

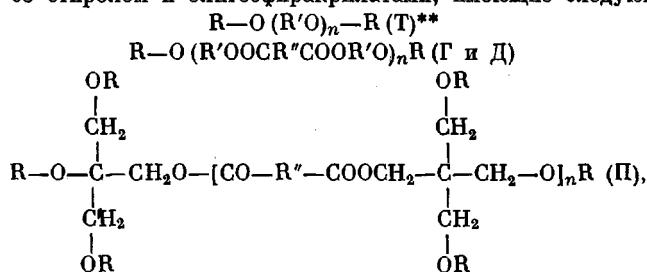
# ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ СОКОМПОНЕНТА НА ПЛОТНОСТЬ СЕТКИ ТРЕХМЕРНЫХ ПОЛИМЕРОВ НЕНАСЫЩЕННЫХ ОЛИГОЭФИРОВ

*И. М. Альшиц, А. А. Берлин, Х. В. Цубина,  
Т. А. Аникина*

Среди многих факторов, оказывающих влияние на плотность сетки и свойства сополимеров ненасыщенных олигоэфиров, значительный вклад вносит природа мономера или олигомера, вступающего в реакцию сополимеризации [1–3]. С целью снижения токсичности ненасыщенных полиэфирных смол советскими исследователями предложено использовать в качестве полимеризационноспособных растворителей олигоэфирокрилаты и диметакрилаты гликоляй, главным образом диметакриловый эфир триэтиленгликоля [4, 5]. Представляло интерес исследование возможности использования в качестве сокомпонентов также и некоторых других олигоэфирокрилатов. Целью данной работы явилось изучение влияния типа полимеризационноспособного мономера или олигомера на структуру сетки и некоторые свойства сополимеров олигоэфиров малеиновой кислоты со стиролом и олигоэфирокрилатами, отличающимися размером олигоэфирного блока и функциональностью.

## Экспериментальная часть \*

В качестве объекта исследования выбраны сополимеры олигоэтиленгликольмалеинатфталата со стиролом и олигоэфирокрилатами, имеющие следующее строение:



где  $R-CH_2 = C(CH_3)CO-$ ,  $R'$  — алкильный радикал гликоля,  $R''$  — алкильный или арильный радикал двухосновной кислоты,  $n$  — коэффициент полимеризации; для соединений типа  $T$ ,  $\Gamma$  и  $D$   $n = 1$ , для соединений типа  $\Pi$   $n = 2$ .

Олигоэфир малеиновой кислоты получен прямой этерификацией этиленгликоля малеиновым и фталевым ангидридами. Мольное соотношение гликоль : кислота принято равным 1,05 : 1. Температура синтеза 190–195°. Характеристика синтезированного продукта: кислотное число 33 мг КОН, степень эфиризации 94,8%, молекулярный вес (среднечисленный) 1500, содержание фумаровой кислоты 41,4%, содержание малеиновой кислоты 1,0%.

Совмещение олигоэтиленгликольмалеинатфталата с полимеризационноспособными растворителями производили при различных мольных соотношениях компонентов. Состав и характеристика продуктов приводятся в табл. 1.

Сополимеризацию с олигоэфирокрилатами (ОЭА) проводили при  $20 \pm 0,5^\circ$  в присутствии окислительно-восстановительной системы: 4 вес. ч. гидроперекиси изопропилбензола и 5 вес. ч. стирольного раствора нафтената кобальта (содержание Co = 1,5%). Срок выдержки для завершения полимеризации «на холода» составлял 30 суток. Сополимеризацию со стиролом проводили в тех же условиях, количество инициатора и ускорителя составляло 3 и 4 вес. ч. соответственно. Время завершения основного цикла полимеризации — 20 суток. Из полученных отливок вырезали образцы для испытаний.

Содержание ненасыщенных кислот (малеиновой и фумаровой) в исходной реакционной смеси и в сополимере определяли полярографическим анализом раствора олигоэфира и продукта гидролиза [6, 7]. Данные о степени использования двойных

\* В экспериментальных исследованиях принимала участие Л. З. Соколова.

\*\* Т, Г, Д и П — условные обозначения, согласно начальной буквы наименования соответствующего гликоля или многоатомного спирта, входящего в состав олигоэфира.

Таблица 1

## Состав и характеристика совмещенных продуктов

Совмещенный олигоефир	Сокомпонент	Соотношение олигоефир: сокомпонент		Вязкость, спусы	Плотность, г/см <sup>3</sup>
		весовое	мольное		
1	Стирол	70 : 30	1,5 : 1	10 800	1,13
2	Т	67 : 33	3,5 : 1	8 800	1,18
3	Т	45 : 55	1,5 : 1	600	1,17
4	Т	35 : 65	1 : 1	200	1,18
5	Г	30 : 70	1 : 1	1 440	1,18
6	Д	25 : 75	1 : 1	2 400	1,18
7	Т + П	45 : 55	1,5 : 1	800	1,18

Таблица 2

## Результаты анализов непрореагировавших двойных связей непредельного олигоефира и сокомпонента в сополимере

Сополимер	Данные полярографического анализа		Содержание сокомпонента в экстракте, %
	малеиновая кислота, %	фумаровая кислота, %	
1	1,10	6,80	1,5
2	0,52	11,15	2,0
3	0	7,00	2,3
4	0,51	4,50	2,5
5	0,50	3,80	3,0
6	0,90	3,50	1,9
7	0,50	4,53	1,2

связей сокомпонента получены путем экстракции растворимой части отверженной композиции ацетоном и последующего бромирования экстракта [8]. Результаты анализов приводятся в табл. 2.

Физико-механические свойства определяли в соответствии с ГОСТАми. О термических свойствах сополимеров судили на основании температуры стеклования, определяемой по термомеханическим кривым, которые были сняты с помощью видоизмененного прибора Журкова, на образцах высотой 3 мм, при нагрузке 10 кг/см<sup>2</sup>, скорость подъема температуры составляла 50 град/час, и данных, полученных по методу Вика.

## Результаты и их обсуждение

Полученные экспериментальные данные (табл. 2) использованы для расчета состава исходной реакционной смеси, который охарактеризован содержанием ненасыщенных кислот ( $M_0 + \Phi_0$ ) и мольным соотношением двойных связей стирола и ОЭА или ненасыщенных кислот ( $n_0$ ), а также параметров, характеризующих структуру сетки сополимеров: степени поперечного спшивания ( $a$ ), оцениваемой по выходу заполимеризованных кислот (малеиновой и фумаровой), отнесенному к содержанию этих кислот в исходной реакционной смеси, и величины спивающего мостика  $n$  — среднего числа звеньев сокомпонента, приходящегося на одну прореагировавшую двойную связь олигоефира. Абсолютные значения этих параметров приведены в табл. 3.

Анализ данных табл. 3 показывает, что при отверждении «на холода» сетчатые полимеры, полученные в результате сополимеризации олигоефира малеиновой кислоты со стиролом при эквимолекулярном соотношении исходных компонентов, имеют поперечные связи, содержащие 1,6 моля стирола, при этом степень использования двойных связей, малеиновых и фумаровых составляет 70 % (сополимер 1). В случае сополимеризации с ОЭА Т при эквивалентном соотношении двойных связей олиго-

Таблица 3

Влияние природы сокомпонента на структуру пространственно-сетчатых полимеров

Сополимер	Раствор олигоэфира в стироле или ОЭА		Сетчатый полимер		Сополимер	Раствор олигоэфира в стироле или ОЭА		Сетчатый полимер	
	$M_0 + \Phi_0$	$n_0$	$a$	$n$		$M_0 + \Phi_0$	$n_0$	$a$	$n$
1	26,40	1,27	70,04	1,62	5	9,11	4,60	53,12	4,20
2	23,40	1,02	55,56	0,94	6	9,35	3,90	51,65	3,60
3	18,90	2,38	63,48	1,82	7	18,60	2,50	73,62	1,12
4	13,90	3,82	64,12	2,94					

эфира малеиновой кислоты и сокомпонента, образуются поперечные мостики, включающие 1,0 моль ОЭА; при этом в реакцию вступает всего 50% двойных связей ненасыщенного олигоефира (сополимер 2). Увеличение

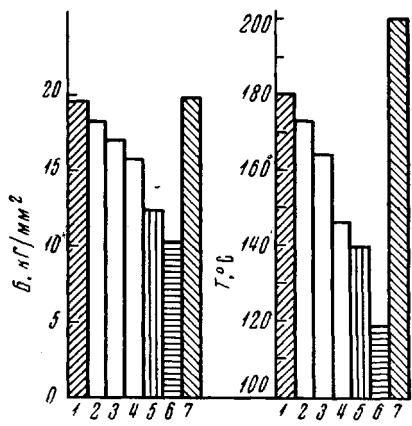


Рис. 1

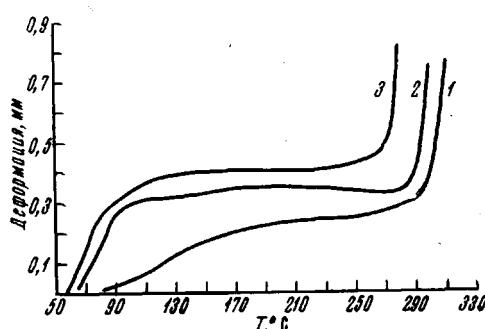


Рис. 2

Рис. 1. Влияние природы сокомпонента на твердость и теплостойкость сополимеров, отверждаемых «на холода»

Б — твердость по Бринеллю, Т — теплостойкость по Вика, 1 — стирол, 2, 3, 4 — Т, 5 — Г, 6 — Д, 7 — П

Рис. 2. Термомеханические кривые сополимеров полиэтиленгликольмалеинатфталата со стиролом и ОЭА

1 — сополимер 7; 2 — сополимер 1, 3 — сополимер 3

мольного соотношения двойных связей ОЭА и ненасыщенных кислот до 2,5 позволяет повысить глубину превращения малеиновой и фумаревой кислот до 63,5%. Использование ОЭА Г и Д приводит к образованию сополимеров с еще более редкими сшивками, поскольку в этом случае основная стадия образования сетчатой структуры происходит в более вязкой среде. Различие в степени превращения ненасыщенных кислот при сополимеризации со стиролом и олигоефиром Т можно объяснить, исходя из кинетических особенностей полимеризации ОЭА [9]. По-видимому, на глубоких стадиях отверждения сополимеров с Т пространственные трудности, препятствующие сшивке, более ярко выражены. Частичная замена тетрафункционального ОЭА полифункциональным — П позволяет повысить концентрацию двойных связей в реакционной системе при том же мольном соотношении сшивющего агента и ненасыщенных кислот, что приводит к образованию сополимеров с более плотной сшивкой (в образовании сетчатой структуры участвует 74% двойных связей).

Значения показателей, характеризующих физико-механические свойства, приведены в табл. 4 и рис. 1. Термомеханические кривые некоторых из исследованных полимеров приведены на рис. 2.

Сопоставление приведенных данных с параметрами, характеризующими состав исходных компонентов сополимеризации и структуру сополиме-

Таблица 4

Свойства сополимеров

Сополимер	$\sigma_{\text{сж}}$ , кГ/см <sup>2</sup>	$T_c$ , °C	Сополимер	$\sigma_{\text{сж}}$ , кГ/см <sup>2</sup>	$T_c$ , °C
1	1370	90	5	620	50
2	1400	80	6	900	35
3	1350	85	7	1500	110
4	1150	80			

ров, показывает, что при сополимеризации олигоэфира малеиновой кислоты с ОЭА «на холоду» повышение функциональности сокомпонента способствует увеличению плотности сетчатой структуры, следствием чего является повышение теплостойкости, твердости, предела прочности при сжатии отверженных продуктов.

Выводы

1. Сополимеры олигоэфиров малеиновой кислоты с некоторыми тетрафункциональными ОЭА, отверженные «на холоду», отличаются от стирольных образованием более редкой сетчатой структуры; повышение функциональности ОЭА приводит к повышению степени поперечного спшивания.

2. Корреляция структурных характеристик и основных показателей физико-механических и термических свойств полимеров подтверждает правильность высказанных представлений о структуре сетки исследованных сополимеров.

Центральный научно-исследовательский  
институт технологии судостроения

Поступила в редакцию  
30 I 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Smith, S. Lowry, Mod. Plast., 7, 134, 1958.
2. M. Elliot, Mod. Plast., 29, 114, 1952.
3. B. T. Hayes, SPE Trans., 4, 90, 1964.
4. Г. А. Штрайхман, И. М. Альшиц, В. В. Мещеряков и др., Авт.-свид. Бюлл. изобретений, 1960, № 20, № 132819, 1959; И. М. Альшиц, Т. А. Анкинина, А. А. Берлин и др., Ж. прикл. химии, 34, 2035, 1966.
5. П. З. Ли, З. В. Михайлова, Пласт. массы, 1960, № 8, 9.
6. Х. В. Цубина, Диссертация, 1967.
7. Э. А. Наваяжская, Теория и практика полярографического анализа, Госхимиздат, 1962, стр. 409.
8. В. В. Копшак, Методы высокомолекулярной органической химии, т. I, изд-во Химия, 208, 1953.
9. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полиэфиракрилаты, изд-во Наука, 1967, стр. 158.