

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XI

1969

№ 9

УДК 66.095.26:678.744-13

СТЕПЕНЬ ПРЕВРАЩЕНИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИЭФИРНЫХ СМОЛ И СОСТАВ ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ СОПОЛИМЕРА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СОСТАВА СМОЛ

В. Н. Демин, В. Д. Валгин

Степень превращения ненасыщенных элементарных звеньев при сополимеризации ненасыщенных полиэфиров с виниловыми мономерами, как показали многочисленные исследования [1—6], в значительной мере обусловлена соотношением между ненасыщенными звеньями полиэфира и мономера, составом ненасыщенного полиэфира и условиями сополимеризации. Эти же факторы оказывают существенное влияние и на состав образующегося сополимера. Кроме того, состав сополимера обусловлен также строением винилового мономера, применяемого для сополимеризации с ненасыщенным полиэфиром [7].

Названные зависимости обнаружены при сополимеризации ненасыщенных полиэфиров с виниловыми мономерами, содержащими одну двойную связь. Естественно предположить, что если вместо сополимеризуемого мономера с одной двойной связью применить соединения с двумя двойными связями, то это должно отразиться как на степени превращения ненасыщенных элементарных звеньев, так и на составе образующегося сополимера.

В данной работе описаны результаты изучения зависимости степени превращения звеньев ненасыщенных кислот и состава образующегося сополимера от состава ненасыщенного полиэфира и соотношения между ненасыщенным полиэфиром и диметакриловым эфиrom триэтиленгликоля. Целесообразность такого исследования обусловлена тем, что растворы ненасыщенных полиэфиров в диметакриловом эфире триэтиленгликоля в последнее время приобретают важное техническое значение [8].

Результаты опытов и их обсуждение

Степень превращения и состав сополимера в зависимости от состава полиэфирной смолы. Объектом исследования служили смолы, представляющие собой растворы полидизиленгликольфумаратфталата определенной концентрации в диметакриловом эфире триэтиленгликоля (экспериментальная часть).

На рис. 1 приведена зависимость степени превращения звеньев метакриловой и фумаровой кислот от мольной доли звеньев метакриловой кислоты (γ_M^0) в исходной смоле. Как видно, степень превращения звеньев фумаровой кислоты при увеличении γ_M^0 возрастает и при $\gamma_M^0 \rightarrow 1$ стремится к максимальному предельному значению, равному 87—88 %. Степень превращения звеньев метакриловой кислоты в интервале значений $\gamma_M^0 = 0,5—0,85$ практически не изменяется и составляет 95—96 %; при $\gamma_M^0 < 0,5$ — она уменьшается. При $\gamma_M^0 > 0,85$ степень превращения звеньев метакриловой кислоты также уменьшается. Объяснить это можно следующим. При $\gamma_M^0 \rightarrow 1$ полиэфирная смола по своему составу приближается к составу диметакрилового эфира триэтиленгликоля (продукта ТГМ-3). Очевидно, что степень превращения звеньев метакриловой кислоты в этом слу-

чае будет близка к степени превращения продукта ТГМ-3. Это и наблюдается в действительности. Экстраполируя кривую степени превращения звеньев метакриловой кислоты до пересечения с осью ординат ($\gamma_{M^0} = 1$) и предполагая, что при этом сохраняется та же зависимость, получим точку пересечения в области $\sim 80\%$. Полученная таким образом величина хорошо согласуется с максимально достижаемой величиной степени превращения (при полимеризации в блоке) продукта ТГМ-3, которая по данным [9] составляет 78–85%.

Таким образом, при сополимеризации ненасыщенных полиэфиров с диметакриловым эфиром триэтиленгликоля степень превращения звеньев метакриловой кислоты может быть значительно выше, чем при гомополимеризации последнего.

На рис. 2 показано изменение общего мольного выхода и мольного выхода звеньев метакриловой и фумаровой кислот (относительно общего содержания звеньев ненасыщенных кислот в полиэфирной смоле) в зависимости от мольной доли звеньев метакриловой кислоты в исходной смоле. Как видно, общий мольный выход при увеличении γ_{M^0} сначала быстро, а затем медленно увеличивается и, достигая максимума, уменьшается. Участок кривой, когда общий мольный выход мало изменяется с увеличением γ_{M^0} , соответствует неизменяющейся в зависимости от состава степени превращения звеньев метакриловой кислоты и близкой к предельному значению степени превращения звеньев фумаровой кислоты (рис. 1). Мольный выход звеньев метакриловой кис-

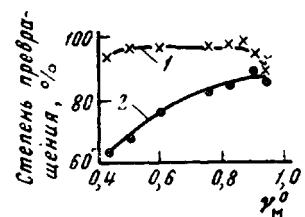


Рис. 1. Степень превращения звеньев метакриловой (1) и фумаровой (2) кислот в зависимости от мольной доли звеньев метакриловой кислоты (γ_{M^0}) в исходной смоле

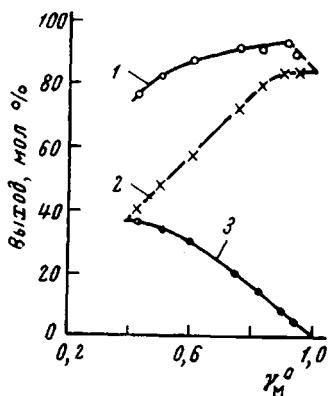


Рис. 2. Общий мольный выход (1), мольный выход звеньев метакриловой (2) и фумаровой (3) кислот в зависимости от мольной доли (γ_{M^0}) звеньев метакриловой кислоты в исходной смоле

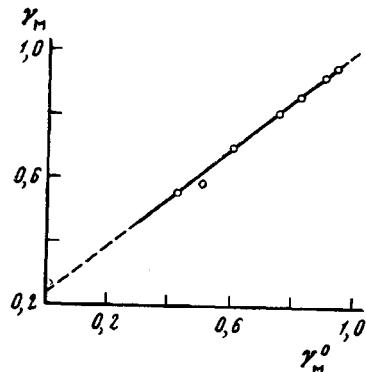


Рис. 3. Изменение мольной доли звеньев метакриловой кислоты в сополимере (γ_M) в зависимости от их мольной доли (γ_{M^0}) в исходной смоле

лоты в широком интервале значений γ_{M^0} возрастает линейно, т. е. степень превращения звеньев метакриловой кислоты в этом интервале не изменяется. При значении $\gamma_{M^0} = 0,85–0,95$ достигается максимальный общий мольный выход при максимальном мольном выходе звеньев метакриловой кислоты. Дальнейшее уменьшение общего мольного выхода при $\gamma_{M^0} \rightarrow 1$ соответствует уменьшению степени превращения звеньев метакриловой кислоты, поскольку при этом состав смолы приближается к составу продукта ТГМ-3.

Мольный выход звеньев фумаровой кислоты с увеличением γ_{M^0} (в исследованной области) уменьшается, несмотря на увеличение степени пре-

вращения звеньев фумаровой кислоты (рис. 1). Это соответствует положению, когда мольная доля звеньев фумаровой кислоты в исходной смоле при увеличении γ_m^0 уменьшается значительно быстрее, чем возрастает степень превращения этих звеньев. По-видимому, при $\gamma_m^0 < 0,429$ мольный выход звеньев фумаровой кислоты достигнет максимума, как это наблюдается в случае сополимеризации ненасыщенных полизэфиров со стиролом [1]. Однако эту область по составу смол трудно исследовать из-за очень высокой их вязкости и, следовательно, невозможности обеспечения идентичных условий проведения опытов по отверждению.

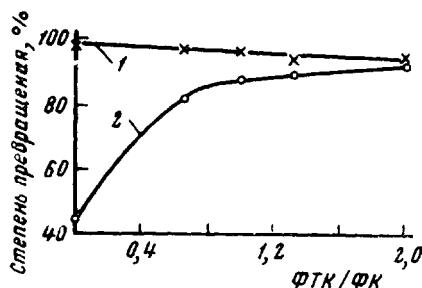


Рис. 4. Изменение степени превращения звеньев метакриловой (1) и фумаровой (2) кислот при полимеризации ненасыщенных полизэфирных смол в зависимости от мольного отношения фталевой кислоты (ФТК) к фумаровой кислоте (ФК) в ненасыщенном полизэфире

$\gamma_m^0 = 0$ (если при этом сохраняется линейная зависимость), на оси ординат отсекается отрезок b , равный $\sim 0,22$. В точке $\gamma_m^0 = 0$, т. е. в случае чистого полизэфира, $\gamma_m \approx 0,22$; следовательно, для отверждения полизэфира на 3–4 звена фумаровой кислоты достаточно иметь примерно одно звено метакриловой кислоты. Полученный результат значительно отличается от найденного в работе [1], посвященной исследованию сополимеризации ненасыщенных полизэфиров со стиролом. В этом случае константа b равна $\sim 0,37$, т. е. близка к величине, получаемой при формальном рассмотрении процесса структурирования, когда на два звена фумаровой кислоты приходится одно звено мономера (отверждающего агента). Следовательно, при сополимеризации полизэфиров фумаровой кислоты с диметакриловым эфиrom триэтиленгликоля образуются связи фумаровая кислота — фумаровая кислота. На образование таких связей при сополимеризации ненасыщенных полизэфиров с виниловыми мономерами указывалось в [10].

Таким образом, если в качестве структурирующего агента ненасыщенных полизэфиров применяется диметакриловый эфир триэтиленгликоля, то при малом содержании этого продукта в смоле в результате ее отверждения образуется значительное количество связей фумаровая кислота — фумаровая кислота; при большом содержании продукта ТГМ-3 в смоле наблюдается понижение общего мольного выхода, в пределе стремящегося к степени превращения продукта ТГМ-3. В остальном характер найденных закономерностей аналогичен наблюдаемым при сополимеризации ненасыщенных полизэфиров со стиролом.

Степень превращения и состав сополимера в зависимости от состава ненасыщенного полизэфира. Объектом исследования служили смолы, полученные на основе полизэфиров, синтезированных с применением диолов — этилен-, диэтилен- или триэтиленгликолов и дикарбоновых кислот: фумаровой, фталевого ангидрида или ангидрида гексахлорэндиметилентрагидрофталевой кислоты (ХЭД-ангидрида) (экспериментальная часть).

На рис. 4 показано изменение степени превращения звеньев метакри-

На рис. 3 показано изменение мольной доли звеньев метакриловой кислоты (γ_m) в сополимере в зависимости от мольной доли ее в исходной смоле. Из рис. 3 видно, что в исследованном интервале $\gamma_m > \gamma_m^0$. При этом зависимость γ_m от γ_m^0 описывается линейным уравнением:

$$\gamma_m = a \cdot \gamma_m^0 + b,$$

где a — константа, характеризующая угол наклона прямой к оси абсцисс; b — часть ординаты, отсекаемая прямой при экстраполяции ее до $\gamma_m^0 = 0$.

При $\gamma_m^0 \rightarrow 1$, как и должно быть, $\gamma_m \rightarrow 1$. При экстраполяции прямой до $\gamma_m^0 = 0$, т. е. в случае чистого полизэфира на 3–4 звена метакриловой кислоты, полученный результат значительно отличается от найденного в работе [1], посвященной исследованию сополимеризации ненасыщенных полизэфиров со стиролом. В этом случае константа b равна $\sim 0,37$, т. е. близка к величине, получаемой при формальном рассмотрении процесса структурирования, когда на два звена метакриловой кислоты приходится одно звено мономера (отверждающего агента). Следовательно, при сополимеризации полизэфиров метакриловой кислоты с диметакриловым эфиrom триэтиленгликоля образуются связи метакриловая кислота — метакриловая кислота. На образование таких связей при сополимеризации ненасыщенных полизэфиров с виниловыми мономерами указывалось в [10].

ловой и фумаровой кислот при сополимеризации в зависимости от мольного отношения фталевой кислоты к фумаровой в ненасыщенном полиэфире. С заменой до $\frac{2}{5}$ частей фумаровой кислоты на фталевую в полиэфире степень превращения звеньев фумаровой кислоты при сополимеризации значительно возрастает. Дальнейшее увеличение содержания фталевой кислоты в полиэфире в меньшей мере оказывается на степени превращения звеньев фумаровой кислоты. Таким образом, введение в полиэфир звеньев фталевой кислоты, т. е. увеличение расстояния между двойными связями в цепи полиэфира, приводит к существенному повышению степени превращения звеньев фумаровой кислоты.

Таблица 1

Полимеризация смол на основе полиэфиров, содержащих фталевую (6, 12) или ХЭД (34, 37) кислоты

Рецептуры смол	Степень превращения звеньев, %			Мольная доля звеньев метакриловой кислоты	
	ФК	МАК	ФК+МАК	в исходной смоле	в сополимере
6	82,7	96,5	91,5	0,750	0,773
12	87,0	96,5	94,0	0,750	0,769
34	81,4	96,3	92,5	0,750	0,780
37	88,8	95,2	94,7	0,750	0,776

Примечание. ФК и МАК — звенья фумаровой и метакриловой кислот.

Из рис. 4, кроме того, видно, что степень превращения звеньев метакриловой кислоты с увеличением содержания фталевой кислоты в полиэфире уменьшается. Объяснить это явление можно, по-видимому, пространственными затруднениями реакции сополимеризации продукта ТГМ-3, имеющего две реакционноспособные группы с редко расположеннымми двойными связями полиэфира. После того как одна двойная связь продукта ТГМ-3 прореагирует, вторая становится менее подвижной.

Аналогичный характер изменения степени превращения звеньев метакриловой и фумаровой кислот наблюдается при сополимеризации продукта ТГМ-3 с полиэфирами, в состав которых входит ХЭД-кислота.

В табл. 1 приведены результаты опытов по сополимеризации продукта ТГМ-3 с ненасыщенными полиэфирами, синтезированными с применением фталевой или ХЭД-кислот. При сополимеризации продукта ТГМ-3 с полиэфирами, содержащими ХЭД-кислоту, степень превращения звеньев метакриловой и фумаровой кислот примерно такая же, как при сополимеризации с полиэфирами, содержащими фталевую кислоту. По-видимому, это частный случай, так как расстояние между карбоксильными группами в этих кислотах практически одинаково и, следовательно, не оказывается на расстоянии между двойными связями в цепи полиэфира. В общем же случае, когда расстояния между функциональными группами в компонентах, примененных для синтеза ненасыщенного полиэфира, заметно различаются, это различие оказывается на степени превращения ненасыщенных звеньев смолы.

Из данных табл. 1 также видно, что состав сополимеров обоих полиэфиров с продуктом ТГМ-3 примерно одинаков.

В табл. 2 приведены результаты определений степени превращения и состава образующегося сополимера при сополимеризации продукта ТГМ-3 с ненасыщенными полиэфирами на основе этилен-, диэтилен- и триэтиленгликолей (смолы рецептур 4, 6, 8, 14—19).

Из данных табл. 2 следует, что степень превращения звеньев метакриловой кислоты в малой степени зависит от применяемого для синтеза полиэфира гликоля (при одинаковой мольной доле звеньев метакриловой кислоты в исходной смоле), в то время как степень превращения звеньев фумаровой кислоты существенно зависит от применяемого гликоля. Она максимальна при сополимеризации продукта ТГМ-3 с полиэфиром на основе диэтиленгликоля, значительно меньше для полиэфира из триэтиленгликоля и самая низкая — для полиэфира из этиленгликоля.

Таблица 2
Сополимеризация ТГМ-3 с различными полиэфирфумаратами

Рецептура смолы	Исходный гликоль	Степень превращения звеньев, %			Мольная доля звеньев метакриловой кислоты	
		ФК	МАК	ФК+МАК	в исходной смоле	в сополимере
14	Этиленгликоль	55,9	95,2	79,5	0,60	0,713
15		66,7	95,6	87,5	0,75	0,809
16		72,5	94,0	91,5	0,90	0,923
4	Диэтиленгликоль	77,0	96,0	88,4	0,60	0,700
6		82,7	96,5	91,5	0,75	0,773
8		88,7	93,5	93,5	0,90	0,920
17	Триэтиленгликоль	59,8	94,0	80,5	0,60	0,702
18		67,5	96,0	89,2	0,75	0,800
19		73,6	93,0	91,8	0,90	0,921

Примечание. ФК, МАК — звенья фумаровой и метакриловой кислот.

Если допустить, что звенья фумаровой кислоты в полиэфире разделяются между собой одинаковым количеством звеньев фталевой кислоты и гликоля, то расстояние между ними будет наибольшее в полиэфире из триэтиленгликоля. Кроме того, наличие в диэтиленгликоле одного, а в триэтиленгликоле двух кислородных мостиков благоприятно оказывается на гибкости молекулярных цепей полиэфира. При сополимеризации ТГМ-3 с полиэтиленгликольфумаратфталатом образуется относительно более жесткая полимерная сетка, что в конечном счете приводит к сравнительно малой степени превращения звеньев фумаровой кислоты. При сополимеризации ТГМ-3 с полидиэтиленгликольфумаратфталатом, по-видимому, благодаря более гибким молекулярным цепям полиэфира и большему расстоянию между двойными связями в молекулах полиэфира, создаются более благоприятные условия, обеспечивающие большую степень превращения звеньев фумаровой кислоты. Однако при сополимеризации ТГМ-3 с политриэтиленгликольфумаратфталатом степень превращения звеньев фумаровой и метакриловой кислот примерно такая же, как и для полиэтиленгликольфумаратфталата, т. е. здесь значительно большее расстояние между двойными связями в полиэфире оказывается на степени превращения звеньев фумаровой кислоты отрицательно.

В соответствии с этой зависимостью изменяется и состав сополимера. Когда степень превращения звеньев фумаровой кислоты меньше, сополимер обогащен звеньями метакриловой кислоты и наоборот. Так, мольная доля звеньев метакриловой кислоты в сополимере ТГМ-3 с полидиэтиленгликольфумаратфталатом меньше, чем в сополимере ТГМ-3 с полиэтиленгликоль- и политриэтиленгликольфумаратфталатами.

Найденная зависимость степени превращения звеньев фумаровой кислоты при сополимеризации ТГМ-3 с полиэфирами от содержания в послед-

них модифицирующей (например, фталевой) кислоты и от применяемого гликоля подобна зависимости, обнаруженной при сополимеризации подобных полизифиров со стиролом [3]. Однако в последнем случае состав сополимера практически не зависит от состава ненасыщенного полизифира, в то время как при сополимеризации с ТГМ-3 — зависит. Этот результат обусловлен, по-видимому, не только наличием двух двойных связей в молекуле ТГМ-3, но также и различной относительной активностью двойных связей в ТГМ и стироле при сополимеризации с эфирами фумаровой кислоты.

Состав продуктов, экстрагируемых из отверженных смол. В табл. 3 приведены результаты по определению состава продуктов, экстрагируемых из отверженных смол разных рецептур.

Анализ данных (табл. 3) приводит к заключению, что содержание звеньев фумаровой и метакриловой кислот в экстрагируемых продуктах значительно ниже, чем в исходной смоле. Следовательно, растворимая часть отверженной смолы по составу значительно отличается от исходной смолы. Это отчетливо видно также при рассмотрении содержания хлора в отверженных смолах до и после экстракции, а также в экстрагируемом продукте (табл. 4).

Если по количеству содержащихся в растворимом продукте звеньев фумаровой и метакриловой кислот рассчитать степень превращения звеньев этих кислот, то получится величина, значительно превышающая найденную аналитическим путем. Можно поэтому считать, что в трехмерной сетке отверженных смол имеются невступившие в реакцию сополимеризации звенья метакриловой и фумаровой кислот. Если рассчитать общую степень превращения по количеству экстрагируемых веществ, то она, как правило, ниже найденной аналитическим путем. На основании этого можно считать, что содержание нерастворимых продуктов в отверженных смолах не является количественной характеристикой глубины превращения ненасыщенных полизифирных смол, как это иногда делают [11, 12].

Таблица 3

Рецептуры смол	Состав продуктов, экстрагируемых * из отверженных смол				Общий степень превращения звеньев фумаровой и метакриловой кислот, %	Количество экстрагируемых продуктов, %		
	Содержание звеньев, мол./100 г		Мольная доля звеньев метакриловой кислоты					
	ФК	МАК	в исходной смоле	в растворимом продукте				
12	0,1037	0,0256	0,311	0,0530	0,750	95,2		
11	0,1127	0,0497	0,3372	0,0703	0,750	95,5		
2	0,2135	0,0773	0,1605	0,1740	0,429	—		
6	0,1252	0,0740	0,3760	0,0550	0,750	73,5		
7	0,0995	0,0499	0,4475	0,0291	0,368	93,0		
					94,6	98,2		
						98,6		
						90,7		
						9,3		
						24,4		
						13,7		
						15,2		
						7,2		
						84,8		
						92,8		
						86,3		
						75,6		

* Экстракцию проводили ацетоном в аппарате Сокслета в течение 12 час.

Таблица 4

Содержание хлора в отверженных смолах до и после экстракции
и в экстрагируемых продуктах

Рецептуры смол	Содержание хлора, %			Содержание ненасыщенного полизифира, %		Количество экстрагируемых продуктов, %	
	в образце		в экстрагируемом продукте	в исходной смоле	в экстрагируемом продукте *		
	до экстракции	после экстракции					
49	19,22	14,89	30,60	57,0	90,0	27,5	
50	14,43	11,45	24,90	43,0	64,6	22,2	
51	9,10	8,09	15,95	27,0	52,5	12,0	

* Рассчитано с учетом содержания хлора в ненасыщенном полизифире и предполагал, что содержащийся в экстракте полизифир по составу идентичен полизифиру в исходной смоле.

Полученные данные о составе экстрагируемых продуктов согласуются с результатами, найденными при анализе растворимых веществ, выделенных из сополимеров ненасыщенных полизифиров со стиролом [1], т. е. независимо от строения сополимеризующегося мономера состав продуктов экстракции из отверженных ненасыщенных полизифирных смол не идентичен составу исходной смолы.

Экспериментальная часть

Применяемые материалы и их характеристики. Ненасыщенные полизифиры, рецептуры которых приведены в табл. 5, синтезировали поликонденсацией в расплаве при 160—200° в атмосфере CO₂. Исходные вещества: фумаровая кислота, фталевый ангидрид, этилен- и диэтиленгликоли квалификации «чистый». Технический ангидрид гексахлорэндиметилентрагидрофталевой кислоты (ХЭД-ангидрид) дважды перекристаллизовывали из CCl₄; после перекристаллизации содержание основного вещества в ХЭД-ангидриде, определяемого по методике [13], составляло не менее 99,9%. Технический триэтиленгликоль разгоняли в вакууме и использовали фракцию с т. кип. 132—133°/2 мм.

Таблица 5

Рецептуры ненасыщенных полизифиров и их характеристика

Рецептура полизифира	Количество исходных компонентов, моль						Содержание звеньев фумаровой кислоты, моль/100 г	Кислотное число, мг KОН/г
	фумаровая (малеиновая) кислота	фталевый ангидрид	ХЭД-ангидрид	этиленгликоль	диэтиленгликоль	триэтиленгликоль		
1	1	—	—	—	1,05	—	0,469	45,0
2	1	0,667	—	—	1,75	—	0,284	34,4
3	1	0,800	—	—	1,89	—	0,256	35,0
4	1	1,000	—	—	2,10	—	0,229	36,1
5	1	1,335	—	—	2,45	—	0,194	35,0
6	1	2,0	—	—	3,15	—	0,1465	38,0
7	1	0,667	—	1,83	—	—	0,292	39,0
8	1	0,667	—	—	—	1,75	0,234	31,7
12	1	—	0,667	—	1,75	—	0,194	41,0
14	1	—	1,000	—	2,10	—	0,1515	37,0
19	(1)	—	1,1335	1,225	1,225	—	0,1184	27,3

Ненасыщенные полизифиры растворяли в очищенном над активированной Al₂O₃ (в течение 6 час. при 600°) диметакриловом эфире триэтиленгликоля (ТГМ-3). Полученные растворы стабилизировали гидрохиноном, который брали в количестве 29,3 мг/моль суммы звеньев метакриловой и фумаровой кислот. Состав растворов, называемых в дальнейшем ненасыщенным полизифирными смолами, приведен в табл. 6.

Из инициаторов полимеризации (отверждения) ненасыщенных полизифирных смол применяли гидроперекись изопропилбензола с содержанием основного вещества 92,5%. Ускорителем отверждения служил нафтепат кобальта в растворе в толуоле с содержанием двухвалентного кобальта 3,5%.

Таблица 6

Состав и характеристика ненасыщенных полизифирных смол

Рецептуры смол	Состав смол		Характеристика смол			
	рекцептура полиэфира	содержание ТГМ-3 в смоле, вес. %	содержание звеньев кислот, моль/100 г		мольная доля звеньев метакриловой кислоты	вязкость при 25±0,2°, cP/g
			ФК	МАК		
1	1	73,2	0,1252	0,378	0,750	530
2	2	23,7	0,2135	0,1605	0,429	20800
3	2	29,1	0,1980	0,1980	0,500	12000
4	2	38,2	0,173	0,260	0,600	6000
5	2	48,0	0,1535	0,3070	0,665	1600
6	2	55,3	0,1252	0,376	0,750	580
7	2	64,5	0,0995	0,4475	0,818	220
8	2	78,4	0,0606	0,545	0,900	80
9	2	85,0	0,0423	0,592	0,933	60
10	3	51,8	0,115	0,345	0,750	750
11	4	50,7	0,1124	0,3372	0,750	1000
12	5	46,5	0,1037	0,3111	0,750	1750
13	6	39,6	0,0885	0,2655	0,750	7400
14	7	38,7	0,1785	0,268	0,600	6100
15	7	55,8	0,1290	0,3870	0,750	630
16	7	79,1	0,0611	0,550	0,900	90
17	8	34,2	0,154	0,231	0,600	5650
18	8	50,9	0,1145	0,344	0,750	570
19	8	75,9	0,0568	0,512	0,900	80
34	12	46,1	0,1045	0,314	0,750	680
37	14	39,4	0,0895	0,2685	0,750	1720
49	19	43	—	—	—	1650
50	19	57	—	—	—	720
51	19	73	—	—	—	210

Методы анализа и проведения эксперимента. Степень превращения звеньев метакриловой и фумаровой кислот рассчитывали по разности между содержанием их в исходных смолах и количеством звеньев этих кислот, не вступившим в сополимеризацию. Состав образующегося сополимера рассчитывали по степени превращения.

Для определения звеньев метакриловой и фумаровой кислот в исходных смолах и продуктах их отверждения образцы подвергали гидролизу водным раствором КОН. Продукт гидролиза нейтрализовали соляной кислотой в нейтральном растворе определяли метакриловую кислоту бромид-броматным методом, а фумаровую — полярографически на фоне 0,5 н раствора НСl. Предварительно было установлено, что фумаровая кислота не мешает количественному определению метакриловой кислоты бромид-броматным методом, а метакриловая, фталевая и ХЭД-кислота не мешает количественному определению фумаровой кислоты полярографически. Так же было установлено, что при продолжительности гидролиза в течение 3–4 час. происходит полное разрушение продуктов отверждения смол до элементарных составляющих и что за время гидролиза не происходит исчезновения фумаровой кислоты.

Содержание хлора в смолах определяли по методике [14].

При полимеризации смол количество гидроперекиси изопропилбензола составляло 0,73 вес. ч. по активному кислороду на 1 моль суммы звеньев метакриловой и фумаровой кислот. Количество ускорителя сохраняли постоянным и равным 0,113 вес. ч. двухвалентного кобальта на 1 вес. ч. активного кислорода. Смолы смешивали с необходимыми количествами инициатора и ускорителя и полимеризацию осуществляли по режиму: 48 час.—при 20°, 6 час.—при 60° и 3 часа — при 120°.

Выводы

1. При сополимеризации ненасыщенных полизифиров с диметакриловым эфиrom триэтиленгликоля увеличение мольной доли звеньев метакриловой кислоты в исходной смеси повышает до определенного значения степень превращения звеньев фумаровой кислоты. При этом мольная доля звеньев метакриловой кислоты в сополимерах всегда выше мольной доли этих звеньев в исходных смесях.

2. С увеличением расстояния между двойными связями в молекулах полиэфира за счет увеличения доли модифицирующей кислоты по отношению к фумаровой, степень превращения звеньев фумаровой кислоты увеличивается, а звеньев метакриловой кислоты уменьшается.

3. При сополимеризации диметакрилового эфира триэтиленгликоля и ненасыщенных полиэфиров, синтезированных на основе этилен-, диэтилен- или триэтиленгликолов, максимальная степень превращения звеньев фумаровой кислоты достигается для полиэфиров из диэтиленгликоля; при этом степень превращения звеньев метакриловой кислоты практически не зависит от применяемого диола.

4. Анализ растворимых продуктов экстракции отверженных смол показал, что содержание звеньев метакриловой и фумаровой кислот в них значительно меньше, чем в исходной смоле и что в трехмерной сетке сополимера содержатся непрореагировавшие звенья метакриловой и фумаровой кислот.

5. При сополимеризации ненасыщенных полиэфиров с диметакриловым эфиром триэтиленгликоля максимально достижимая степень превращения звеньев метакриловой кислоты может быть значительно выше, чем при гомополимеризации последнего.

Владимирский научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
12 VIII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Funke, W. Gebhardt, H. Roth, K. Hamann, Makromolek. Chem., 28, 17, 1958.
2. W. Funke, H. Jansson, Makromolek. Chem., 50, 188, 1961.
3. S. Knödler, W. Funke, K. Hamann, Makromolek. Chem., 57, 192, 1962.
4. W. Funke, H. Roth, K. Hamann, Kunststoffe, 51, 75, 1961.
5. M. M. Bohgáneský, J. Mleziva, A. Sternschuss, V. Zvonar, Makromolek. Chem., 47, 201, 1961.
6. J. Mleziva, J. Vladýka, Farbe und Lack, 68, 144, 1962.
7. С. С. Спасский, М. Е. Матькова, А. В. Токарев, Высокомолек. соед., 2, 1297, 1960.
8. П. З. Ли, З. В. Михайлова, Л. Н. Седов, Пласт. массы, 1967, № 11, 40.
9. Ю. М. Сивергин, Г. И. Лихтенштейн, А. А. Берлин, Кинетика и катализ, 8, 32, 1967.
10. Н. А. Алексеева, С. С. Спасский, Высокомолек. соед., 2, 1645, 1960.
11. Л. В. Голосова, К. С. Запечин, Пласт. массы, 1968, № 6, 26.
12. Н. Н. Заславский, Е. С. Кравченко, Н. Г. Сегеда, В. Ф. Приходченко, Пласт. массы, 1968, № 6, 29.
13. Е. А. Емелин, Н. Ф. Смыслова, Я. А. Царфин, Заводск. лаб., 29, 1169, 1963.
14. П. В. Соколова, В. А. Орестова, П. А. Николаева, Ж. аналитич. химии, 14, 479, 1959.

DEGREE OF CONVERSION OF UNSATURATED POLYESTER RESINS AND COMPOSITION OF THE COPOLYMER IN DEPENDENCE ON THE RESIN COMPOSITION

V. N. Demin, V. D. Valgin

Summary

At copolymerization of fumaric acid polyesters with triethyleneglycole dimethacrylic esters degree of conversion of unsaturated acid units and composition of the copolymers depend as on composition of the unsaturated polyesters as on the ratio between unsaturated polyester and the dimethacrylic ester.