

УДК 678.706

**Ю. А. Анисимов, М. А. Даниленко, Ю. Н. Анисимов**

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,  
химический факультет, кафедра общей химии и полимеров,  
ул. Дворянская, 2, 65026, Украина, Одесса. E-mail: vant-hoff@mail.ru

## ПРИВИТАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТОВ К ОЛИГОМЕРНОМУ КАУЧУКУ И ХАРАКТЕРИСТИКИ СОПОЛИМЕРОВ

Исследована кинетика низкотемпературной привитой сополимеризации триэтиленгликольдиметакрилата (ТГМ-3) и дитриэтиленгликольфталатдиметакрилата (МГФ-9) к ненасыщенному олигомерному бутадиеновому каучуку Krasol LBH-3000 в зависимости от состава исходных смесей компонентов. Установлено влияние природы олигоэфиракрилатов на эффективность их прививки к олигомерному каучуку и определены прочностные характеристики сополимеров.

**Ключевые слова:** олигомерный каучук, олигоэфиракрилат, привитая сополимеризация.

Сополимерные материалы на основе ненасыщенных олигомерных бутадиеновых каучуков, обладая высокими физико-механическими характеристиками, находят широкое применение [1, 2]. Наряду с низкомолекулярными мономерами, такими как стирол (Ст) и метилметакрилат (ММА), при получении сополимеров находят применение и олигоэфиракрилаты (ОЭА) различных типов [3]. Использование ОЭА при проведении привитой сополимеризации к ненасыщенным олигомерным каучукам позволяет повысить эксплуатационные характеристики полимерных композиционных материалов. Однако кинетика привитой сополимеризации при относительно низких температурах (20–40 °С) и свойства полученных сополимеров при этих условиях, изучены недостаточно [2].

Ранее [4,5] была изучена низкотемпературная привитая сополимеризации ОЭА к ненасыщенным полиэфирным смолам, а также закономерности гомополимеризации двух типов ОЭА и свойства полученных полимеров [6]. Задачей данной работы являлось изучение кинетики низкотемпературной сополимеризации двух типов ОЭА с ненасыщенным олигомерным каучуком и определение эффективности прививки ОЭА в зависимости от состава исходных смесей олигомеров, природы иницирующих систем и температуры, определение некоторых прочностных характеристик сополимеров.

Изучена кинетика низкотемпературной сополимеризации двух типов ОЭА: триэтиленгликольдиметакрилата (ТГМ) и дитриэтиленгликольфталатдиметакрилата (МГФ), характеристики которых соответствовали ранее описанным [3]. Выбор данных типов ОЭА обусловлен существенным различием в их молекулярных массах и вязкости, а также наличием в молекулах МГФ, наряду с подвижными «шарнирными» группами  $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ , жёсткоплоскостных фталевых фрагментов. Прививку ОЭА осуществляли к ненасы-

ценному олигомерному бутадиеновому каучуку — Krasol LBH-P со средней молекулярной массой 3200 отн. ед. и следующими характеристиками:

Гидроксильное число — 36 мг КОН/г;

Микроструктура:

1,4-цис — 15 %;

1,4-транс — 25 %;

1,2-винил — 60 %;

3. Плотность при 20 °С — 0,9 г/см<sup>3</sup>.

В качестве иницирующей окислительно-восстановительной системы использована система пероксид бензоила — диацетилацетонат кобальта (ПБ — ДАК) [7]. Определены оптимальные концентрации компонентов иницирующих систем.

Двухсоставные композиции готовили путём гомогенизации отдельно каждого из компонентов при 20 °С в течение 10–15 мин: сперва растворяли иницирующую систему в ОЭА, а затем добавляли каучук и перемешивали. Кинетические характеристики сополимеризации изучены методом ИК-спектроскопии с использованием специальных кювет с пластинами бромистого калия, помещённых в устройство, позволяющее термостатировать кювету с точностью ±0,5 °С непосредственно в кюветном отделении спектрофотометра «Спекорд-75 IR». Состав сополимеров исследовали методом ИК спектроскопии по полосам поглощения 1640, 1460, 1380, 1300, 970, 910 см<sup>-1</sup>. Указанные полосы выбраны, поскольку предварительно была показана их высокая чувствительность к содержанию двух типов мономерных звеньев в сополимерах. ИК спектры сополимеров изучали в виде таблеток с KBr [4].

Эффективности прививки олигомеров к жидкому каучуку определяли по данным экстракции отверждённых композиций в кипящем бензоле в течение 6 ч с использованием прибора Сокслетта. Пространственная структура изученных композиций охарактеризована параметрами эффективности прививки ( $z$ ) и плотности сшивки ( $\rho_{\text{сш}}$ ), приведёнными в табл. 1 и 2. Величины плотности сшивки рассчитаны по формуле Чарлзби, приведённой в [9]:

$$\rho_{\text{сш}} = \frac{\frac{1}{\sqrt{m_3}} - 1}{1 - m_3},$$

где  $m_3$  — содержание растворимой (золь-фракции) в полученных композициях (масс. дол.).

Кинетические характеристики привитой сополимеризации олигоэфиракрилатов

ТГМ и МГФ к жидкому каучуку Krasol LBH-3000 при температуре 20 °С в зависимости от состава исходных смесей, приведены в табл. 1 и на рис. 1. Скорости сополимеризации измерены на начальных стадиях процесса до глубины превращения 8–10 %. Анализ экспериментальных данных показывает, что увеличение содержания ОЭА в исходных композициях приводит к пропорциональному увеличению скорости сополимеризации.

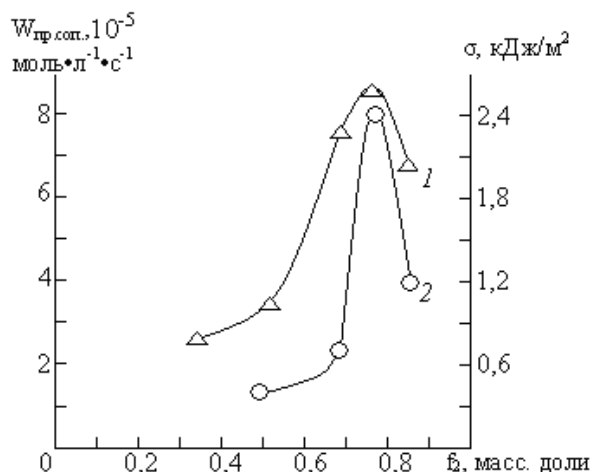


Рис. 1. Зависимость скорости привитой сополимеризации олигоэфиракрилата ТГМ-3 к олигомеру бутадиена-1,3 LBN-3000 ( $W_{пр.соп.}$ ,  $10^{-5}$  моль·л<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>) и ударной прочности сополимеров ( $\sigma$ , кДж/м<sup>2</sup>) от состава исходной смеси:  
 1 — зависимость скорости привитой сополимеризации ( $W_{пр.соп.}$ ) от содержания ТГМ-3 по массе ( $\omega_{ТГМ-3}$ ); 2 — зависимость ударной прочности ( $\sigma$ ) от содержания ТГМ-3 по массе ( $\omega_{ТГМ-3}$ )

В табл. 1 приведены данные зависимости эффективности прививки олигоэфир-акрилата от скорости привитой сополимеризации. С увеличением содержания ТГМ-3 в исходной смеси эффективность прививки падает, в то время как скорость привитой сополимеризации увеличивается (табл. 1). Плотность сшивки с увеличением содержания ТГМ-3 наоборот, увеличивается и достигает максимума, затем падает. Точно так же изменяется и скорость привитой сополимеризации. Максимум и для плотности сшивки, и для скорости сополимеризации наблюдается при составе 1:3 (0,75 масс. доли ТГМ-3). Из этих данных следует, что оптимальным составом исходной смеси олигомеров по кинетике процесса и эффективности прививки является состав 1:3 или 0,75 масс. долей ТГМ-3.

Таблица 1

Кинетические характеристики привитой сополимеризации олигоэфиракрилата ТГМ-3 к олигомеру бутадиена-1,3 LBN-3000, пространственная структура и свойства сополимеров

Соотношение Кра-сол: ТГМ-3 по массе	$f_{ТГМ-3}$ , мол. доли	$\omega_{ТГМ-3}$ , масс. доли	Содержание, массов. доли		Эффективность прививки, $z$	Плотность сшивки, $\rho_{сш}$	$W_{пр.соп.} \cdot 10^5$ , моль/(л·с)	$\sigma_{уд}$ , кДж/м <sup>2</sup>
			золь-фракции, $m_3$	гель-фракции				
1:0,5	0,85	0,33	0,16	0,84	2,5	1,8	2,6	
1:1	0,92	0,50	0,12	0,88	1,8	2,1	3,4	0,4
1:2	0,96	0,67	0,10	0,90	1,3	2,4	7,4	0,7
1:3	0,97	0,75	0,02	0,98	1,3	6,3	8,5	2,4
1:5	0,98	0,83	0,04	0,96	1,2	4,2	6,6	1,2
ТГМ-3	1,00	1,00						1,4

Сопоставление кинетических данных и прочностных характеристик на рис. 1 показывает пропорциональное увеличение прочностных характеристик и скорости сополимеризации до содержания ТГМ-3 0,75 масс. доли.

В табл. 2 показана зависимость эффективности прививки от скорости привитой сополимеризации МГФ-9 и каучука Красол-3000. Наблюдается такая же зависимость, как и в случае с ТГМ-3 — скорость увеличивается, а эффективность прививки уменьшается и достигает затем постоянного значения (рис. 2).

Таблица 2

**Кинетические характеристики привитой сополимеризации олигоэфиракрилата МГФ-9 к олигомеру бутадиена-1,3 LBH-3000, пространственная структура и свойства сополимеров**

Соотношение Красол: МГФ-9 по массе	$f_{\text{МГФ-9}}$ , мол. доли	$\omega_{\text{МГФ-9}}$ , масс. доли	Содержание, массов. доли		Эффективность прививки, $z$	Плотность сшивки, $\rho_{\text{сш}}$	$W_{\text{пр. соп.}} \cdot 10^5$ , моль/(л · с)	$\sigma_{\text{уд.}}$ , кДж/м <sup>2</sup>
			золь-фракц, $m_3$	гель-фракции				
1:0,5	0,75	0,33					1,3	
1:1	0,85	0,50	0,17	0,83	1,7	1,7	2,4	10
1:2	0,92	0,67	0,18	0,82	1,2	1,6	5,1	12
1:3	0,94	0,75	0,19	0,81	1,1	1,6	7,5	15
1:4	0,96	0,80	0,19	0,81	1,0	1,6		16
1:5	0,97	0,83	0,19	0,81	1,0	1,6	6,4	16
МГФ-9	1,00	1,00						23

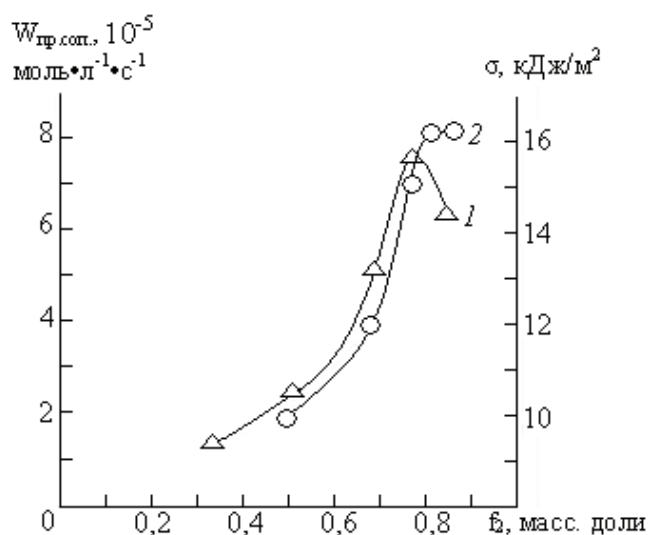


Рис. 2. Зависимость скорости привитой сополимеризации олигоэфиракрилата МГФ-9 к олигомеру бутадиена-1,3 LBH-3000 и ударной прочности сополимеров от состава исходной смеси:

1 — зависимость скорости привитой сополимеризации ( $W_{\text{пр. соп.}}$ ) от содержания МГФ-9 по массе ( $\omega_{\text{МГФ-9}}$ ); 2 — зависимость ударной прочности ( $\sigma$ ) от содержания МГФ-9 по массе ( $\omega_{\text{МГФ-9}}$ )

Плотность сшивки при этом остаётся почти всегда постоянной. Как и в случае с ТГМ-3, максимум скорости наблюдается при составе 1:3 или 0,75 масс. доли МГФ-9 в исходной смеси олигомеров. Похожая зависимость от состава и для ударной вязкости: она достигает максимума при составе 0,75 масс. доли МГФ-9, а затем практически не меняется (рис. 2).

Сравнительный анализ данных по кинетике привитой сополимеризации к полибутадиеновому каучуку двух типов олигомеров (табл. 1, 2; рис. 1, 2) позволяет провести корреляцию влияния строения молекул олигомеров на скорость процессов. При использовании сравнительно низкомолекулярного алифатического ОЭА ТГМ-3 с относительно низкой вязкостью скорость привитой сополимеризации не лимитируется диффузионными факторами и акрилатные группы сравнительно легко вступают в реакцию с двойными связями олигомерного каучука. Влияние указанного фактора проявляется в увеличении скорости сополимеризации ТГМ-3 по сравнению с ОЭА МГФ-9 (табл. 2, рис. 1, 2). Олигомер диметакрилата МГФ-9 обладает значительно большей молекулярной массой, содержит в составе молекулы ароматический фрагмент, обладает более высокой вязкостью по сравнению с ТГМ-3. Прививка МГФ-9 к каучуку осуществляется в условиях высокой вязкости среды, возникают значительные диффузионные трудности при проведении реакции прививки, поэтому скорость сополимеризации МГФ-9 ниже по сравнению с ТГМ-3 при проведении процесса при прочих равных условиях (табл. 1, 2).

Пространственную структуру привитых сополимеров, а также глубину протекания процессов сополимеризации оценивают по величинам степени или эффективности прививки [8]. Наиболее информативной является величина эффективности прививки ( $Z$ ), определяемая как отношение количества привитого олигоэфиракрилата к общему количеству привитого и гомополимера в полученных сополимерах. Проведено экспериментальное определение эффективности прививки двух типов ОЭА к олигомерному каучуку в зависимости от состава исходных смесей компонентов. Полученные данные (табл. 1, 2) показывают уменьшение эффективности прививки в сополимерах при увеличении содержания ОЭА в исходных смесях до 0,96 мол. дол., в дальнейшем данный параметр не изменяется. При аналогичных условиях проведения сополимеризации наибольшие значения  $Z$  наблюдаются при сополимеризации ТГМ. Следует отметить, что оптимальные величины эффективности прививки ОЭА достигаются при примерно одинаковых значениях их мольных долей в исходных смесях 0,96. Однако это соответствует различным весовым долям ОЭА в исходных смесях: для ТГМ — 67 % масс., для МГФ — 80 % масс.

Сопоставление данных рис. 1 и 2, табл. 1 и 2 позволяет оптимизировать составы исходных композиций и условия сополимеризации с целью ускорения процессов и получения сополимеров с высокими параметрами эффективности прививки ОЭА.

## Литература

1. Межиковский С. М. Принципы регулирования структуры и свойств вулканизатов, формирующихся при «химическом» отверждении реакционноспособных каучук-олигомерных систем // Каучук и резина. — 2007, №5. — С. 30–38.
2. Донцов А. А., Канаузова А. А., Литвинова Т. В. Каучук-олигомерные композиции в производстве резиновых изделий. М.: Химия, 1986. — 216 с.
3. Берлин А. А., Королёв Г. В., Кефели Т. Я., Сивергин Ю. М. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. — М.: Химия, 1983. — 232 с.
4. Ю. Н. Анисимов, А. В. Колодяжный. Кинетика привитой сополимеризации олигоэфиракрилатов к ненасыщенным полиэфирным смолам // Укр. Хим. Журн. — 1997. — 63, № 4. — С. 137–142.
5. А. В. Колодяжный, С. Н. Савин, Ю. Н. Анисимов. Определение констант низкотемпературной сополимеризации в системах олигоэфиракрилаты — ненасыщенные олигоэфирные смолы и их аналогов // Укр. Хим. Журн. — 2002. — 68, № 6. — С. 123–125.
6. Анисимов Ю. Н., Колодяжный А. В. Низкотемпературная полимеризация олигоэфиракрилатов и физико-механические свойства полимеров // Журн. прикл. химии. — 1996. — 69, № 7. — С. 1179–1182.
7. Низельский Ю. Н. Каталитические свойства  $\beta$ -дикетонатов металлов. — К.: Наукова думка, 1983, — 128 с.
8. Иванчев С. С. Радикальная полимеризация. — Л.: Химия, 1985. — 280 с.
9. Седов Л. Н., Михайлова З. В. Ненасыщенные полиэферы. — М.: Химия, 1977. — 232 с.

**Ю. А. Анисимов, М. О. Даниленко, Ю. Н. Анисимов**

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,  
химический факультет, кафедра общей химии та полимерів,  
вул. Дворянская, 2, Одеса, 65082, Украина.

E-mail: vant-hoff@mail.ru

## КОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ШЕПЛЕНИЯ ОЛИГОЕСТЕРАКРИЛАТОВ ДО ОЛИГОМЕРНОГО КАУЧУКУ ТА ХАРАКТЕРИСТИКИ КОПОЛИМЕРОВ

### Резюме

Досліджено кінетику низькотемпературної прищепної співполімеризації триетиленглікольдиметакрилату і дитриетиленгліколь-фталатдиметакрилату до олігомерного бутадієнового каучуку в залежності від складу вихідних сумішей компонентів. Знайдені експериментальні константи швидкості співполімеризації та ефективності прищеплювання олигоэфіракрилатів до олігомерного каучуку. Встановлений вплив природи олигоестеракрилатів на ефективність їхнього щеплення до олігомерного каучуку та визначені міцнісні характеристики сополімерів.

**Ключові слова:** олігомерний каучук, олигоестеракрилат, кополімеризація щеплення.



**Y. A. Anisimov, M. A. Danilenko, Y. N. Anisimov**

I. I. Mechnikov Odessa National University, Chemical Faculty,  
Department of General Chemistry and Polymers,  
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine.  
E-mail: vant-hoff@mail.ru

## **GRAFT COPOLYMERIZATION OF OLYGOESTERACRYLATES WITH LIQUID RUBBER AND COPOLYMER'S CHARACTERISTICS**

### **Summary**

The kinetic of graft copolymerization of threeethyleneglicoldimethacrylate and di threeethyleneglicolftalatedimethacrylate with liquid buthadiene rubber have been studied as a function of the olygomers composition. The experimental constants of copolymerization rate and efficiency olygoesteracrylates graft to liquid rubber were determined. The ihfluence of olygoesteracrylates' nature on the grafting efficiency to olygomer rubber is determined and the strength characteristics are found.

**Key words:** liquid rubber, olygoesteraclylate, graft copolymerization.