

УДК 541.64+66.095.26+678.744

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ГЛИКОЛЕЙ НА ПРОТЕКАНИЕ РЕАКЦИИ
КОНДЕНСАЦИОННОЙ ТЕЛОМЕРИЗАЦИИ,
КИНЕТИКУ ОТВЕРЖДЕНИЯ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА
ОТВЕРЖДЕННЫХ ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТОВ ***

*А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, О. Г. Сельская,
Ю. М. Сивергин, Ю. М. Филипповская*

В предыдущих сообщениях [1, 2] было показано влияние дозировки монофункционального телогена и соответственно соотношения всех исходных компонентов в реакции конденсационной теломеризации на свойства образующихся теломергомологов и их полимеров. Данная работа, являющаяся продолжением изучения связи между структурой олигоэфиракрилатов (ОЭА) и свойствами их полимеров, посвящена исследованию влияния природы гликолов на синтез, полимеризацию, некоторые свойства ОЭА и продуктов их отверждения.

С этой целью для синтеза тетрафункциональных ОЭА были использованы алкандиолы с различным числом полиметиленовых групп в молекуле общей формулы $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$, а также гликоли, содержащие этиленоксидные группы общей формулы $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$.

Экспериментальная часть **

ОЭА: диметакрилат-*bis*-этиленгликольфталат (МЭФ-1), диметакрилат-*bis*-пропиленгликоль-1,3-фталат (МПФ-1), диметакрилат-*bis*-бутиленгликоль-1,4-фталат (МБФ-1), диметакрилат-*bis*-пентаметиленгликоль-1,5-фталат (МПМФ-1), диметакрилат-*bis*-гексаметиленгликоль-1,6-фталат (МГФ-1), диметакрилат-*bis*-декаметиленгликоль-1,10-фталат (МДМФ-1), диметакрилат-*bis*-(диэтиленгликоль)фталат (МДФ-1), диметакрилат-*bis*-(триэтиленгликоль)фталат (МТФ-1) были синтезированы методом конденсационной теломеризации [1] и очищены по ранее описанной методике [3].

Строение исследуемых соединений подтверждалось элементарным составом, а также найденными значениями средних молекулярных весов, эфирных и бромных чисел.

Полимеризацию олигоэфиров в блоке проводили на автоматической установке нашей конструкции [4] в адиабатических условиях, обеспечивающих близкую к 100% глубину превращения исследуемых олигомеров в полимеры сетчатой структуры. В качестве инициатора использовали перекись бензоила (концентрация перекиси бензоила во всех случаях составляла 0,0103 моль/л).

Термомеханические кривые отверженных ОЭА снимали в условиях одноосного скжатия образца (толщина 4 мм) при постоянно действующей нагрузке на приборе Цетлина [5]. Удельное давление на образец составляло 12 и 40 кГ/см² при скорости нагревания 100 град/час.

Термостабильность отверженных ОЭА (толщина образцов $0,7 \pm 0,02$ мм, вес 70 мг) оценивали гравиметрически на автоматических самозаписывающих термовесах АТВ-2 конструкции Института химической физики АН СССР.

* 32-е сообщение из серии «Полиреакционные олигомеры и полимер-олигомерные системы».

** В экспериментальной части работы принимали участие Н. В. Варламова и В. Т. Шашкова.

Обсуждение результатов

Изучение процесса конденсационной теломеризации по количеству выделяющейся реакционной воды показало, что скорость и максимальная глубина реакции полиэтерификации определяются природой гликоля и длиной полиметиленовой цепочки.

Как видно из рис. 1, скорость и степень завершенности реакции, проводимой в идентичных условиях, возрастают с увеличением молекулярного веса алкандиолов, независимо от четного или нечетного числа метиленовых групп в их молекулах. Особенно резко указанная закономерность проявляется для первых трех членов исследуемого гомологического ряда (т. е. для этилен-, пропилен- и бутилен-гликолов). Запределывание кривых 1—3 на разных глубинах превращения, по-видимому, указывает на то, что при увеличении расстояния между гидроксильными группами (с 5,06 до 7,58 Å) имеет место увеличение константы равновесия.

Различие в скоростях полимеризации исследуемых гликолов, по-видимому, может быть объяснено с позиций представлений о влиянии слабых взаимодействий на кинетику полиреакций [6].

Действительно, с увеличением числа метиленовых групп (n) увеличивается прочность межмолекулярных ассоциатов гликолов. Можно предполагать, что в таких ассоциатах вследствие наличия водородных связей реакционноспособность водородов гидроксильных групп возрастает. Поэтому по мере увеличения расстояний между гидроксильными группами гликоля равновесное для принятых условий эксперимента количество ассоциированных молекул растет, а следовательно увеличивается и скорость процесса этерификации.

Исследование процесса полимеризации олигоэфиров в адиабатических условиях показало, что, аналогично полимеризации, осуществляемой в изотермических условиях [7], в этом случае отмечаются более высокие начальные скорости у олигоэфиров с большей исходной вязкостью.

На рис. 2 представлены кривые зависимости приведенной скорости полимеризации ОЭА (dT / dt) / ($T_t - T$) от температуры, которые наиболее отчетливо отражают влияние длины и гибкости поперечного блока. В указанном выражении T_t и T соответственно максимальная и текущая температуры полимеризации. Значения T_t зависят от величины молекуляр-

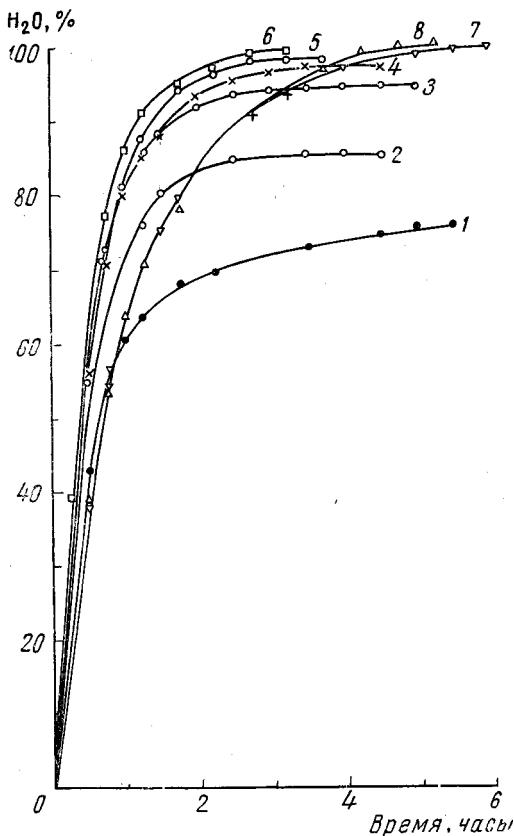


Рис. 1. Влияние природы гликолов на кинетику реакции конденсационной теломеризации:

1 — МЭФ-1; 2 — МПФ-1; 3 — МБФ-1; 4 — МПМФ-1;
5 — МГФ-1; 6 — МДФ-1; 7 — МДФ-1; 8 — МТФ-1

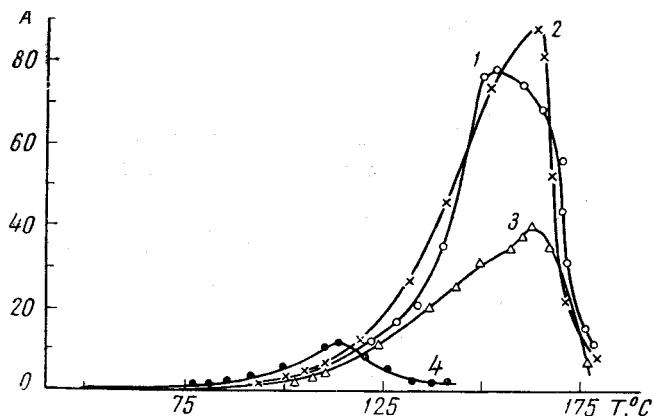


Рис. 2. Зависимость приведенной скорости полимеризации ОЭА в адиабатических условиях от температуры:
1 — МЭФ-1, 2 — МБФ-1, 3 — МДФ-1, 4 — МДМФ-1. По оси ординат: $(dT/dt)/(T_t - T)$, мин⁻¹ (A)

ного веса олигоэфиров, а также от концентрации непредельных групп в макромолекуле. Как это видно на рис. 2, максимальное значение приведенной скорости полимеризации в адиабатических условиях наблюдается в случае олигоэфиракрилатов МБФ-1 и МЭФ-1 (кривые 1 и 2).

За исключением МЭФ-1, глубина превращения (Γ) отверженных олигоэфиров составляет $\approx 100\%$. Тот факт, что в случае МЭФ-1 не достигается $\Gamma \approx 100\%$, может быть объяснен тем обстоятельством, что формирование трехмерной сетчатой структуры полимера реализуется с участием коротких жестких блоков. Такая структура обуславливает относительно малую подвижность макrorадикалов и непрореагировавших функциональных групп. По этой же причине резкое автоторможение в случае МЭФ-1 начинается уже на глубинах превращения порядка $\approx 65\%$.

Увеличение гибкости олигомерного блока ОЭА введением в макромолекулы звеньев, содержащих простые эфирные связи (кривая 3), или увеличением числа метиленовых групп в исходных молекулах алкандиолов (кривая 4), приводит к уменьшению значения приведенной скорости полимеризации вследствие меньшего влияния гибкой матрицы полимера на величину константы скорости обрыва.

Из термомеханических исследований полимеров МЭФ-1 и МБФ-1 (рис. 3), а также из расчетных значений числа спивок (v) в единице объема полимера (предполагается, что одна молекула ОЭА образует одну спивку), которое соответственно составляет $1,65 \cdot 10^{21}$ и $1,69 \cdot 10^{21}$, следует, что жесткость структуры отверженного до $\Gamma \approx 85\%$ олигоэфира МЭФ-1 близка к жесткости структуры полимера МБФ-1 с $\Gamma \approx 100\%$.

Как было показано ранее [8], термомеханическое исследование полимеров ОЭА позволяет установить различие в жесткости трехмерных систем, связанное как с природой поперечных спивок, так и с глубиной полимеризации. Приведенные на рис. 3, а и б термомеханические кривые иллюстрируют закономерности изменения жесткости исследованных ОЭА.

Как видно из рис. 3, для отверженного МЭФ-1 характерна максимальная жесткость трехмерной сетки даже при неполной глубине превращения. По мере увеличения длины молекулы гликоля на термомеханических кривых фиксируется большая величина высокоэластической деформации и более ярко выраженное возрастание модуля высокоэластичности с ростом температуры. Наличие в триэтиленгликоле простых эфирных связей обуславливает более значительную деформацию сетки МТФ-1 по сравнению с МДМФ-1.

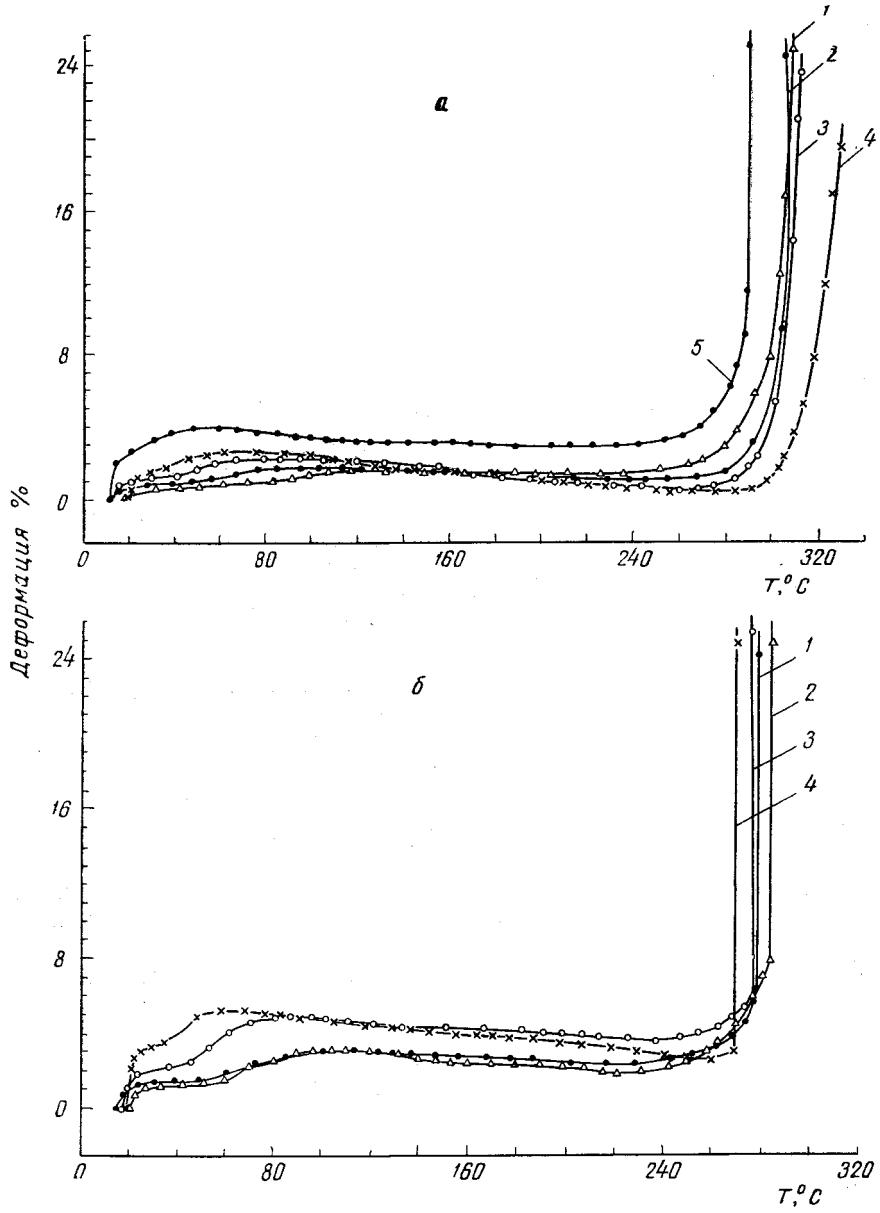


Рис. 3. Термомеханические кривые отверженных ОЭА.

а: Уд. нагрузка $12 \text{ кГ}/\text{см}^2$. 1 — МЭФ-1, 2 — МБФ-1, 3 — МГФ-1, 4 — МДМФ-1, 5 — МТФ-1.
б: Уд. нагрузка $40 \text{ кГ}/\text{см}^2$. 1 — МБФ-1, 2 — МПМФ-1, 3 — МГФ-1, 4 — МДМФ-1

В жестких условиях термоокислительной деструкции на воздухе, когда из тонких образцов полимеров ОЭА выделяется значительное количество летучих, также проявляется влияние природы гликоля на свойства отверженных продуктов. Для образцов одинаковой толщины скорость деструкции заметно возрастает с введением в структуру ОЭА гликолов с простыми эфирными связями (рис. 4); у полимеров ОЭА с полиметиленовыми участками цепи в принятых нами условиях эксперимента существенных различий не обнаруживается. При толщинах 0,7 мм значительное сокращение газовыделения наблюдается у отверженных ОЭА, включающих полифункциональные гликоли (например, ксилит — МКФ-1 или trimetilолэтан — ММФ-1).

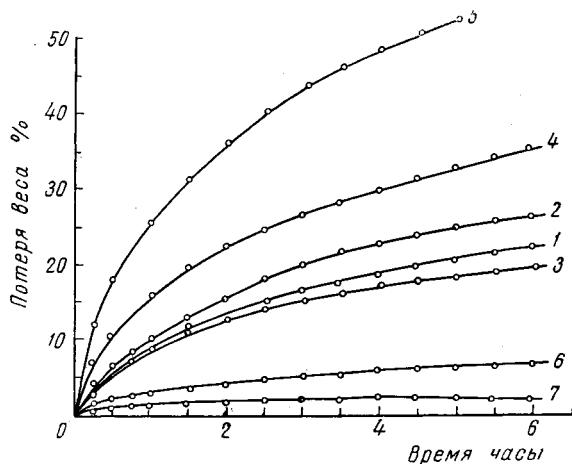


Рис. 4. Кривые термоокислительной деструкции отверженных ОЭА при 200°:

1 — МБФ-1, 2 — МГФ-1, 3 — МДМФ-1, 4 — МДФ-1,
5 — МТФ-1, 6 — МКФ-1, 7 — ММФ-1

Для этих типов полимеров ОЭА весовые потери при 200° уменьшаются до таких величин, которые у исследованных в данной работе отверженных ОЭА могут быть достигнуты лишь после введения специальных стабилизаторов [9].

Выводы

- Изучено влияние природы гликолов, содержащих различное число метиленовых и оксиэтиленовых групп в молекуле, на скорость и глубину реакции конденсационной теломеризации.
- Синтезированы и идентифицированы новые типы олигоэфир-акрилатов.
- Показано влияние строения олигоэфирного блока на скорость и глубину полимеризации исследуемых ОЭА, термомеханические свойства и термостойкость продуктов их отверждения.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
25 IV 1965

ЛИТЕРАТУРА

- А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Ю. М. Филипповская, Ю. М. Сивергин, Высокомолек. соед., 2, 411, 1960.
- А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Ю. М. Сивергин, Ю. М. Филипповская, И. П. Ивакина, В. Т. Шашкова, Пласт. массы, 1964, № 12, 6.
- А. А. Берлин, Г. Л. Попова, Е. Ф. Исаева, Высокомолек. соед., 1, 951, 1959.
- Г. В. Королев, А. А. Берлин, Ю. М. Сивергин, Авт. свид. № 26434, 1963.
- Б. Л. Цетлин и др., Заводск. лаб., 22, 352, 1956.
- А. А. Берлин, Н. Н. Творогов, Г. В. Королев, Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 193.
- Г. В. Королев, А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Высокомолек. соед., 4, 1520, 1962.
- А. А. Берлин, О. Г. Сельская, Пласт. массы, 1964, № 11, 10.
- А. А. Берлин, Г. В. Королев, Л. И. Махонина, О. Г. Сельская, Г. В. Белова, Пласт. массы, 1965, № 12, 8.

**THE EFFECT OF GLYCOL NATURE ON THE COURSE CONDENSATIONAL
TELOMERIZATION, KINETICS OF HARDENING AND SOME PROPERTIES
OF HARDENED OLIGOESTERACRYLATES**

***A. A. Berlin, T. Ya. Kefely, O. G. Sel'skaya, Yu. M. Sivergin,
Yu. M. Philippovskaya***

Summary

On the example of oligoesteracrylates having between methacrylic residues bridges of different length and nature obtained by using various glycols it was confirmed the effect of the bridge size and nature on the course of condensational telomerization, on kinetics of oligoesters hardening and on the properties of hardened products.