

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XXX

1988

№ 10

УДК 541.64:542.952

ИНИЦИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АНАЭРОБНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Синеоков А. П., Мурох А. Ф., Аронович Д. А.

Анаэробные композиции (АК) на основе диметакриловых эфиров гликолей и олигоэфиракрилатов находят широкое применение для герметизации и стопорения резьбовых и гладких цилиндрических соединений, выполненных из различных металлов. Высокая скорость полимеризации АК обеспечивается инициирующей системой, состоящей из пероксидного инициатора и ускорителей. Одними из наиболее эффективных являются системы, в состав которых входят гидропероксиды, третичные ароматические амины и сульфимида [1].

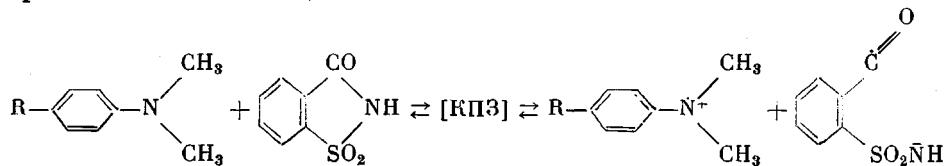
До настоящего времени, несмотря на обширную литературу по составам и применению АК, отсутствуют данные, объясняющие механизм их полимеризации. Имеющиеся сведения о реакциях гидропероксидов с солями металлов [2] или третичными ароматическими аминами [3] охватывают лишь часть возможных реакций и не описывают взаимодействие компонентов инициирующей системы АК (гидропероксид — амин — сульфимид) в присутствии металлов. В настоящей работе изучалось взаимодействие компонентов инициирующей системы в процессе полимеризации АК.

Термометрическим методом [4] в узком зазоре между металлическими поверхностями при комнатной температуре изучали полимеризацию диметакрилата триэтиленгликоля (ТГМ-3), содержащего 0,01% гидрохинона, в присутствии гидропероксида кумила (ГПК), *o*-бензосульфимида (БСИ) и различных аминов. ТГМ-3 (ТУ 6-09-13-457-75, квалификации ч.) пропускали через активированную Al_2O_3 . БСИ (ТУ 64-6-126-76) перекристаллизовывали из водно-спиртового раствора. ГПК (ТУ 6-01-879-79) дополнительно очищали через натриевую соль. Амины непосредственно перед экспериментом разгоняли с уксусным ангидридом в атмосфере аргона либо перекристаллизовывали из циклогексана.

Установлено, что полимеризация ТГМ-3 в условиях эксперимента с заметной скоростью происходит только при одновременном присутствии ГПК, БСИ и амина и сильно зависит от природы последнего. Ранее было показано [5], что ароматические амины с БСИ в растворах образуют комплексы, имеющие в ИК-спектре характерную полосу поглощения при 1670 см^{-1} . Способность аминов к комплексообразованию, оцениваемая по интенсивности полосы при 1670 см^{-1} , уменьшается в ряду диметил-*n*-толуидин (ДМПТ), диметиланилин, диэтиланилин, дипропиланилин и, как видно из рис. 1, симметрична их влиянию на скорость полимеризации АК.

Существенное влияние на полимеризационные свойства АК, оказываемое третичными ароматическими аминами, определяется природой заместителей в бензольном кольце последних. Из таблицы следует, что начальная скорость полимеризации увеличивается, а индукционный период уменьшается с ростом донорной и снижением акцепторной способности заместителей в амине. Заметное снижение скорости полимеризации АК

в случае применения диметил-*n*-аминофенола, по-видимому, объясняется ингибирующими свойствами амина. Предполагаемое взаимодействие БСИ с третичными ароматическими аминами можно представить следующим образом:



Образующийся в присутствии БСИ катион-радикал амина зафиксирован нами методом ЭПР и идентичен описанному в работе [6].

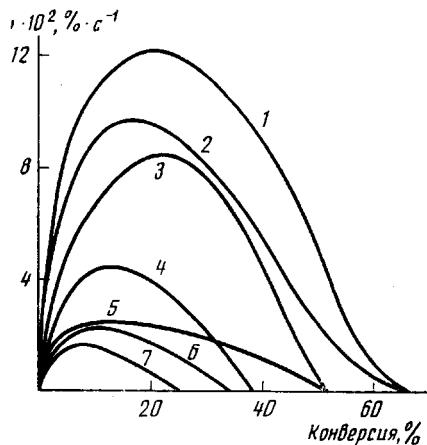


Рис. 1

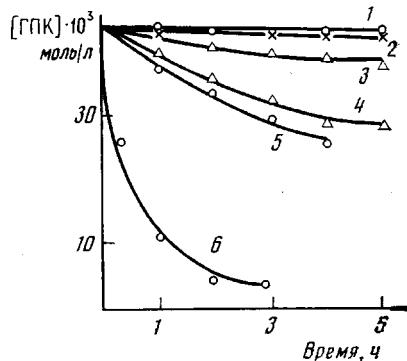


Рис. 2

Рис. 1. Дифференциальные кривые полимеризации ТГМ-3 в присутствии ГПК, БСИ и аминов: 1 – диметил-*n*-толуидин, 2 – диметиланилин, 3 – диэтиланилин, 4 – дипропиланилин, 5 – этилпиперидин, 6 – триэтиламин, 7 – метилпиперидин. $[ГПК]=[БСИ]=[Амин]=0,044$ моль/л

Рис. 2. Кинетические кривые распада ГПК в присутствии ДМПТ – БСИ (1), Fe (2), ДМПТ – БСИ – Al (3), ДМПТ – БСИ – Zn (4), ДМПТ – БСИ – Fe (5), ДМПТ – БСИ – Cu (6). $[ДМПТ]=[БСИ]=0,044$ моль/л. Содержание металлов 0,025 г/мл, температура 50°

Взаимодействие ГПК и ДМПТ при 100°, как показано в работе [7], происходит очень медленно, и продукты реакции (ацетофенон, диметилфенилкарбинол, N-метилтолуидин, N-метилформанилид, N-толилоксазолидин) можно обнаружить лишь через 48 ч. Нами установлено, что в аналогичных условиях реакция ГПК и БСИ не наблюдается. Только в присутствии ДМПТ и БСИ распад ГПК протекает с высокой скоростью даже при более низких (80°) температурах ($w_0=6,67 \cdot 10^{-6}$ моль/л·с). Однако

**Влияние аминов общей формулы n -R-C₆H₄-N(CH₃)₂
на полимеризационные свойства АК
([Амин]=[БСИ]=[ГПК]=0,044 моль/л)**

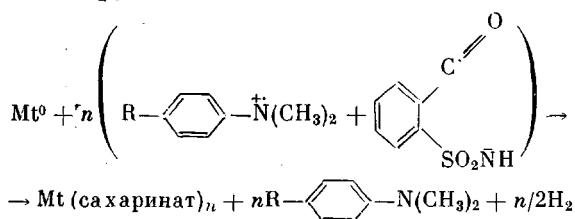
R	Индукционный период, мин	Скорость при 5%-ной конверсии $w \cdot 10^2, \% \cdot c^{-1}$	R	Индукционный период, мин	Скорость при 5%-ной конверсии $w \cdot 10^2, \% \cdot c^{-1}$
NO ₂	15,6	1,36	CH ₃	2,2	6,78
Cl	6,6	2,96	CH ₃ O	0,8	6,84
H	3,5	6,41	HO	0	3,17

обработка реакционной смеси комплексоном с целью удаления и дезактивации примесей ионов металлов приводит к значительному снижению скорости распада ГПК ($w_0=1,20 \cdot 10^{-7}$ моль/л·с), что указывает на существенную роль металлов в этой реакции.

В литературе неоднократно отмечалось влияние природы металла на полимеризацию АК [1, 8]. Представляло интерес изучить взаимодействие различных металлов с компонентами инициирующей системы. С целью исключения возможности полимеризации мономера кинетические исследования проводили в дизобутирате триэтиленгликоля — гидрированном аналоге ТГМ-3, в присутствии порошкообразных металлов.

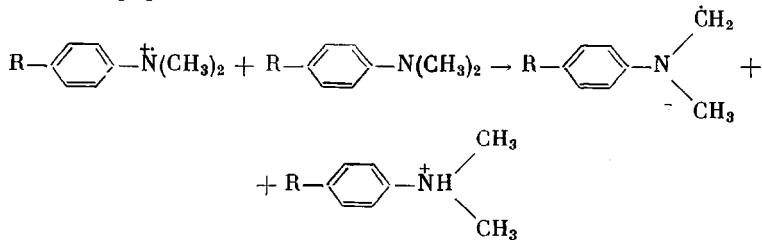
В анаэробных условиях при 50° распад ГПК в присутствии ДМПТ и БСИ происходит только при наличии металла. При этом скорость распада заметно увеличивается при переходе от алюминия к цинку, железу, меди (рис. 2) и коррелирует с электродным потенциалом металла. Исследование продуктов взаимодействия порошков меди, железа, цинка и алюминия с БСИ и ДМПТ в органических растворителях (ИК-спектроскопия, элементный анализ) показало, что во всех случаях образуются соли соответствующих металлов с БСИ (сахаринаты). При изучении кинетики образования сахарината железа было обнаружено, что в отсутствие ДМПТ этот процесс замедляется (рис. 3).

Логично предположить следующую схему взаимодействия металлов с компонентами инициирующей системы:



Сахаринат металла в дальнейшем реагирует с гидропероксидом с образованием алcoxильного радикала, инициирующего полимеризацию АК по известной схеме [2]. Так, при введении 0,005 вес. ч. сахаринатов железа и меди в АК максимальные скорости полимеризации последних в массе увеличиваются соответственно до $3,34$ и $5,0\% \cdot \text{с}^{-1}$, в то время как в отсутствие сахаринатов максимальная скорость полимеризации составляет $0,03\% \cdot \text{с}^{-1}$.

Вклад в инициирование полимеризации АК вносит и аминометильный радикал, образующийся при восстановлении катион-радикала амина. В литературе описана реакция диспропорционирования катион-радикала с исходным амином [9]



Кроме того, в качестве восстановителя может выступать и анион-радикал кислорода, который получается различными путями, например при

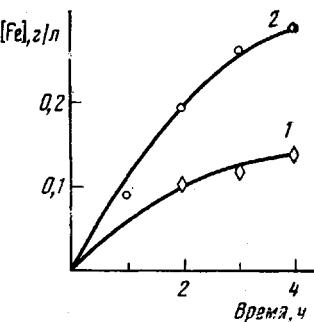
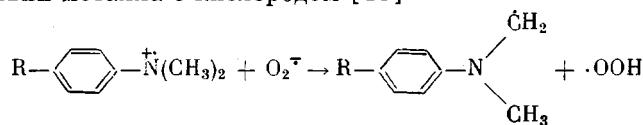


Рис. 3. Накопление сахарината железа в дизобутирате триэтиленгликоля в присутствии 0,025 г/мл порошка железа и 0,1 моль/л БСИ (1), а также смеси 0,1 моль/л БСИ с 0,1 моль/л ДМПТ (2) при 80° в атмосфере аргона

взаимодействии металла с кислородом [10]



Анион БСИ, образующийся при диссоциации сахаринатов, также способен восстанавливать катион-радикал амина до аминометильного радикала. Подтверждением этому могут служить результаты, полученные при введении в АК, не содержащие гидропероксид, сахаринатов меди, железа, алюминия и цинка. В данном случае АК полимеризуются и в отсутствие гидропероксида, причем скорости полимеризации практически не зависят от природы катиона металла в сахаринате, особенно при добавке комплексонов ($w_{\max}=0,03-0,05\% \cdot \text{с}^{-1}$). Введение сахаринатов в растворах полярных растворителей (вода, ДМСО, ДМФА) способствует увеличению скоростей полимеризации ($w_{\max}=0,15-0,16\% \cdot \text{с}^{-1}$).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Stampfer D. J.* // Brit. Polymer J. 1983. V. 15. № 1. P. 34.
2. Долгоплоск Б. А., Тинякова Е. И. Генерирование свободных радикалов и их реакции. М., 1982. С. 206.
3. Победимский Д. Г. // Успехи химии. 1971. Т. 40. № 2. С. 254.
4. Аронович Д. А., Николаев Е. Ю., Мурох А. Ф., Синеоков А. П. // Пласт. массы. 1986. № 10. С. 18.
5. Мейман С. Б., Аронович Д. А., Померанцева Э. Г., Подувалова Г. И., Фокеев Н. В., Синеоков А. П. Дзержинск, 1982. 11 с.—Деп. в НИИТЭХим 10.08.82, № 918ХП-Д82.
6. Яцумирский К. Б., Железкова Б. Г., Иорданов Н. Д. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 233. № 4. С. 646.
7. *Humphreys R. W. R.* // Polymer Sci. Technol. 1984. V. 29. P. 603.
8. *Lees W. A.* // Brit. Polymer J. 1979. V. 11. № 6. P. 64.
9. *Otsu T., Sato T., Ko M.* // J. Polymer Sci. A-1. 1969. V. 7. № 12. P. 3329.
10. *Морковник А. С., Охлобыстин О. Ю.* // Успехи химии. 1979. Т. 48. № 11. С. 1968.

Поступила в редакцию
15.X.1987