

О СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ПРИСУТСТВИИ ИНИЦИИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ ПЕРЕКИСЬ БЕНЗОИЛА — ДИМЕТИЛАНИЛИН

В. И. Поддубный, Г. И. Колесников

Для сополимеризации ненасыщенных полиэфиров с мономерами одним из наиболее доступных и широко используемых инициаторов является перекись бензоила (ПБ). Во многих работах [1—4] затронуты вопросы практического использования для указанной цели инициирующей системы ПБ — диметиланилин (ДМА). Суммирующим выводом на основе этих работ является положительное воздействие добавок ДМА на скорость желатинизации отверждаемых продуктов. При этом неоднократно отмечается необходимость ввода оптимального количества ДМА, указываемые величины оптимума весьма разнообразны.

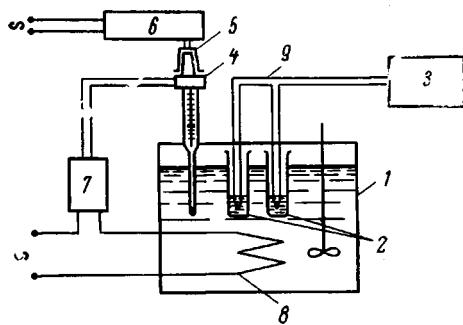


Рис. 1. Схема установки для снятия криевых ДТА:

1 — термостат; 2 — рабочая и контрольная пробирка; 3 — самопищущий потенциометр; 4 — контактный термометр; 5 — магнитная головка; 6 — электромотор с редуктором; 7 — силовое реле; 8 — нагреватели термостата; 9 — дифференциальная термопара

эфирной смоле ПН-1, содержащей 33% стирола.

Опыты ДТА проводили в ультратермостате, контактный термометр которого был снабжен приводом, состоящим из синхронного мотора ДСМ-2Л-220-50 и редуктора (рис. 1). Привод обеспечивал равномерный подъем температуры в термостате со скоростью 1,35 град./мин. В рабочую пробирку вводили 6 г стирольного раствора смолы, ПБ в виде 50%-ной пасты в дибутилфталате и ДМА в виде 10%-ного раствора в стироле. Контрольной средой являлся глицерин. Запись дифференциальной температуры велась с помощью самопищущего прибора Н-373-2.

В связи с этим нами была проведена работа, направленная на более углубленное изучение инициирования системой ПБ — ДМА процесса сополимеризации ненасыщенного полиэфира со стиролом.

Экспериментальная часть

До сих пор для изучения влияния состава инициирующих систем на ход процесса сополимеризации используется метод SPI [5]. Нами для этой цели был применен метод дифференциального термического анализа (ДТА) [6].

Способность инициировать процесс системами ПБ — ДМА различного состава проверяли на ненасыщенной поли-

Отвержение полизэфирной смолы ПН-1 в присутствии системы ПБ — ДМА (ПБ 0,5% от веса смолы)

Количество ДМА, % к весу смолы	Температура желатинизации, °C	Максимальное превышение температуры отверждаемого образца над температурой ванны, °C	Время желатинизации при температуре начала желатинизации, мин.*
—	88	159	2
0,025	60	82	8
0,05	49	94	6
0,1	42	104	5
0,2	37	114	4
0,25	37	118	3
0,3	35	84	4
0,4	32	66	4
0,8	30	60	4

* Рассчитывали делением разности температур, соответствующих максимуму дифференциальной температуры и начала желатинизации, на скорость подъема температуры.

На рис. 2 приведено семейство кривых ДТА, полученных при вводе 0,5% ПБ к весу смолы и изменяющемся количестве ДМА от 0 до 0,8% (также от веса смолы).

В таблице даны результаты обработки графического материала.

Обсуждение результатов

Из результатов, приведенных в таблице, видно, что при постоянном количестве введенной для отверждения ПБ и увеличивающейся добавке ДМА наблюдается сначала быстрое понижение температуры начала желатинизации, а после некоторой добавки это изменение мало заметно; оптимальная добавка ДМА равна 0,25%. Наряду с этим максимальное превышение температуры отверждаемой смеси над температурой ванны сначала резко падает, затем повышается до определенного максимума и снова резко падает. Максимум такой температуры соответствует также 0,25%-ной добавке ДМА. Весьма своеобразным является и изменение времени желатинизации с увеличением количества введенного ДМА: резкое увеличение, затем падение до минимума, соответствующего ранее указанному количеству ДМА, после чего время желатинизации становится постоянным. Необходимо заметить, что указанное количество ДМА соответствует мольному соотношению ПБ : ДМА, равному 1 : 1.

Указанные обстоятельства позволили нам сделать некоторые дополнительные предположения по поводу механизма инициирования процессов сополимеризации в присутствии окислительно-восстановительной системы ПБ — ДМА.

В специальной литературе [7, 8] приводится механизм инициирования, предложенный Хорнером и Швенком. Он заключается в том, что первичной стадией является образование комплекса ДМА с ПБ, в котором затем происходит переход электрона от амина к перекиси с образованием ионной пары и бензоатного радикала. Ион-радикал амина отдает протон бензоатному иону, причем в зависимости от места передачи протона могут образоваться два вида радикалов амина и бензойная кислота. Из образующихся по ходу этих превращений радикалов, как указывается в литературе [7], инициирующим агентом является только бензоатный радикал.

Исходя из этого механизма следует, что из одной молекулы ПБ получается один радикал, способный инициировать процесс сополимеризации, а значит максимального количества бензоатных радикалов и максимальной скорости инициирования можно достичь при мольном соотношении ПБ : ДМА, равном 1 : 1, что подтверждается полученными нами данными.

Процесс сополимеризации при недостатке ДМА по сравнению с указанным соотношением можно представить следующим образом: взаимодействие ДМА с ПБ начинается при температурах значительно меньших, чем температура разложения ПБ, поэтому скорость инициирования будет определяться количеством образующихся бензоатных радикалов; по мере роста температуры вследствие экзотермичности сополимеризации и достижении температуры разложения ПБ скорость процесса достигает максимума. Такое представление позволяет объяснить отмеченное ранее характерное изменение температуры начала желатинизации, времени желатинизации и максимального превышения температуры отверждаемой смеси над температурой ванны.

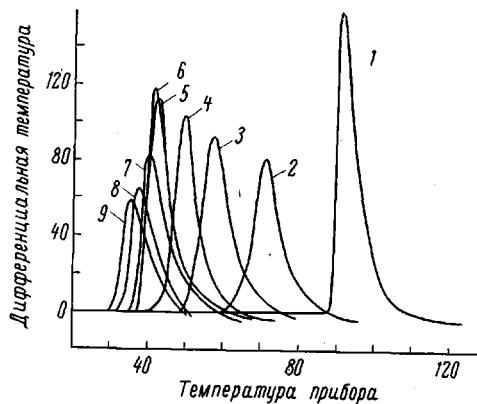
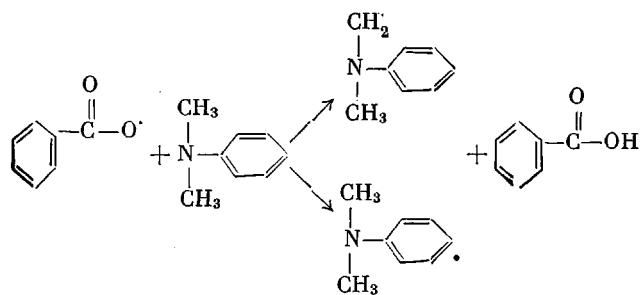


Рис. 2. Кривые ДТА:
1 — без добавки ДМА; 2 — 0,025; 3 — 0,05; 4 — 0,1; 5 — 0,2; 6 — 0,25; 7 — 0,3; 8 — 0,4; 9 — 0,8%
DMA

Подавление процесса сополимеризации при вводе ДМА в избытке против соотношения 1 : 1, выражющееся в малозаметном понижении температуры начала желатинизации и резком падении максимального превышения температуры отверждаемой композиции над температурой ванны, можно, по-видимому, объяснить взаимодействием образующихся бензоатных радикалов с избытком ДМА, причем скорость этого взаимодействия выше, чем скорость участия бензоатных радикалов в процессе инициирования, а результатом является образование неактивных радикалов.

По аналогии с механизмом инициирования системой ПБ — ДМА, предложенным Хорнером и Швенком, можно предположить протекание реакций, связанных с переходом атомов водорода от амина к бензоатному радикалу, что влечет за собой уменьшение эффективности инициирования сополимеризации. Поскольку реакционными в этом отношении являются метильные группы и водород в *пара*-положении кольца ДМА [7], то при этих реакциях возможно образование следующих радикалов



которые не инициируют сополимеризацию и легко рекомбинируют.

Выводы

1. С помощью дифференциального термического анализа проведена работа по изучению влияния добавок диметиламина (ДМА) при проведении процессов сополимеризации ненасыщенных полиэфиров со стиролом в присутствии перекиси бензоила (ПБ).

2. Установлено, что оптимальной величиной добавки ДМА к ПБ, с точки зрения понижения температуры начала желатинизации и уменьшения времени желатинизации, является количество, соответствующее мольному соотношению 1 : 1.

3. Предложен механизм подавления процесса сополимеризации при введении добавок ДМА, превышающих мольное соотношение 1 : 1.

Краснодарский политехнический институт

Поступила в редакцию
22 IV 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Б. Тростянская, Е. С. Венкова, Ю. Н. Казанский, А. И. Степанов, Л. В. Аристовская, Н. Г. Косарева. Пласт. массы, 1963, № 6, 13.
2. П. З. Ли, З. В. Михайлова, Е. Л. Каганова, Пласт. массы, 1963, № 8, 13.
3. З. В. Михайлова, П. З. Ли, Л. В. Быкова, Е. Л. Каганова, Пласт. массы, 1967, № 3, 21.
4. Г. М. Авдеева, П. З. Ли, Л. Н. Седов, Пласт. массы, 1967, № 8, 26.
5. Аналитическая химия полимеров, под ред. Г. Клейна, т. I, Изд-во иностр. лит., 1963.

6. Новейшие методы исследования полимеров, под. ред. Б. Ки, изд-во «Мир», 1966.
 7. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд-во АН ССР, 1959.
 8. Р. Х. Фрейдлина, Е. И. Васильева, Е. Ц. Чуковская, Б. А. Энглин, Сб. Успехи химии полимеров, изд-во «Химия», 1966.

УДК 541.64:535.32.36:678-4

**О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТОДОМ
СВЕТОРАССЕЯНИЯ КОМПОЗИЦИОННОЙ ДИСПЕРСИИ
СОПОЛИМЕРОВ, ДЛЯ КОТОРЫХ ПАРАМЕТР
НЕОДНОРОДНОСТИ *P* ОТЛИЧЕН ОТ НУЛЯ**

И. А. Барановская, В. Е. Эскин

Основные положения теории рассеяния света растворами сополимеров [1, 2] были экспериментально проверены в работах [2, 3] на смесях гомополимеров стирола (Ст) с метилметакрилатом (ММА) и бутилметакрилатом (БМА). Было показано, что экспериментальные точки хорошо укладываются на расчетные кривые зависимости кажущегося молекулярного веса M_k от оптического фактора $(v_A - v_B) / v$, где v , v_A и v_B — инкременты показателя преломления смеси и гомополимеров А и В соответственно. Кроме того, в работе [4] было показано, что параметры композиционной неоднородности, полученные для блок-сополимера Ст с MMA по измерениям светорассеяния (M_k в шести растворителях), совпадают, в пределах погрешности, с рассчитанными на основании данных по молекулярному весу и составу фракций этого сополимера. Однако для статистических сополимеров, для которых в ряде случаев измеряемая композиционная не-

Таблица 1
Условия получения и характеристика исходных сополимеров

Образец, №	Соотношение мономеров в исходной смеси *	Время полимеризации, часы	Температура, °C	Конверсия, %	Весовая доля Ст в сополимере **
1	85,1 : 14,9	10	60	24,93	0,80
2	15,5 : 84,5	5,5	60	29,57	0,22

* Полимеризация в массе с 1% перекиси бензоила, переосаждение из бензона петролейным эфиром и лиофилизация. ** Содержание Ст рассчитано из рефрактометрических данных.

однородность существенно превышает рассчитанную на основе констант сополимеризации [2, 5, 6], необходимой экспериментальной проверки теоретических положений метода по существу предпринято не было.

Мы исследовали светорассеяние растворов модельного статистического сополимера с заданной неоднородностью, полученного смешением двух образцов статистических сополимеров Ст с MMA (образцы 1 и 2, условия получения в табл. 1). Предварительно для каждого из образцов 1 и 2 была исследована композиционная неоднородность и показано, что для них M_k не зависит от показателя преломления растворителя (табл. 2), т. е. оба