

2. Паскаль Л. П., Сыромятников В. Г., Калмыкова Т. А. Акрильные и метакрильные производные аминифенолов — новые активные мономеры.— Вестн. Киев. ун-та. Сер. Химия, 1978, № 19, с. 45—49.
3. А. с. 744425 (СССР). Фотополимеризующаяся композиция / М. А. Цепенюк, Ф. И. Орлов, В. А. Егорова, В. С. Бедова, Е. Н. Великохатная, Л. П. Паскаль, В. Г. Сыромятников, В. Я. Починок— Опубл. в Б. И., 1980, № 24.
4. *The reactivities of nuclear—substituted phenyl methacrylates in radical copolymerization with styrene* / T. Otsu, T. Ito, I. Fuji, M. Imoto.— Bull. Chem. Soc. Japan, 1968, 41, N 1, p. 204.
5. Рябов А. В., Семчиков Ю. Д., Славницкая Н. Н. О возможности регулирования степени чередования при сополимеризации стирола с 2-винилпиридином.— Докл. АН СССР, 1964, 154, № 5, с. 1135.
6. Kerber R. Änderung der Copolymerisationsparameter im System Styrol—Acrylsäure durch Lösungsmittelleffekte.— Makromol. Chem., 1966, 96, S. 30—40.
7. Kerber R., Glamann H. Lösungsmittelleinflüsse auf die Copolymerisationsparameter des System Methylmethacrylat—Acrylsäure.— Makromol. Chem., 1967, 100, S. 290—294.
8. Исследование взаимодействия метакриловой кислоты с некоторыми амидами методами физико-химического анализа / Е. В. Кузнецов, Л. А. Бударипа, Л. А. Эмих, Р. А. Хайруллина.— Журн. общ. химии, 1969, 39, № 12, с. 2635—2638.
9. Рябов А. В., Семчиков Ю. Д., Славницкая Н. Н. Роль среды при гомогенной радикальной сополимеризации ненасыщенных карбоновых кислот с винильными мономерами.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. А, 1970, 12, № 3, с. 553—559.
10. Рябов А. В., Семчиков Ю. Д., Славницкая Н. Н. Влияние добавок диметилформамида на состав сополимеров метакриловой кислоты с метилметакрилатом и со стиролом.— Докл. АН СССР, 1962, 145, № 4, с. 822—824.
11. Otsu T., Yamada B., Sugiyama S. Steric effect of ortho-substituent on radical polymerizations of phenyl methacrylates.— Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1979, 20, N 1, p. 657—660.
12. Fujihara H., Yoshihara H., Maeshima T. Solvent effects in radical comolymerization of styrene with NN-dimethylacrylamide.— J. Macromol. Sci.: Chem., 1980, A14, N 6, p. 867—877.
13. Azuma C., Ogata N. Photo-polymerization and copolymerization of aromatic diacrylates.— Polym. J. 1973, 4, N 6, p. 628—636.

Киевский государственный университет  
им. Т. Г. Шевченко

Поступила  
14 июля 1981 г.

УДК 678.023:678.674:539.24

## ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ ОЛИГОЭФИРОВ И ИХ СОПОЛИМЕРОВ

Н. Г. Виденина, П. А. Бондаренко

Применение ненасыщенных олигоэфиров с алицикленовыми звеньями в структуре позволяет получать на их основе полимерные материалы, характеризующиеся высокой механической прочностью, улучшенными химической и термостойкостью, хорошими диэлектрическими показателями [1—3]. В литературе [3, 4] упоминается также повышенная термостабильность сополимеров на основе указанных олигоэфиров. Однако систематические исследования в этой области отсутствуют.

Цель настоящей работы — изучить термостабильность ненасыщенных олигоэфиров с алицикленовыми звеньями в цепи и их сополимеров со стиролом в зависимости от содержания модифицирующей добавки, а также способа иницирования реакции сополимеризации.

Объектами исследования служили олигобутиленмалеинаты и олигоэтиленпропиленмалеинаты, модифицированные дициклопентадиеном (ОБМЦ, ОБЭ, ОЭПМЦ) и фталевым ангидридом (ОБМФ, ОЭПМФ), синтез которых описан в работах [5, 6]. Дополнительно по схеме получения ОБМФ [5] синтезировали олигобутиленмалеинат, модифицированный *цис*-3,6-эндо-метилден-1,2,3,6-тетрагидрофталевым ангидридом (ОБМЭ) и немодифицированный олигобутиленмалеинат (ОБМ). Состав и некоторые показатели олигоэфиров, найденные по [5], приведены в табл. 1. Устойчивость сложноэфирной связи к гидролитическому

расщеплению определяли по методике [7]. Сополимеризацию олигоэфиров со стиролом (35 мас. %) проводили в блоке под воздействием  $\gamma$ -излучения на кобальтовой установке УК-250000 при дозе поглощенной энергии 10 Мрад, мощности дозы 854 рад/с и термокаталитическим способом в присутствии 1,5 мас. % смеси гидроперекиси изопропилбензола и перекиси бензоила (массовое соотношение 1:1) в следующем температурном режиме: при 80 и 100° выдержка 1 ч, при 120° — 3 ч.

Термоокислительную деструкцию исследовали в изотермических условиях (200°) и методом дифференциального термогравиметрического (ДТГ) и дифференциального термического (ДТА) анализов на дериватографе системы «Паулик—Паулик—Эрдеи» при скорости подъема температуры 77°/мин на воздухе (навеска 100 мг). Кинетические параметры термоокислительной деструкции рассчитывали по методу Бройдо [8].

Таблица 1  
Свойства олигоэфиров

Олигоэфир	Добавка модификатора, моль	$M_n$	Содержание, экв/кг					
			кислотных групп	сложноэфирных групп	двойных связей			
					маленатных	фумаратных	бициклогептеновых	суммарное
ОБМ	—	1317	0,615	11,094	6,806	2,647	—	9,453
ОБМЦ-0,3	0,3	2416	0,722	9,358	2,728	3,530	2,682	8,940
ОБМЦ-0,5	0,5	2318	0,727	8,717	1,686	2,528	4,213	8,427
ОБМЦ	0,6	1650	0,695	8,470	1,729	1,551	4,919	8,199
ОБМЦ-0,7	0,7	2918	0,699	8,102	1,140	1,251	5,580	7,971
ОБЭ	1,0	1420	0,214	7,255	—	—	7,287	7,287
ОБМЭ	0,6	1422	0,683	8,420	2,542	2,598	4,920	8,200
ОБМФ-0,3	0,3	3256	0,729	9,603	1,722	4,679	—	6,401
ОБМФ-0,5	0,5	2826	0,722	8,915	1,380	2,986	—	4,366
ОБМФ	0,6	1980	0,734	8,891	0,885	2,519	—	3,404
ОБМФ-0,7	0,7	1885	0,727	8,558	0,954	1,549	—	2,503
ОЭПМЦ	0,6	1250	0,718	9,734	0,517	3,618	6,203	10,338
ОЭПМФ	0,6	1790	0,744	9,104	0,685	6,929	—	7,614

Анализ экспериментальных данных показывает, что независимо от строения, концентрации модифицирующей добавки, способа инициирования процесса сополимеризации термоокислительная деструкция всех изученных олигоэфиров и сополимеров условно может быть разделена на две основные стадии. Типичная картина термоокислительной деструкции олигоэфиров, включающей реакции декарбоксилирования, дегидратации, разрыва сложноэфирной группы и др., представлена на рис. 1. Эти реакции, протекающие по ион-молекулярным и радикально-цепным механизмам, сопровождаются эндо- и экзотермическими эффектами [9, 10]. Сравнение термоокислительной деструкции олигоэфиров на данной стадии свидетельствует о значительном влиянии строения олигомера на динамику процесса. Начало разложения (потеря 5 мас. %) для олигоэфиров алицикленового строения (ОБМЦ, ОБМЭ) наблюдается при более высокой температуре, чем для олигоэфира, модифицированного фталевым ангидридом (ОБМФ). Возрастает температура максимальной скорости разложения и температура завершения стадии (на 20 и 30° соответственно), а также кажущаяся энергия активации рассматриваемых процессов термоокислительной деструкции (ОБМФ — 72 кДж/моль, ОБМЭ — 79, ОБМЦ — 84). Общая потеря массы на данной стадии составляет для ОБМЦ 71 %, ОБМЭ — 76, ОБМФ — 89. На второй стадии, сопровождающейся значительным экзотермическим эффектом, в интервале температур 420—

620° интенсивно окисляются образовавшиеся продукты разложения. При этом сохраняется прежняя, хотя и менее выраженная, зависимость термостабильности олигоэфиров от строения модифицирующей добавки (см. рис. 1). При термоокислительной деструкции олигоэфиров в изотермических условиях влияние строения модифицирующей добавки аналогично (рис. 2). Олигоэфиры, модифицированные фталевым анги-

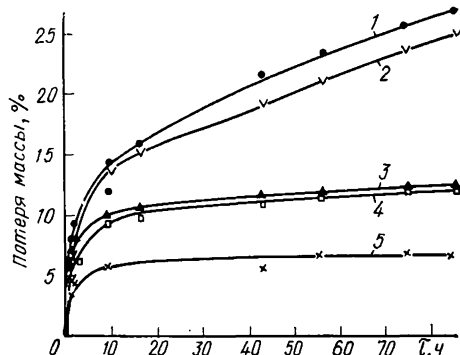
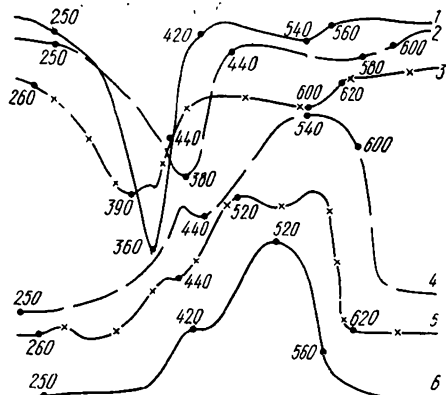


Рис. 1. Термоокислительная деструкция олигоэфиров ОБМФ (1, 6), ОБМЭ (2, 5), ОБМЦ (3, 4) по данным ДТГ (1—3) и ДТА (4—6).

Рис. 2. Термоокислительная деструкция в изотермических условиях олигоэфиров ОЭПМФ (1), ОБМФ (2), ОБМЭ (3), ОБМЦ (4), ОЭПМЦ (5).

дридом, менее стойкие, скорость потери массы у них значительно выше, чем для олигоэфиров с алицикленовыми звеньями в цепи. Следовательно, олигоэфиры с алицикленовыми звеньями в структуре превосходят по термостабильности олигоалкиленмаленатфталаты.

Склонность ненасыщенных олигоэфиров к термической и термоокислительной деструкции обычно связывают с неустойчивостью сложноэфирной связи, наименее прочной в цепи олигоэфира [10]. Введение в олигомер вместо планарных фталатных объемных и обладающих большей  $M_n$  бициклопентеновых звеньев создает пространственные препятствия для атаки сложноэфирной связи, снижает концентрацию сложноэфирных групп, затрудняет процессы гидролитического расщепления сложноэфирных связей адсорбированной

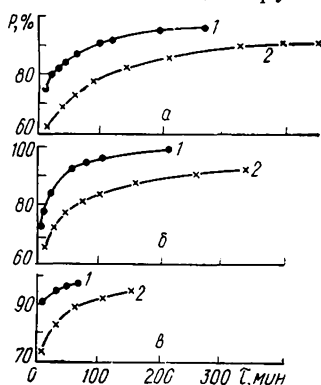


Рис. 3. Степень омыления сложноэфирных связей в олигоэфирах ОЭПМФ (1), ОЭПМЦ (2) при температуре 20 (а), 35 (б) и 50° (в).

влажностью и выделяющейся при распаде гидроперекисей водой (рис. 3). Для олигоэфира ароматического строения константа скорости гидролиза при 20° равна  $5,25 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1} (\text{л/моль})^{-1}$ , при 35° —  $14,83 \cdot 10^6$  и при 50° —  $28,44 \cdot 10^6$ , а для олигоэфира с алицикленовыми звеньями при указанных температурах — соответственно  $1,40 \cdot 10^6$ ;  $2,40 \cdot 10^6$  и  $9,03 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1} (\text{л/моль})^{-1}$ . Эффективная энергия активации процессов в первом случае равна 44,3 кДж/моль, во втором — 49,7.

Из сравнения термостабильности олигоэфиров ОБМЦ и ОБМЭ очевидна эффективность введения алицикленового звена в структуру олигомера путем его модификации дициклопентадиеном в ходе синтеза, а не *цис*-3,6-эндо-метилена-1,2,3,6-тетрагидрофталевым ангидридом (рис. 1, 2). Это согласуется с данными работы [4], в которой подчеркивалось, что модификация дициклопентадиеном позволяет получить олигоэфиры с повышенной термостабильностью, и может быть обуслов-

лено наличием в олигоэфире помимо бициклогептеновых других структурных звеньев алицикленового строения, образующихся в результате побочных реакций дициклопентадиена.

С увеличением количества введенного при синтезе дициклопентадиена начало разложения олигоэфира сдвигается в сторону более высоких температур, возрастает температура максимальной скорости разложения (табл. 2). Интенсивность экзотермического пика, связанного, вероятно, с деструктивным окислением олигомерных цепей, с увеличением концентрации алицикленовых звеньев уменьшается. Кажущаяся энергия активации процесса составляет 66—84 кДж/моль. На второй стадии термоокислительная деструкция сопровождается сильным экзотермическим эффектом с энергией активации 18—28 кДж/моль и проходит в интервале температур 440—630°. Температура максимальной скорости разложения составляет около 600°. Заметных различий в термостабильности олигоэфиров на этой стадии не наблюдается.

Таблица 2

Термоокислительная деструкция олигоэфиров

Олигоэфир	Стадия	Температура, °С			Общая потеря веса образца, мас. %	Энергия активации, кДж/моль
		начала разложения	интервал	максимальной скорости разложения		
ОБМ	I	250	250—440	380	77	81,5
	II	—	440—610	580	23	10,0
ОБМЦ-0,3	I	295	295—440	410	72	84,4
	II	—	440—630	600	28	18,0
ОБМЦ-0,5	I	280	280—440	400	73	67,7
	II	—	440—630	600	27	25,5
ОБМЦ-0,7	I	295	295—440	430	69	74,8
	II	—	440—630	600	31	28,4
ОБЭ	I	290	290—440	425	73	66,5
	II	—	440—630	600	27	20,5

При исследовании термоокислительной деструкции сополимеров ОБМЦ со стиролом установлено, что процесс в этом случае также протекает в две стадии. Однако начало разложения, температура максимальной скорости разложения и другие параметры процесса (табл. 3, 4) свидетельствуют об уменьшении термостабильности сополимеров по сравнению с термостабильностью олигоэфиров. Это связано с наличием в узлах сшивки сополимеров третичного атома углерода ( $\alpha$ -углеродного атома стирольного мостика), наиболее чувствительного к окислительным процессам [9]. Олигоэфиры, модифицированные фталевым ангидридом, характеризуются большим содержанием фумаратных двойных связей (табл. 1) и поэтому более активны при сополимеризации со стиролом по сравнению с олигоэфирами с аналогичным содержанием алицикленовых фрагментов. Однако сополимеры ОБМЦ более термостабильны, чем сополимеры ОБМФ (табл. 3). Это может быть обусловлено не только защитным по отношению к сложноэфирной группе влиянием бициклогептенового звена, но и возможным участием последнего в трехмерной сополимеризации, в том числе и окислительной, с образованием дополнительных сшивок. Отсутствие такой возможности для ОБМФ приводит к снижению термостабильности сополимеров на их основе при увеличении количества вводимого фталевого ангидрида и уменьшении концентрации участвующих в сшивке малеинат-фумаратных двойных связей. Участие бициклогептеновых звеньев в процессах дополнительной сшивки, помимо сшивки по малеинат-фумаратным связям, является, вероятно, причиной, нивелирующей различия в термостабильности полученных при вещественном инициировании сополимеров ОБМЦ (табл. 3). Снижение времени отверждения в сотни раз при радиационно-химической сополимеризации не дает возможности в

Таблица 3

## Термоокислительная деструкция сополимеров

Олигоэфир	Стадия	Температура °С			Общая потеря веса образца, мас. %	Энергия акти- вации, кДж/моль
		начала раз- ложения	интервал	максимальной скорости раз- ложения		
Радиационно-химическое инициирование						
ОБМЦ-0,3	I	280	280—420	380	71	76,1
	II	—	420—590	560	29	24,2
ОБМЦ-0,5	I	280	280—420	380	72	63,4
	II	—	420—600	560	28	18,0
ОБМЦ-0,7	I	240	240—420	370	71	60,2
	II	—	420—590	560	29	29,8
ОБМФ-0,3	I	270	270—420	375	75	90,3
	II	—	420—560	540	25	10,5
ОБМФ-0,5	I	250	250—400	365	77	74,0
	II	—	400—570	540	23	10,9
ОБМФ-0,7	I	240	240—380	350	78	64,0
	II	—	380—600	540	22	10,9
Вещественное инициирование						
ОБМЦ-0,3	I	260	260—420	380	78,5	74,4
	II	—	420—680	560	21,5	7,5
ОБМЦ-0,5	I	270	270—400	370	69,0	73,6
	II	—	400—690	560	31,0	6,3
ОБМЦ-0,7	I	265	265—400	360	70,0	72,3
	II	—	400—670	560	30,0	8,8
ОБМФ-0,3	I	280	280—420	370	76,0	61,0
	II	—	420—680	540	24,0	5,9
ОБМФ-0,5	I	230	230—380	360	80,0	64,0
	II	—	380—660	540	20,0	4,6
ОБМФ-0,7	I	220	220—400	350	91,5	65,6
	II	—	400—600	540	8,5	10,0

полной мере реализоваться этому процессу, влияние концентрации модификатора прослеживается более четко (табл. 3). Известное повышение степени сшивки при радиационно-химическом способе отверждения приводит к повышению термостабильности сополимеров как на основе ОБМФ, так и ОБМЦ.

Таким образом, модификация ненасыщенных олигоэфиров дициклопентадиеном более эффективна для повышения их термостабильности по сравнению с модификацией фталевым ангидридом и *цис*-3,6-эндо-метилен-1,2,3,6-тетрагидрофталевым ангидридом.

1. Виденина Н. Г., Омельченко С. И. Радиационно-химическая сополимеризация алицикловых олигоэфиров со стиролом.— Синтез и физико-химия полимеров, 1978, вып. 23, с. 86—92.
2. Окисление дициклопентадиена / В. Д. Сухов, М. М. Могилевич, Ф. Д. Минсрбаева и др.— Журн. прикл. химии, 1978, 51, вып. 9, с. 2067—2071.
3. Омельченко С. И. Сложные олигоэфиры и полимеры на их основе.— Киев: Наук. думка, 1976, с. 169—173.
4. Smith A. R., Vale C. P. Résistance a la chaleur et dégradation thermique des résines de polyester non saturé.— Chim. et ind.— Gen. chim., 1972, 105, N 18, p. 1179—1200.
5. Виденина Н. Г., Бондаренко П. А., Брацлавская С. А. Отверждение полиэфирных покрытий на воздухе с использованием ускорителей электронов.— В кн.: Доклады третьего Всесоюзного совещания по применению ускорителей заряженных частиц в народном хозяйстве. Л.: НИИ электрофизической аппаратуры, 1979, с. 205—212.
6. Рыбачук В. П., Омельченко С. И., Кадурина Т. И. Некоторые свойства алициклических олигоэфиров и полиуретановых покрытий на их основе.— Синтез и физико-химия полимеров, 1971, вып. 8, с. 13—16.

7. *Schulz G., Fijolka P., Kriegsmann H.* Über die Hydrolyseempfindlichkeit von Polyestern in Abhängigkeit und ihrer Structur.— *Plast. und Kautsch.*, 1968, N 11, S. 816—818.
8. *Broido A.* A simple sensitive graphical method of treating thermogravimetric analysis data.— *J. Polym. Sci. A*, 1969, 7, N 10, p. 1761—1773.
9. *Зильберман Е. Г., Седов Л. Н., Коварская Б. М.* Стойкость к термоокислительной деструкции ненасыщенных полиэфиров и их сополимеров со стиролом.— *Пласт. массы*, 1974, № 7, с. 44—46.
10. *Götöry I., Mlejnek O., Sttimel J.* Termooxidative degradation of polyesters. A contribution to the study of degradation reactions of some types of linear polyesters.— *J. Polym. Sci.*, 1962, 59, N 167, p. 71—77.

Институт химии высокомолекулярных соединений  
АН УССР

Поступила  
22 июня 1982 г.

УДК 678.613'42'5

## ВЛИЯНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ НАПОЛНИТЕЛЯ НА ТЕМПЕРАТУРУ СТЕКЛОВАНИЯ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

З. Т. Ильина, М. Т. Брык, М. М. Хворов

Согласно современным представлениям [1—3], введение в полимер дисперсного твердого наполнителя сопровождается образованием поверхностных адсорбционных и граничных слоев полимера на его поверхности. Некоторые физико-химические свойства полимера в этих слоях отличны от его свойств в объеме, что обусловлено ограничением подвижности макромолекул вблизи границы раздела фаз под влиянием энергетического и энтропийного факторов [1, 4, 5]. Наличие этих факторов обусловлено короткодействующим и далекодействующим влиянием твердой поверхности на поведение макромолекул полимера. Короткодействующее влияние твердой поверхности приводит к образованию адсорбционных слоев полимера толщиной 30—100 Å [1]. Дальнедействующее влияние силового поля твердой поверхности на более удаленные слои полимера осуществляется через адсорбционные слои за счет сил межмолекулярного взаимодействия. Такое влияние обусловлено поверхностной энергией наполнителя и энергией когезии полимера. В результате этого образуются граничные слои полимера, непосредственно прилегающие к адсорбционным и имеющие свойства, отличные от свойств полимера в объеме и в адсорбционных слоях.

Образование поверхностных слоев на частицах наполнителя с определенными свойствами имеет большое значение для формирования многокомпонентных полимерных систем и регулирования их физико-химических свойств. Это особенно важно для получения композиций, в которых дисперсионная среда состоит из смесей реакционноспособных олигомеров, пластификаторов, отвердителей и других компонентов.

В данной работе исследована зависимость температуры стеклования отвержденных композиций на основе эпоксидно-диановой смолы ЭД-20 от наполнения дисперсным титаном. На поверхности наполнителя предварительно были сформированы поверхностные слои из эпоксидной смолы. Выбор эпоксидной смолы в качестве модификатора наполнителя и связующего вызван тем, что, во-первых, четко выраженный полярный характер —C—C— связи в  $\alpha$ -окисном цикле в сочетании с его высокой



напряженностью обеспечивает реакционную способность эпоксидной смолы в разнообразных реакциях с активными центрами поверхности наполнителей, особенно в условиях сильных механических воздействий.