молчанова, М. Е. Матькова, Ж. физ. химии, 33, 1449, 1959.
4. С. С. Спасский, А. И. Тарасов, Ж. общ. химии, 30, 257, 1960.
5. С. С. Спасский, М. Е. Матькова, А. В. Токарев, Высокомолек. соед., 2, 1297, 1960.
6. Т. Алфрей, Д. Н. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд. ин. лит., 1953, стр. 127.
7. T. Alfrey, G. Goldfinger, J. Chem. Phys., 12, 322, 1944.
8. R. I. Sloscombe, J. Polymer Sci., 26, 112, 1957.
9. В. Наусе, R. Hunter, Chem. and Ind., 1957, 559.
10. V. Vucherley, Chem. and Ind., 1957, 431.
11. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, 23, 530, 1959; В. А. Каргин, М. И. Штединг, Химич. пром-сть, 1955, № 2, 10.
12. В. Л. Цетлин, В. И. Гаврилов, Н. А. Великовская, В. В. Кочкин, Заводск. лабор., 31, 352, 1956.

### COPOLYMERIZATION OF UNSATURATED POLYESTERS WITH VINYL MONOMERS.

#### X. THERMOMECHANICAL INVESTIGATION OF COPOLYMERS OF THREE COMPONENT SYSTEMS

S. S. Spasskiĭ, T. V. Molchanova

#### Summary

A thermomechanical study has been carried out of the copolymerization of three component systems comprising an unsaturated polyester and two vinyl monomers. The reactivity ratios for the unsaturated polyesters and vinyl monomers have been shown to reflect the course of the copolymerization and to be applicable to calculations of the copolymer compositions. The monomer reactivity constants for the low molecular mono- and diesters of fumaric acid and vinyl monomers can not be employed in calculating the composition of unsaturated polyester copolymers.