

УДК 541.64:542.952

## ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ ОЛИГОЭФИРОВ В ПРИСУТСТВИИ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ИНИЦИАТОРОВ

*А. И. Тарасов, Н. А. Оболонская, В. Г. Лундина,  
З. С. Криворучкина*

Изучен процесс гелеобразования смесей олигодиетилглицольфумаратфталата и олигоаллилглицеринфталатадипината под влиянием гидроперекиси изопропилбензола и перекиси метилэтилкетона в присутствии нафтената кобальта. Найдены зависимости времени гелеобразования от состава иницирующей системы и соотношения олигоэфиров в интервале температур 20–100°. Показано, что время гелеобразования смесей зависит от соотношения олигоэфиров и минимально в области средних соотношений. Скорость гелеобразования возрастает с увеличением концентрации аллилового олигоэфира. Показано, что процесс сополимеризации является ингибированным за счет деградационной передачи цепи на аллиловый олигомер.

В сообщении [1] описаны результаты изучения гелеобразования смесей олигодиетилглицольфумаратфталата (ОДЭГФ) и олигоаллилглицеринфталатадипината (ГАФ-2) в присутствии перекисных инициаторов. Однако в ряде случаев отверждение ненасыщенных олигоэфиров необходимо проводить при умеренных температурах.

В связи с этим цель настоящей работы — изучение процесса гелеобразования при отверждении смесей ОДЭГФ и ГАФ-2 в присутствии окислительно-восстановительных иницирующих систем. Применяли гидроперекись изопропилбензола (гипериз) и перекись метилэтилкетона (МЭК); ускоритель — бензольный раствор нафтената кобальта. Определяли время появления геля в смеси олигоэфиров в зависимости от соотношения олигоэфиров, температуры реакции, количества инициатора и ускорителя.

ОДЭГФ с кислотным числом 30 мг КОН/г и гидроксильным числом 33 мг КОН/г синтезировали по методике [2]; ГАФ-2 с кислотным числом 20 мг КОН/г и гидроксильным числом 32 мг КОН/г получали по методике [3].

Смесь олигоэфиров и инициатора тщательно перемешивали, вводили ускоритель, вновь перемешивали, разливали в ампулы и удаляли пузырьки воздуха в центрифуге. Сополимеризацию проводили в ультратермостате с точностью регулировки температуры  $\pm 0,2^\circ$ . При этом фиксировали время от начала погружения ампулы в термостат до появления геля, который определяли визуально по потере текучести или растворимости в ацетоне. Оба метода давали совпадающие результаты, поэтому время гелеобразования  $\tau_g$  преимущественно определяли по потере текучести.

Исследование гелеобразования олигоэфирных композиций, содержащих 3% гипериза и нафтенат кобальта, показало, что при 20° они не полимеризуются в течение 1,5–3 суток. Повышение температуры резко сокращает время гелеобразования. Увеличение концентрации ускорителя действует в этом же направлении, однако при повышенных температурах его влияние мало заметно, так как в этих условиях определяющим является температурный фактор (табл. 1).

Для этой системы существует оптимальное количество ускорителя — 0,03—0,05% кобальта (при 3%-ном содержании гипериза). Более высокая концентрация ускорителя не вызывает уменьшения времени гелеобразования. Предположительно это можно объяснить следующим образом. При увеличении концентрации ионов металла скорость генерирования радикалов инициатора будет увеличиваться. При этом, однако, возрастут скоро-

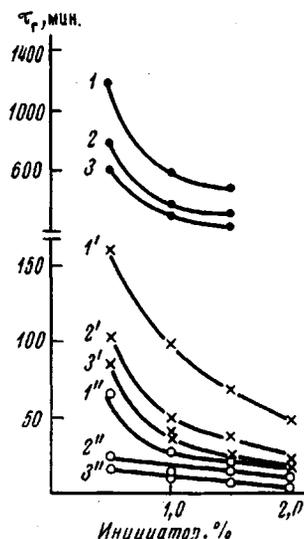


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость  $\tau_r$  смеси олигоэфиров от содержания перекиси МЭК при концентрации кобальта 0,0062% и температурах 20 (1-3); 40 (1'-3') и 60° (1''-3'')

Соотношение ОДЭГФ : ГАФ-2: 1-1'' — 0,8 : 0,2; 2-2'' — 0,6 : 0,4; 3-3'' — 0,2 : 0,8

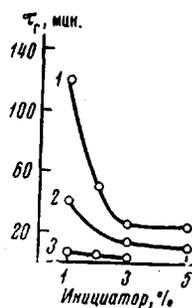


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость  $\tau_r$  смеси олигоэфиров (0,6 моля ОДЭГФ) от содержания гипериза при 60 (1), 70 (2), 100° (3) и концентрации кобальта 0,017%

сти реакций противоположного действия — рекомбинации радикалов, передачи цепи, в том числе на аллильную группу с образованием пассивного радикала, взаимодействия радикала-инициатора с ионом кобальта и др.

Таблица 1

Зависимость времени гелеобразования смеси ОДЭГФ и ГАФ-2 от температуры сополимеризации и содержания кобальта (3% гипериза; ОДЭГФ : ГАФ-2 — 0,6 : 0,4 (моли))

Содержание кобальта в смеси, %	$\tau_r$ (мин. *) при T, °C				
	20	40	60	70	100
0,0012	—	—	—	60	25
0,0017	—	—	—	40	25
0,0120	3,0	180	—	25	2
0,0170	3,0	170	25	14	2
0,0340	1,5	85	18	10	2
0,0510	1,5	85	18	10	2

\*  $\tau_r$  при 20° приведено в сутках.

В результате воздействия всех этих факторов образуются более короткие полимерные цепи и менее развитая пространственная сетка, что в конечном итоге окажет тормозящее влияние на скорость гелеобразования.

Для перекиси метилэтилкетона (1%) оптимальная концентрация кобальта составляет 0,0062%. При изучении влияния количества инициатора на время гелеобразования смесей олигоэфиров в присутствии 0,0062% Со оказалось (рис. 1), что существенное понижение времени гелеобразования происходит до 1—1,5%-ного содержания перекиси МЭК. При дальнейшем увеличении концентрации инициатора  $\tau_r$  уменьшается незначительно.

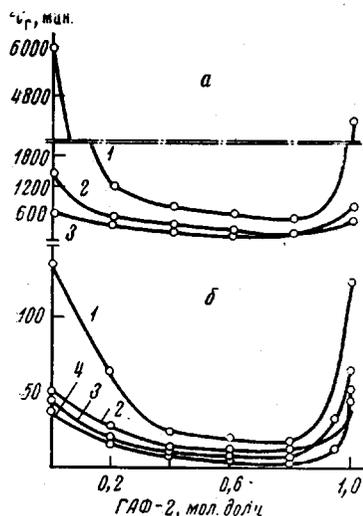


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость  $\tau_r$  от соотношения ОДЭГФ и ГАФ-2 в присутствии 0,5 (1); 1,0 (2); 1,5 (3) и 2,0% (4) перекиси МЭК при 20 (а) и 60° (б) и содержании кобальта 0,0062%

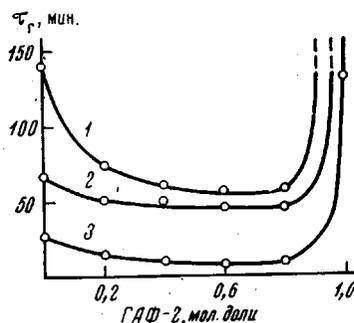


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость  $\tau_r$  от соотношения ОДЭГФ и ГАФ-2 в присутствии 3% гипериза при 40 (1, 2) и 60° (3) и содержании кобальта 0,017 (1) и 0,034% (2, 3)

Аналогичная зависимость наблюдается при использовании иницирующей системы гипериз — нафтенат кобальта (рис. 2). Целесообразная концентрация гипериза составляет 3%.

Для ускорения отверждения ненасыщенных олигоэфиров наряду с инициатором и ускорителем добавляют третий компонент, который ускоряет действие этой системы. Так, введение небольших количеств диметиланилина (ДМА) увеличивает эффективность системы гипериз — нафтенат кобальта [4]. Опыты показали, что в смесях ОДЭГФ — ГАФ-2 ускоряющее действие ДМА не проявляется. Более того, при введении 0,03—0,1% ДМА наблюдается увеличение времени гелеобразования в 1,5—2 раза.

При изучении времени гелеобразования в зависимости от соотношения олигоэфиров в смеси установлено, что в присутствии окислительно-восстановительных иницирующих систем ГАФ-2 способен образовывать гомополимер (рис. 3, 4). Введение уже небольших количеств ОДЭГФ резко понижает  $\tau_r$  смеси. Такое же явление наблюдается и при введении малых добавок ГАФ-2 к ОДЭГФ. Дальнейшее увеличение концентрации ГАФ-2 хотя и медленно, но понижает время гелеобразования.

Для количественной оценки процесса гелеобразования мы использовали уравнение, связывающее время гелеобразования с концентрацией инициатора [5, 6]

$$\tau_r = \frac{b}{[I]^{n_i}} \quad \text{или} \quad \lg \tau_r = K_i - n_i \lg [I],$$

где  $b$  и  $n_i$  — постоянные,  $[I]$  — концентрация инициатора,  $K_i = \lg b$ .

Таблица 2  
Зависимость  $K_i$  и  $n_i$  от состава олигоэфирной смеси и температуры

$T, ^\circ\text{C}$	Мольное соотношение ОДЭГФ : ГАФ-2	$K_i$	$n_i$
20	0,8 : 0,2	2,80	0,86
	0,6 : 0,4	2,64	0,86
	0,4 : 0,6	2,56	1,00
	0,2 : 0,8	2,48	0,94
40	0,8 : 0,2	2,03	1,10
	0,6 : 0,4	1,72	1,00
	0,2 : 0,8	1,56	0,96
60	0,8 : 0,2	1,49	0,92
	0,6 : 0,4	1,14	0,80
	0,4 : 0,6	1,06	0,88
	0,2 : 0,8	1,01	0,93

Расчет показал, что в логарифмических координатах соблюдается прямолинейная зависимость  $\tau_r$  от концентрации инициатора. Характерно, что при всех исследованных температурах и соотношениях олигоэфиров значения  $n_i$  практически постоянны и колеблются в пределах  $0,9 \pm 0,1$  (табл. 2). Такие величины  $n_i$  свидетельствуют об ингибированной сополимеризации [7], что вполне понятно, так как сополимеризация аллильных соединений сопровождается деградиционной передачей цепи на мономер [8].

Из табл. 2 также видно, что величины  $K_i$ , характеризующие скорость гелеобразования [6] при 1%-ной концентрации инициатора, уменьшаются с увеличением содержания аллилового олигоэфира в смеси: внешне эффект таков, что относительная активность аллильной двойной связи как будто выше, чем фумаровой.

В то же время при сополимеризации этих олигоэфиров в присутствии перекисных инициаторов [1] наблюдали противоположное явление: при увеличении содержания аллилового олигоэфира в смеси скорость гелеобразования уменьшается. Кроме того, в присутствии перекиси бензоила даже при повышенной температуре аллиловые олигоэфиры вообще не полимеризуются.

Таким образом, начальная стадия сополимеризации аллиловых олигоэфиров с фумаровыми — образование геля — существенно зависит от типа иницирующей системы. В настоящее время нет сколько-нибудь удовлетворительного объяснения данного явления. Для решения этого вопроса необходимы дополнительные исследования кинетики сополимеризации, определения относительных активностей двойных связей, исследование структуры олигомеров и др.

Институт химии  
Уральского научного центра  
АН СССР

Поступила в редакцию  
14 V 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Тарасов, Н. А. Оболонская, В. Г. Лундина, С. С. Спасский, Пласт. массы, 1967, № 5, 23.
2. С. С. Спасский, А. И. Тарасов, А. В. Токарев, Ж. физ. химии, 33, 249, 1959.
3. Авт. свид. 168876; Бюлл. изобретений, 1965, № 5.
4. Н. Г. Шганько, Лакокрасочные материалы и их применение, 1961, № 3, 14.
5. V. Zvonař, A. Sternschuss, Sborník prací o nenasycených polyesterových pryskyřicích, Pardubice, 1960, s. 33.
6. Л. Н. Седов, П. З. Ли, Пласт. массы, 1963, № 10, 13.
7. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной сополимеризации, Изд-во АН СССР, 1959, стр. 14, 146.
8. N. G. Gaylord, F. R. Eirich, J. Amer. Chem. Soc., 74, 337, 1962.