

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ  
1966

Том VII

№ 10

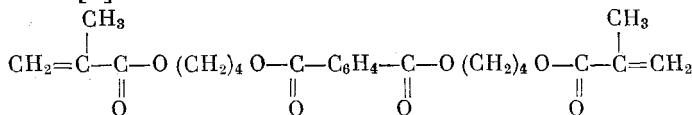
УДК 541.64 + 678.674

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ  
СЕРУСОДЕРЖАЩИХ СОПОЛИМЕРОВ ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТОВ

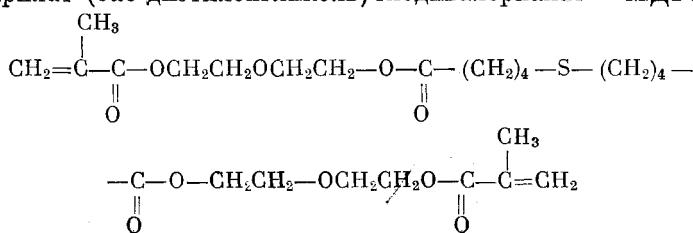
А. А. Берлин, Н. В. Варламова, О. Г. Сельская,  
Ю. М. Сивергин

Настоящая работа относится к серии исследований, посвященных изучению свойств пространственноненаправленных полимеров, получаемых на основе олигомерных полиэфиров с концевыми акрилатными группами (ОЭА) [1]. Свойства таких полимеров можно варьировать в широких пределах как путем применения ОЭА различной химической природы и различного молекулярного веса, так и путем сополимеризации. Последний способ модификации, основанный на использовании олигомеров с различной длиной и гибкостью сложноэфирного блока, но одинаковой его химической природой, был показан на примере полиэфиракрилатов (ПЭА) ряда «МДФ» [2]. Между тем представляет интерес и сополимеризация ОЭА различной химической природы, так как она позволяет изменять не только физико-механические свойства, но и влиять на такую важную характеристику полимеров, как термостабильность. Для повышения стойкости ПЭА к термоокислительной деструкции целесообразно вводить в олигомерную цепь атомы или группы, способные акцептировать образующиеся перекиси и гидроперекиси. В этом отношении обращают на себя внимание ОЭА, содержащие серу. Применение таких ОЭА в сополимерах должно привести также и к повышению гибкости отверждаемых продуктов.

В данной работе для сополимеризации были использованы синтезированные ранее в ИХФ АН СССР диметакрилат-(бис-бутиленгликоль-1,4)-фталат — МБФ-1 [3]:



и диметакрилат-(бис-диэтиленгликоль)тиодивалерианат — МДГТВ-1 [4]:



Первый из выбранных ОЭА характеризуется сравнительно коротким и жестким олигоэфирным блоком, второй — более длинным и гибким.

Было интересно, с одной стороны, проследить за структурными изменениями в результате сополимеризации таких ОЭА, с другой стороны,

выяснить, какое влияние будет оказывать на процесс термоокислительной деструкции ПЭА присутствующая в МДГТВ-1 сульфидная сера.

Для получения информации о структурных изменениях использовался термомеханический метод [5]. Ранее уже было показано [6], что этот

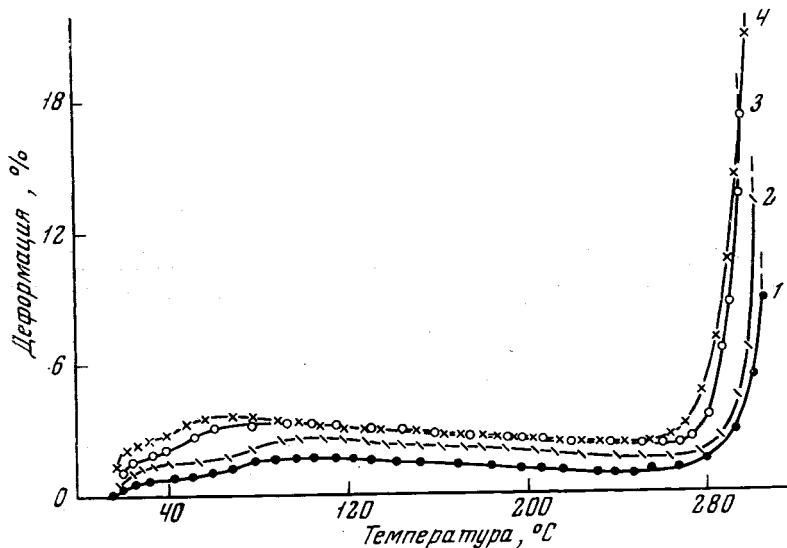


Рис. 1. Термомеханические кривые МБФ-1 (1) и сополимеров МБФ-1 с МДГТВ-1 при молярном соотношении 10 : 1 (2), 2 : 1 (3) и (1 : 1) (4)

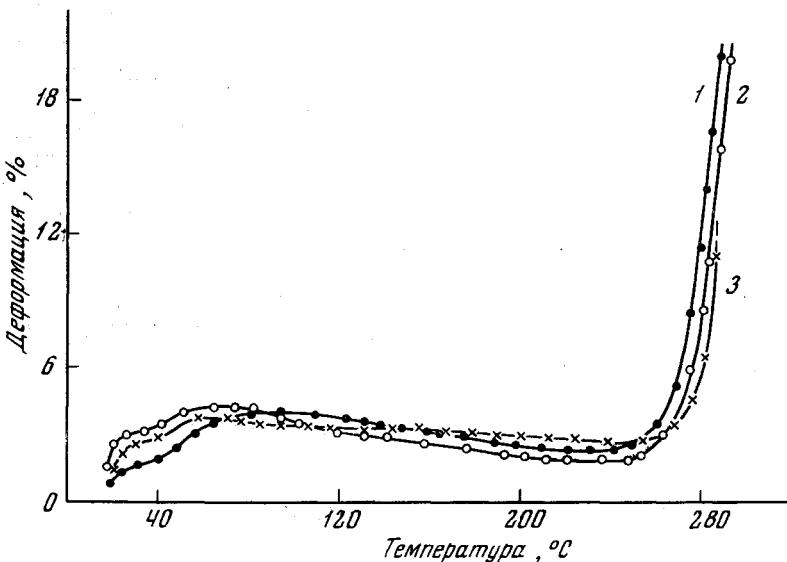


Рис. 2. Термомеханические кривые МДГТВ-1, (1) и сополимеров МБФ-1 с МДГТВ-1 при молярном соотношении 1 : 10 (2) и 1 : 2 (3)

метод в случае получения деформационных кривых в условиях одноосного сжатия при нагрузке 12 кГ/см<sup>2</sup> позволяет установить влияние на деформационную способность ПЭА химической природы и длины сложноэфирного блока. Учитывая, что на характер термомеханических кривых существенное влияние оказывает степень отверждения исследуемых полимеров, для полимеризации были выбраны адиабатические условия [7], позволяющие получать образцы без внутренних напряжений и с максимальной степенью превращения двойных связей.

Результаты термомеханических исследований представлены на рис. 1 и 2. На рис. 1 отчетливо видно, как по мере увеличения в сополимере доли МДГТВ-1 возрастает величина высокоэластической деформации, а разрушение сополимеров сдвигается в область более низких температур. Тот факт, что термомеханические кривые некоторых сополимеров расположены выше кривой исходного МДГТВ-1, может быть объяснен рыхлостью пространственной сетки, связанной с затруднениями формирования структуры из блоков различной длины и жесткости. По-видимому, для сополимеризации тетрафункциональных олигомеров целесообразнее подбирать соединения, имеющие наиболее близкие размеры олигомерного блока. Тогда, по мере увеличения доли одного из компонентов, можно будет ожидать и монотонного изменения свойств отверженных продуктов.

Термостабильность сополимеров оценивалась травиметрически в условиях термоокислительной деструкции на воздухе при 200° (рис. 3, 4). Наименьшие потери в весе за 6 час. показали сополимеры, полученные при молярном соотношении МБФ-1 и МДГТВ-1 5 : 1 и 10 : 1. На первый взгляд может показаться странным, что термостабильность этих сополимеров выше исходного МДГТВ-1.

Здесь следует учесть, что МДГТВ-1 характеризуется повышенным содержанием эфирных атомов кислорода, как известно, снижающих стабильность полимера [8]. По-видимому, в отмеченных выше сополимерах наиболее удачно сочетается присутствие серы и небольшое содержание диэтиленгликоля. Наличие диэтиленгликоля в ПЭА всегда отрицательно сказывается на термостабильности, и замена его бутиленгликolem приводит к повышению последней. Это видно из рис. 5 на примере термоокислительной деструкции ПЭА на основе МДФ-1 (диметакрилат - (бис-диэтиленгликоль) фталата) и МБФ-1. Для проверки этого факта на сополимерах

Рис. 5. Термоокислительная деструкция на воздухе МДФ-1 (1), МБФ-1 (2), МДГТВ-1 (3), МБТВ-1 (4) и сополимера МБФ-1 с МБТВ-1 при молярном соотношении 1 : 1 (5)

нами был использован для сополимеризации с МБФ-1 диметакрилат-(бис-бутиленгликоль-1,4)тиодивалерианат (МБТВ-1) \*. При молярном соотношении олигомеров 1 : 1 наблюдается значительный эффект стабилизации, в отличие от аналогичного сополимера с МДГТВ-1 (рис. 3 и 5).

\* МБТВ-1 синтезирован В. Т. Шашковой и Т. Я. Кефели.

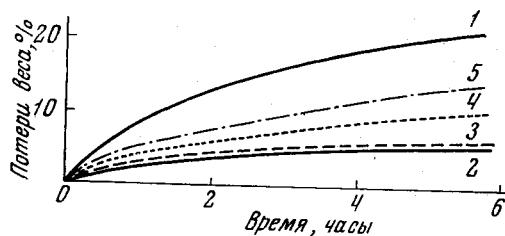


Рис. 3. Термоокислительная деструкция на воздухе МБФ-1 (1) и сополимеров МБФ-1 с МДГТВ-1 при молярном соотношении 10 : 1 (2), 5 : 1 (3), 2 : 1 (4), 1 : 1 (5)

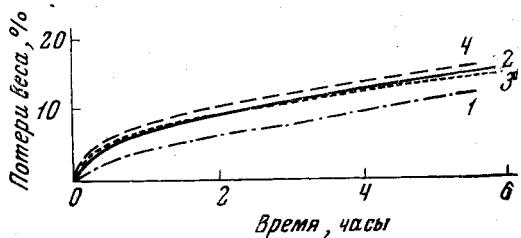


Рис. 4. Термоокислительная деструкция на воздухе МДГТВ-1 (1) и сополимеров МБФ-1 с МДГТВ-1 при молярном соотношении 1 : 2 (2), 1 : 5 (3), 1 : 10 (4)

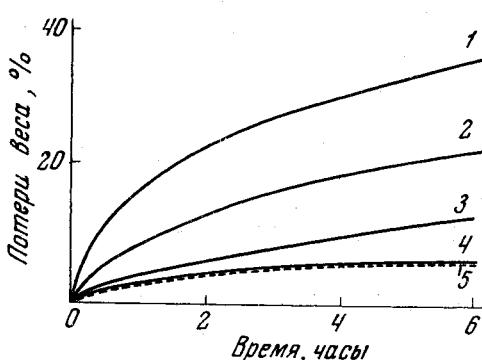


Рис. 5. Термоокислительная деструкция на воздухе МДФ-1 (1), МБФ-1 (2), МДГТВ-1 (3), МБТВ-1 (4) и сополимера МБФ-1 с МБТВ-1 при молярном соотношении 1 : 1 (5)

## Методика эксперимента

ОЭА перед полимеризацией были очищены методом адсорбционной хроматографии на предварительно прокаленной окиси алюминия (марка для хроматографии). Данные физико-химического анализа ОЭА были близки к теории. Полимеризацию проводили в адиабатических условиях на разработанном в ИХФ автоматическом приборе. В качестве инициатора полимеризации применяли динитрил азоизомасляной кислоты (концентрация 0,0012 моль/л).

Термомеханические характеристики были получены на приборе [9] в условиях одноосного сжатия при постоянной нагрузке 12 кГ/см<sup>2</sup>. Скорость нагрева 100 град/час, толщина образцов 4 мм, точность отсчета деформации 0,01 мм. Термостабильность исследовалась на автоматических самопишущих термовесах АТВ-2 конструкции ИХФ АН ССР при 200° на воздухе. Толщина образцов 0,70 мм, навеска 70—50 мг, точность измерения 1—1,5% от навески.

## Выходы

1. На примере сополимеров диметакрилат-(бис-бутиленгликоль-1,4)-фталата с диметакрилат-(бис-диэтиленгликоль)тиодивалерианатом и диметакрилат-(бис-бутиленгликоль-1,4)тиодивалерианатом изучено влияние на термомеханические характеристики и термоокислительную деструкцию полиэфиракрилатов серы, входящей в олигомерный блок.

2. Показано, что термостабильность полиэфиракрилатов в условиях термоокислительной деструкции может быть улучшена путем введения в цепь олигомерных полиэфиров сульфидной серы, а также путем сополимеризации с серусодержащими олигомерами. Наличие в полиэфиракрилате простых эфирных связей снижает их термостабильность.

Институт химической физики  
АН ССР

Поступила в редакцию  
31 VII 1965.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Хим. пром-сть, 1962, № 12, 12.
2. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Ю. М. Сивергин, Ю. М. Филипповская, И. П. Ивакина, В. Т. Шашкова, Пласт. массы, 1964, № 12, 6.
3. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Ю. М. Сивергин, О. Г. Сельская, Ю. М. Филипповская, Высокомолек. соед., 8, 686, 1966.
4. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Ю. М. Филипповская, Ю. М. Сивергин, Высокомолек. соед., 2, 411, 1960.
5. В. А. Карагин, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, 23, 530, 1949.
6. А. А. Берлин, О. Г. Сельская, Пласт. массы, 1964, № 11, 10.
7. Г. И. Лихтенштейн, Ю. М. Сивергин, А. А. Берлин, Ж. теор. и экспер. химии 1965, № 5, 690.
8. Н. А. Роhe, J. Amer. Chem. Soc., 73, 420, 1950.
9. Б. Л. Цетлин, В. И. Гаврилов, Н. А. Великовская, В. В. Кошкин, Заводск. лаб., 22, 352, 1956.

## PREPARATION AND STUDY OF SOME SULPHURCONTAINING COPOLYMERS OF OLIGOESTERACRYLATES

*A. A. Berlin, N. V. Varlamova, O. G. Sel'skaya, Yu. M. Sivergin*

### Summary

It have been studied thermostability and thermomechanical properties of polyestercrylates (PEA) in relation to the structure on the example of copolymers of dimethacrylate (*bis*-butyleneglycolephthalate) with dimethacrylate-(*bis*-diethylenglycole)-, and dimethacrylate-(*bis*-butyleneglycole)-thiodivalerianate and also their homopolymers. The introduction of ether links in to oligomeric block worsen PEA thermostability and introduction of sulphide bridges considerably improves it. On the example of copolymers of oligoesteracrylates (OEA) containing and not containing sulphide sulphur it has been shown the way to considerably improve PEA thermooxidative resistance without special thermostabilizers.