

## ОТВЕРЖДЕНИЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИЭФИРНЫХ СМОЛ ПОД ДЕЙСТИЕМ ГИДРОПЕРЕКИСИ КУМОЛА

*И. М. Альшиц, Н. М. Град*

Исследования последних лет, проведенные с целью использования ненасыщенных полиэфирных смол (НПС) в нашей стране, показали, что применение для холодного отверждения их гидроперекиси кумола (ГПК) в сочетании с нафтенатом кобальта (НК) обеспечивает достижение более высоких прочностных показателей у изделий из стеклопластиков [1, 2], чем при использовании других известных систем, например, системы перекись бензоила (ПБ) и диметилаприлип (DMA) [3]. Вместе с тем причины такого избирательного действия системы ГПК + НК на полноту процесса сополимеризации ненасыщенных полиэфирных смол со стиролом или другими спивающими веществами пока не выяснены.

В настоящей статье описываются результаты сравнительного изучения свойств сополимера полиэтиленгликольмалеинатадипината со стиролом, отверженного двумя инициирующими системами: 1) ГПК + НК и 2) ПБ + DMA.

Применение метода ЯМР, наряду с определением основных физико-механических и диэлектрических характеристик отверженных полиэфиров, позволило получить сравнительные данные о степени их отверждения под влиянием двух различных инициирующих систем; параллельное проведение полярографического анализа позволило выявить некоторые особенности действия сравниваемых систем.

Сопоставление результатов, полученных различными методами, позволило нам установить известную связь между количеством прореагировавших малеинатных и фумаратных двойных связей исходного олигоэфирмалеината и полнотой отверждения НПС, определяющей физико-механические показатели отверженных образцов.

Выполненная нами работа показывает, что ГПК, очевидно, способна инициировать сополимеризацию как фумаратных, так и малеинатных двойных связей, благодаря чему достигается при ее участии большая полнота отверждения ненасыщенных полиэфирных смол.

### Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны два образца полиэтиленгликольмалеинатадипината одинакового состава, сополимеризованные со стиролом, выдержанные для завершения процесса сополимеризации при комнатной температуре в течение 30 суток после отверждения. Отверждение проводили при комнатной температуре под действием двух различных инициирующих систем (табл. 1).

Таблица 1

#### Свойства полиэфирной смолы, отверженной двумя сравниваемыми системами

Образец, №	Инициирующая система *		Время гелео- разования, часы	Твердость по Бринеллю, кг/мм <sup>2</sup>	Тепло- стойкость по Вика, °С	Предел прочности, кГ/см <sup>2</sup>	
	наименование	% от веса смолы				при из- гибе	при сжатии
1	ГПК, 3	НК **, 8	3	17,0	176	750	1100
2	ПБ, 1	DMA, 2	0,5	7,1	152	360	370

\* Выбранные соотношения инициаторов и ускорителей позволяют получать из исследуемых связующих при помощи сравниваемых инициирующих систем отверженные смолы и стеклопластики холодного отверждения на их основе с наиболее высокими для данных исходных компонентов прочностными показателями.

\*\* Содержание  $\text{Co}^{2+}$  в стирольном растворе НК составляет 0,7%.

Использованные в работе НК и ДМА вводили в виде стирольных растворов 10%-ной концентрации, а перекись бензоила — в виде пасты в дибутилфталате 50%-ной концентрации.

Сравнительные данные о некоторых свойствах двух исследуемых образцов приведены в табл. 1.

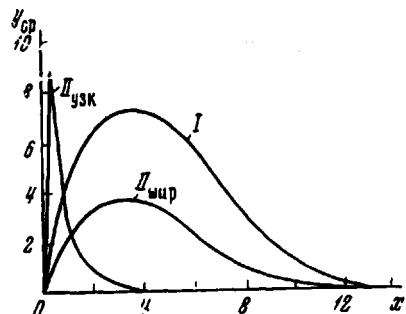
Данные табл. 1 показывают, что при использовании в качестве инициирующей системы ГПК + НК (образец 1) отверженная смола имеет более высокие показатели по твердости, теплостойкости и прочности при изгибе и сжатии, чем в случае использования системы ПБ + ДМА (образец 2).

Определение диэлектрических показателей (у образцов размером  $100 \times 100 \times 2$  мм) и количества экстрагируемых веществ указывает на то, что степень отверждения первого образца больше, чем второго (табл. 2).

То же подтверждилось при снятии спектров ЯМР.

Спектры ЯМР испытуемых образцов отверженной смолы снимали\* на приборе INM-3 при частоте  $f = 36,4$  МГц и модуляции магнитного поля 2 гс. Для выявления узких линий проводили съемку и при модуляции, равной 0,67—0,7 гс (объем образцов  $0,5 \text{ см}^3$ ). Проведенные съемки показали, что у образца 2 обнаруживается узкая часть линии спектрограммы, в то время как у образца 1 она не проявилась.

На рисунке представлены спектры ЯМР для образцов 1 и 2, причем для образца 2 суммарная кривая расщеплена на узкую и широкую линии. Кривые на рисунке построены в координатах  $x - y_{cp}$ , где  $x$  и  $y_{cp}$  — величины, взятые из спектрограмм, полученных экспериментально методом ЯМР;  $x$  — отклонения от нулевой точки спектрограммы. Каждое значение  $y_{cp}$  вычислено как среднее из четырех определений.



Узкая и широкая части линий спектра ЯМР испытуемых образцов:  
I — кривая линии спектра ЯМР образца 1;  
II шир — кривая линии спектра ЯМР для твердой фазы образца 2;  
II узк — кривая линии спектра ЯМР для не-отверженной фазы образца 2

Таблица 2

Диэлектрические свойства сравниваемых образцов  
отверженных смол и содержание экстрагируемых  
веществ

Образец, №	$\operatorname{tg} \delta$	$\rho_v$ , ом·см	Экстрагируемые вещества, %
1	0,0153	$0,13 \cdot 10^{17}$	7,0
2	0,0223	$0,30 \cdot 10^{15}$	18,7

Из полученных экспериментальных данных для образца 2 сделана попытка определения отношения площадей широкой и узкой части под линией спектра ЯМР, которые характеризуются величиной первого момента ( $\Delta H_1$ ) линии ЯМР [4].

Величина первых моментов кривых вычислена по общей формуле [5]

$$\Delta \bar{H}_1 = S' = \frac{\sum x^2 y_{cp}}{\sum xy_{cp}}, \text{ эс.}$$

Полученные значения приведены в табл. 3.

Расчет вторых моментов линии ЯМР по экспериментальным данным производили по общей формуле для второго момента кривой [5]:

$$\Delta \bar{H}_2^2 = S_2 = \frac{\sum_{i=1}^{i=k} x^3 y}{\sum_{i=1}^{i=k} xy}, \text{ эс}^2$$

\* Спектры ЯМР сняты в Ленинградском технологическом институте им. Ленсовета на кафедре А. А. Петрова В. Б. Лебедевым, за что авторы приносят ему благодарность.

Таблица 3

Значения первых моментов спектра ЯМР и доля недоотверженной фазы для образца 2

Часть спектрограммы	$\Sigma x^3 y_{\text{ср}}$	$\Sigma xy_{\text{ср}}$	$S'$ , $\text{ес}$	$\frac{S'_{\text{узк}}}{S'_{\text{шир}}}$	$\frac{V_{\text{тверд. фазы}}}{V_{\text{недоотвржд. фазы}}}$
Узкая	18,6	13,7	1,36		
Широкая	468,6	88,8	5,27	0,257	Приблизительно 4 : 1

Полученные значения вторых моментов для сравниваемых образцов представлены в табл. 4. В той же таблице приводится теоретически рассчитанная величина внутримолекулярной составляющей второго момента для предполагаемого звена сополимера.

Полярографическое определение содержания малеиновой и фумаровой кислот для двух сравниваемых образцов проводили по методике, описанной в [7], на электронном самопишущем полярографе марки ПЭ-312 ЦЛА в стандартной ячейке емкостью 50 м.л. В качестве электрода сравнения применяли каломельный полузлемент. Капилляр ртутного капельного электрода имел следующие характеристики: масса ртути 1 мг/сек, период капания 0,35 сек, при высоте ртутного столба  $H = 40$  см. Определение концентрации малеиновой и фумаровой кислот производили методом калибровочных кривых, а результаты измерений обрабатывали по методу наименьших квадратов. Полученные данные приведены в табл. 5.

Таблица 4

Значения вторых моментов для сравниваемых образцов отверженной смолы

Образец, №	Значения вторых моментов	
	измеренных при 20°	рассчитанных теоретически
1	13,8	12,2 [6]
2	11,1	

Из данных табл. 5 видно, что степень израсходования двойных связей олигоэфирмалеината в процессе сополимеризации его со стиролом у образца 1, т. е. при использовании инициирующей системы ГПК + ИК, значительно больше (80,70 : 56,53), чем в случае использования системы ПБ + ДМА.

Таблица 5

Результаты полярографического определения содержания малеиновой и фумаровой кислот в сравниваемых образах

Образец, №	Ненасыщенные кислоты в жидком полиэфире, %		Ненасыщенные кислоты в отверженном полиэфире, %		Израсходованные ненасыщенные кислоты в процессе сополимеризации, %		Суммарное количество израсходованных ненасыщенных кислот в процессе сополимеризации, %
	малеиновая	фумаровая	малеиновая	фумаровая	малеиновая	фумаровая	
1	14,30	19,29	4,26	2,23	70,0	88,4	80,70
2	14,30	19,29	11,94	2,66	16,5	86,2	56,53

### Обсуждение экспериментальных и расчетных данных

Сопоставление полученных экспериментальных и расчетных данных показывает, что при снятии спектров ЯМР узкая часть спектрограммы обнаруживается у образца полиэфира 2, содержащего около 19% экстрагируемых веществ. Расчет соотношения твердой и недоотверженной фазы с использованием значений первых моментов приводит к довольно близким значениям (~ 20%). Полученные величины вторых моментов, близкие к теоретически рассчитанным, показывают, что у образца 1 второй момент больше, чем у образца 2, т. е. что доля твердой фазы в первом образце больше, а молекулярное движение в нем меньше. Полученные дан-

ные вполне коррелируются с диэлектрическими свойствами сравниваемых образцов, так как менее отверженный образец, содержащий полярные группы, должен характеризоваться большим значением тангенса угла диэлектрических потерь и меньшим значением величины удельного объемного сопротивления.

Сравнение физико-механических показателей рассматриваемых образцов показывает, что более высокие показатели отвечают образцу, для отверждения которого использована система ГПК + НК.

Рассмотрение полученных данных полярографического анализа показывает, что при применении инициирующей системы ГПК + НК в инициировании реакции сополимеризации олигоэфирмалеинатных смол со стиролом, очевидно, принимают участие не только двойные связи фумаровой кислоты, но и большая часть двойных связей неизомеризованных малинатных групп. Инициирующая система ПБ + ДМА в такой же степени, как и система ГПК + НК, способствует сополимеризации фумаратных двойных связей полиэфира, но в значительно меньшей степени инициирует сополимеризацию малеинатных двойных связей, вследствие чего уменьшается суммарное количество прореагировавших двойных связей и степень отверждения полиэфира.

Можно полагать, что этим и объясняется наблюдаемое достижение большей полноты отверждения полиэфира при использовании инициирующей системы ГПК + НК, что положительно сказывается на его свойствах.

### Выводы

1. Применение системы гидроперекись кумола (ГПК) + нафтенат кобальта (НК) для отверждения ненасыщенных полиэфирных смол (НПС) позволяет получить полиэфиры с более высокими физико-механическими и диэлектрическими свойствами, чем при применении системы перекись бензоила + диметиланилин.

2. Большая полнота отверждения НПС при использовании системы ГПК + НК, очевидно, объясняется способностью радикалов, образующихся при распаде ГПК, инициировать сополимеризацию не только фумаратных, но и малеинатных двойных связей ненасыщенного полиэфира.

3. Применение метода ЯМР позволяет производить сравнительную оценку степени отверждения НПС, причем полученные данные коррелируются с данными, полученными другими методами исследования.

Ленинградское высшее военно-морское  
инженерное училище

Поступила в редакцию  
19 XI 1968

### ЛИТЕРАТУРА

1. И. М. Альшиц, Полиэфирные стеклопластики для судостроения, изд-во «Судостроение», 1964, стр. 58.
2. Г. М. Авдеева, П. З. Лий, Л. М. Седов, Пласт. массы, 1967, № 8, 26.
3. G. Svoboda, J. Polymer Sci., A2, 2713, 1964.
4. В. Ф. Чуваев, Л. В. Иванова, П. И. Зубов, Высокомолек. соед., 6, 1651, 1964.
5. Ф. И. Скрипов, Курс лекций по радиоспектроскопии, Изд-во ЛГУ, 1964.
6. Н. М. Град, И. М. Альшиц, Высокомолек. соед., А9, 832, 1967.
7. Э. А. Навяжская, Сб. Теория и практика полярографического анализа, изд-во «Штиинца», Кишинев, 1962, стр. 409.