

um phosphates compositions is twice more than adhesive strength epoxy compositions hardened by polyethylenepolyamine. The results of thermogravimetric analysis showed that modification of epoxy composition by AP and dispersed quartz rises the temperature of the first stage of degradation, and carrying in the epoxy composition AP rises capacity to water absorption.

1. *Амирова Л.М., Мангушева Т.А., Шагеева И.К.* // Лакокрасочные материалы и их применение. -2001. № 9. -С. 8—10.
2. *Пат. 2068435 Россия, МКИ<sup>6</sup> (09Д 18306).* -Опубл. 27.10.96.

3. *Заявка 6422916 Япония, МКИ<sup>4</sup> С 08 G 594.* -Опубл. 25.01.89.
4. *Пакен А.М.* Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. -Л.: Химия, 1962.
5. *Сычев М.М.* Неорганические клеи. -Л.: Химия, 1986.
6. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. -М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
7. *Лебедев С.В., Шандрюк М.І., Нізельський Ю.М. та ін.* // Композиційні полімерні матеріали. -2002. -24, № 1. -С. 36—39.
8. *Лебедев С.В., Шандрюк М.І., Зінченко О.В. і др.* // Там же. -2002. -24, № 1. -С. 33—35.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ

Надійшла 18.07.2003

УДК 541.678:547:244

**Т.В. Боровская, Ю.Н. Анисимов**

## **АКТИВИРОВАНИЕ АМИНАМИ ПРОЦЕССОВ ИНИЦИИРОВАНИЯ ПРИВИТОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛИГОМЕРОВ**

Изучена кинетика формирования полимерных материалов при температурах 20—40 °С с использованием иницирующих систем пероксид бензоила—ацетилацетонат железа (III)—алифатические амины. Исследованы скорости сополимеризации олигоэфиракрилатов и физико-механические характеристики полученных сополимеров. При использовании предложенных сложных окислительно-восстановительных иницирующих систем установлено существенное снижение температуры отверждения и улучшение физико-механических характеристик полученных полимерных материалов.

Применение аминов различных типов ускоряет процессы разложения многих пероксидов при относительно низких температурах и позволяет их использовать в качестве иницирующих систем низкотемпературной радикальной (со)полимеризации ряда мономеров и олигомеров [1, 2]. Ранее были изучены процессы радикалообразования и иницирующая активность систем пероксида—ацетилацетонаты переходных металлов в процессах низкотемпературной полимеризации виниловых мономеров, предложены оптимальные типы иницирующих систем [3]. Особенности иницирования низкотемпературной привитой сополимеризации олигомеров с использованием окислительно-восстановительных систем установлены в работе [4]; показана возможность прогнозирования кинетических параметров процессов и выбора оптимальных типов инициаторов. Установлено ускоряющее действие полиэтиленполиамины на процесс образования радикалов в системе пероксид бензоила (ПБ)—ацетилацетонат переходного металла как в среде инертного растворителя, так

и при совместном отверждении ненасыщенных олигоэфирных и эпоксидных смол [5].

Цель данной работы — исследование влияния алифатических аминов различных типов на кинетику процесса низкотемпературной сополимеризации олигомеров при использовании иницирующей системы ПБ—триацетилацетонат железа (III) (ТАЖ) и изучение физико-механических характеристик полученных полимерных материалов.

В качестве олигомеров использовались триэтиленгликольдиметакрилат (ТГМ-3), 70 %-е растворы полигликольмалеинатфталата (ПГМФ) в стироле (ПН-1) и в ТГМ-3 (ПН-609 21М), характеристики которых приведены в работах [6, 7]. Стирол промывали 10 %-м раствором NaOH, сушили над хлоридом кальция и перегоняли непосредственно перед работой. ПБ перед использованием переосаждали этиловым спиртом из раствора в хлороформе. В качестве аминов были выбраны: бутиламин нормальный х.ч. (БА), дибутиламин ч.д.а. (ДБА), бутиламин третичный (ТБА) ч.д.а. Растворы готовили, смешивая

© Т.В. Боровская, Ю.Н. Анисимов, 2005

приготовленные заранее растворы ПБ и ТАЖ в мономере (олигомере), затем добавляли раствор амина в мономере (олигомере) с целью получения гомогенных систем.

Кинетические характеристики сополимеризации определяли методом дилатометрии по методике [8]. Взаимодействие компонентов иницирующих систем в среде инертного растворителя исследовали методом ИК-спектроскопии с использованием специальных термостатируемых кювет, помещаемых непосредственно в спектрофотометр Spesord-75 IR по методике, описанной в работах [6, 7]. Полученные сополимеры подвергали экстракции ацетоном при температуре кипения последнего в течение 6 ч в аппарате Сокслета и определяли выход нерастворимой пространственношитой фракции (гель-фракции). Содержание нерастворимой фракции ( $S$ , %) определялось как отношение массы сухого остатка после экстракции к массе полимера до экстракции. Рассчитаны параметры плотности сшивки  $\rho_{сш}$  по формуле Чарлсби:

$$\rho = \frac{m^{-0.5} - 1}{1 - m},$$

где  $m$  — массовое содержание нерастворимой фракции полимера [1]. Параметр  $\rho_{сш}$  является безразмерным и позволяет качественно оценивать изменение плотности поперечных сшивок в сополимерах в зависимости от условий проведения сополимеризации. Ударную вязкость композитов  $a_{уд}$  определяли с использованием

$$W_{соп} \cdot 10^4, \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$$

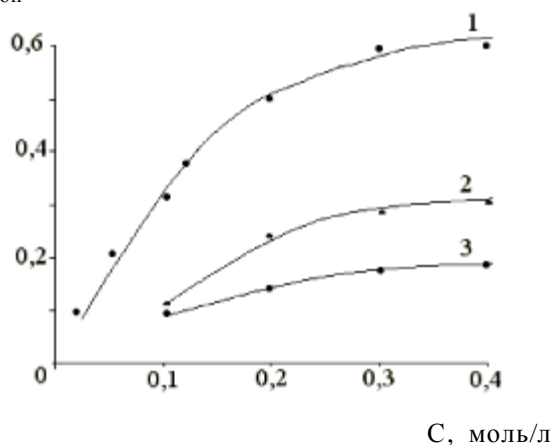


Рис. 1. Зависимость скорости сополимеризации ( $W_{соп}$ ) системы ПГМ—ТГМ-3 от содержания амина: 1 — БА; 2 — ДБА; 3 — ТБА.  $T_{соп} = 20$  °С. Иницирующая система — ПБ+ТАЖ (0.02 моль/л).

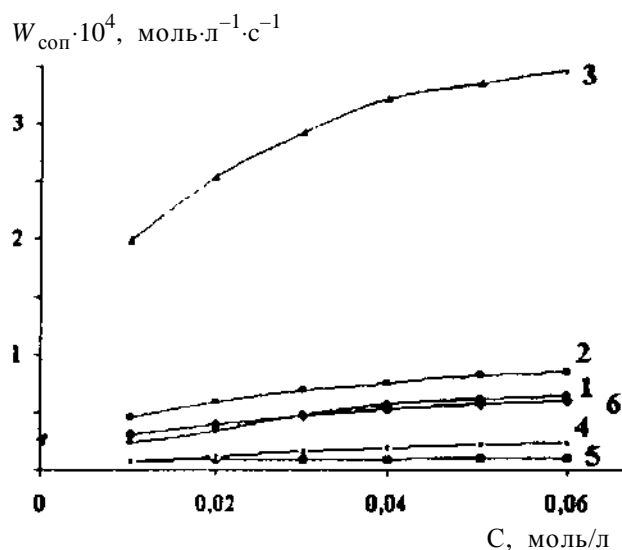


Рис. 2. Зависимость скорости сополимеризации ( $W_{соп}$ ,  $10^4$  моль·л<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>) системы ПГМΦ+стирол (1—3) и ПГМΦ+ТГМ-3 (4—6) от содержания амина: 1, 4 — ТБА; 2, 5 — ДБА; 3, 6 — БА.  $T_{соп} = 40$  °С. Иницирующая система — ПБ+ТАЖ (0.02 моль/л).

пластинчатых образцов размера 60×8×6 мм без надреза на маятниковом копре МК-05 при расстоянии между опорами 40 мм в соответствии с ГОСТ 9558-88 [9].

Кинетические характеристики сополимеризации приведены в таблице и на рис. 1, 2. Анализ экспериментальных данных показывает, что добавка амина существенно повышает скорость процесса. Во всех случаях при использовании выбранных олигомеров активность иницирующих систем повышается в ряду: ПБ < ПБ—ТАЖ < ПБ—ТАЖ—ТБА < ПБ—ТАЖ—ДБА < ПБ—ТАЖ—БА. Использование аминов позволяет снизить энергию активации процесса ( $E_{акт}$ ) и во всех случаях при использовании изученных аминов снижение  $E_{акт}$  иницирования наблюдается в таком же ряду. Для каждого исследованного олигомера плотность сшивки тем выше, чем активнее иницирующая система (таблица). Следует отметить, что при повышении температуры отверждения в случаях сополимеризации олигоэфирных смол плотность сшивки немного повышается, а у ТГМ-3 — существенно снижается (таблица). Это можно объяснить тем, что ТГМ-3 полимеризуется как индивидуальный олигомер, в соответствии с основным уравнением радикально-цепной полимеризации, а ПГМΦ+стирол и ПГМΦ+ТГМ-3 сополимеризуются путем прививки олигомеров к ПГМΦ и в этом случае снижение вязко-

**Кинетика сополимеризации при использовании иницирующей системы ПБ—ТАЖ—амин и свойства сополимеров (концентрация ПБ и ТАЖ по 0.02 моль/л)**

Состав смеси	Амин (0.02 моль/л)	$W_{\text{соп}} \cdot 10^4$ , моль·л <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>		$E_{\text{акт}}$ , кДж/моль	S, %		$\rho_{\text{сш}}$	
		20 °С	40 °С		20 °С	40 °С	20 °С	40 °С
ПГМФ+30 % ТГМ-3	—	0.02	0.06	56	54.8	72.4	1.06	1.25
	ТБА	0.03	0.09	53	74.5	71.5	1.32	1.22
	ДБА	0.05	0.12	45	80.5	83.3	1.57	1.75
	БА	0.16	0.35	40	82.8	86.8	1.72	2.04
ПГМФ+30 % стирола	—	0.10	0.28	53	83.7	84.0	1.78	1.79
	ТБА	0.14	0.39	53	85.8	86.4	1.94	1.99
	ДБА	0.25	0.59	44	85.6	87.7	1.90	2.09
	БА	1.2	2.55	39	87.3	89.9	2.09	2.40
ТГМ-3	—	<0.01	0.10	—	69.9	45.5	1.18	0.82
	ТБА	0.09	0.15	50	85.3	79.6	1.90	1.52
	ДБА	0.08	0.19	43	88.6	82.7	2.20	1.68
	БА	0.22	0.44	35	90.7	86.6	2.48	1.99
Стирол	—	<0.01	0.40	—	—	—	—	—
	ТБА	0.18	0.46	48	—	—	—	—
	ДБА	0.30	0.65	40	—	—	—	—
	БА	0.95	1.87	35	—	—	—	—

сти при повышении температуры является более существенным фактором по сравнению с повышением концентрации свободных радикалов. Установлена возможность сополимеризации мономеров без ПБ, только с ТАЖ и амином. Так, при 40 °С ПГМФ+стирол сополимеризуются с начальной скоростью  $W_{\text{соп}} = 0.13 \cdot 10^{-4}$  моль·л<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> при концентрации 0.05 моль/м ТАЖ и 0.05 моль/л БА.

Для определения оптимальной концентрации амина была изучена кинетика сополимеризации ПГМФ с ТГМ-3 с содержанием по 0.02 моль/л ПБ и ТАЖ в зависимости от концентраций всех трех аминов: 0.006—0.4 моль/л (рис. 1, 2). Как видно из рисунков, при повышении концентрации амина наблюдается приближение значений  $W_{\text{соп}}$  к постоянным значениям, которые не зависят от концентрации амина. При достижении концентрации аминов 0.4 моль/л наблюдается изменение цвета от ярко-красного до темно-зеленого, при этом сополимеризация не протекает, что можно объяснить ингибирующим действием амина при слишком высоких концентрациях. Выделен осадок

из раствора ПБ—ТАЖ—БА в хлороформе ярко-зеленого цвета, устойчивый при температурах до 90—100 °С и способный иницировать радикальную полимеризацию при 40 °С. Такой осадок образуется в растворителе только в присутствии всех трех компонентов — пероксида, ацетилацетоната и амина.

Изучение ИК-спектров всех компонентов иницирующей системы и их смесей в среде четыреххлористого углерода проведено с использованием специальных термостатированных кювет. При этом наблюдалось смещение полос поглощения хелата (ТАЖ) в присутствии БА и ПБ в область меньших волновых чисел на 20—30 см<sup>-1</sup>, что свидетельствует об ослаблении хелатной связи железа в комплексе.

Волновые числа, соответствующие колебательным связям Fe—O при 540 и 430 см<sup>-1</sup>, в хелате в присутствии амина увеличиваются на 30 см<sup>-1</sup>, что подтверждает упрочнение ковалентной связи Fe—O и ослабление донорно-акцепторной связи. Установленные характеристики химических связей разложения ТАЖ объясняют ускорение радикалообразования в присутствии

пероксида. При изучении ИК-спектров смеси компонентов иницирующей системы отмечено появление новых полос поглощения при 860, 1200 и 1500  $\text{см}^{-1}$ . При концентрациях БА в тройной системе выше 0.4 моль/л образуется черный осадок как в среде олигомера, так и в среде инертного растворителя (бензол, хлороформ, четыреххлористый углерод). Возможно, что при очень больших концентрациях амин восстанавливает железо из комплекса до нулевой степени окисления, однако в этом случае невозможно изучать кинетику процесса стандартными методами.

Было определено влияние изученных иницирующих систем на прочность сополимеров. Ударная вязкость отвержденных образцов ПГМФ—стирол и ПГМФ—ТГМ-3 несколько выше при использовании иницирующих систем, содержащих БА, по сравнению с иницированием ПБ и ПБ—ТАЖ. Большим значениям плотности сшивки соответствуют большие значения ударной вязкости полученных сополимеров. Наибольшие значения плотности сшивки и, соответственно, ударной вязкости достигаются при использовании иницирующей системы ПБ—ТАЖ—БА (рис. 3).

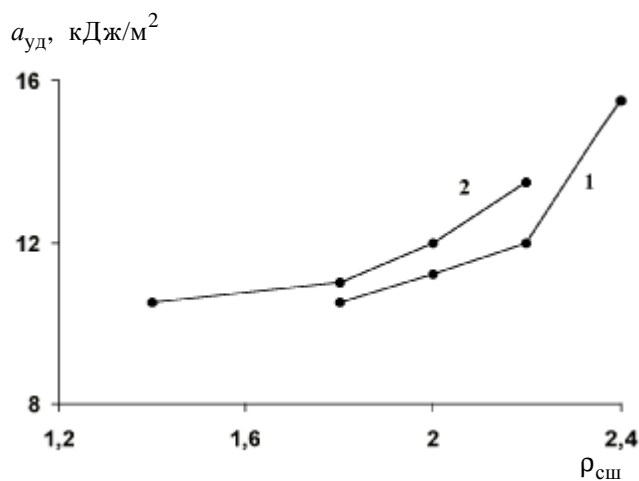


Рис. 3. Ударная вязкость сополимеров ПГМФ со стиролом (1) и ТГМ-3 (2) при использовании иницирующей системы ПБ—амин.  $T_{соп}=40\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Таким образом, установлено, что в процессах радикальной полимеризации с использованием окислительно-восстановительных систем пероксид бензоила—ацетилацетонат железа (III)—амин, скорость полимеризации на начальных стадиях увеличивается в ряду: без ами-

на < третбутиламин < дибутиламин < нормальный бутиламин. Энергия активации иницирования для изученных композиций понижается в той же последовательности. При использовании в качестве активатора нормального бутиламина достигается большая степень прививки в процессах сополимеризации и повышение ударной вязкости изученных композитов. Предложенные иницирующие системы позволяют получать полимерные материалы при более низких температурах с высокой скоростью и лучшими физико-механическими характеристиками по сравнению с традиционными иницирующими системами пероксид—активатор.

**РЕЗЮМЕ.** Вивчено кінетику формування полімерних матеріалів ( $T=20\text{—}40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) із застосуванням ініціюючих систем пероксид бензоїлу—ацетилацетонат заліза (III)—аліфатичні аміни. Досліджено швидкості кополімеризації олігоестеракрилатів та фізико-механічні характеристики отриманих кополімерів. При застосуванні запропонованих складних окиснювально-відновних ініціюючих систем встановлено суттєве зниження температури тверднення та покращення фізико-механічних характеристик отриманих полімерних матеріалів.

**SUMMARY.** The formation kinetic of the polymer materials by temperatures 20—40  $^{\circ}\text{C}$  with initiative systems benzoylperoxide—acetylacetonate ferrum (III)—aliphatic amines have been studied. The copolymerization rates of the oligoesteracrylates and physical-mechanic characteristics of the received polymers were fined. The proposed complex redox initiative systems allow to decrease of the hardens temperatures and improve the physical-mechanic properties received polymer materials.

1. Седов Л.Н., Михайлова З.В. Ненасыщенные полиэфирсы. -М.: Химия, 1977.
2. Долгопосок Б.А., Тинякова Е.И. Генерирование свободных радикалов и их реакции. -М.: Наука, 1982.
3. Анисимов Ю.Н., Колодяжный А.В., Грехова О.Б. // Журн. общ. химии. -1999. -69, № 11. -С. 1863—1867.
4. Савин С.Н., Анисимов Ю.Н. // Укр. хим. журн. -2002. -68, № 2. -С. 120—123.
5. Анисимов Ю.Н., Савин С.Н., Боровская Т.В. // Вопросы химии и хим. технологии. -2002. -№ 5. -С. 28—30.
6. Анисимов Ю.Н., Колодяжный А.В. // Укр. хим. журн. -1997. -63, № 4. -С. 137—142.
7. Анисимов Ю.Н., Колодяжный А.В. // Журн. прикл. химии. -1996. -69, № 7. -С. 1179—1182.
8. Анисимов Ю.Н., Мариняко Л.А., Ковальчук О.Б. // Укр. хим. журн. -1993. -59, № 8. -С. 892—895.
9. Цурпал И.А., Барабан Н.П., Швайко В.М. Сопроотивление материалов: Лаб. работы. -К.: Вищ. шк., 1988.