



С.Г. Стёпин, Е.Л. Стёпина, Е.А. Дикусар

## Исследование иницирующей активности ускорителей отверждения ненасыщенных полиэфирных смол

Ненасыщенные полиэфирные смолы находят применение при изготовлении стеклопластиков, полимербетонов, клеев, высококачественных лаков, заливочных, пропиточных и шпаклёвочных композиций [1, 2].

Отверждённые ненасыщенные полиэфирные смолы обладают хорошими механическими свойствами. Изделия из отверждённых ненасыщенных полиэфирных смол имеют высокую твёрдость, прочность при сжатии, ударную прочность, прочность при растяжении и изгибе, теплостойкость и термостойкость, химостойкость, коррозионную стойкость, износостойкость, что позволяет использовать их в автомобилестроении, судостроении, авиации и других отраслях народного хозяйства.

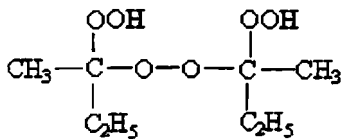
В Республике Беларусь налажено производство ненасыщенной полиэфирной смолы ПН-1 на ОАО «Лакокраска» г. Лиды. На основе смолы ПН-1 на Осиповическом заводе автомобильных агрегатов производят изделия из стеклопластиков – мотоциклетные шлемы и детали автомобилей.

Ненасыщенные полиэфирные композиции включают смолу ПН-1, наполнители, стекловолокно, инициатор пероксидной природы и нафтенат-кобальтовый ускоритель. В качестве инициаторов используют гидропероксид изопропилбензола или пероксид метилэтилкетона (зарубежный аналог Butapox).

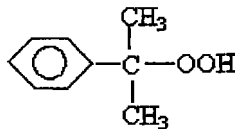
Для контроля качества инициаторов согласно ГОСТам и ТУ используется целый ряд показателей: плотность, показатель преломления, содержание основного вещества и др. Наиболее важным анализом является определение содержания основного вещества и содержания активного кислорода при помощи различных вариантов иодометрического метода [3]. Содержание основного вещества является косвенной характеристикой иницирующей активности, т.к. наличие незначительного количества примесей может, либо сильно ускорить реакцию инициирования, либо замедлить или прекратить её. Кроме того, методы определения основного вещества сложны и трудоёмки и поэтому не используются на Осиповическом заводе автомобильных агрегатов для определения содержания активного кислорода в ускорителях отверждения.

Отсутствие надёжного метода контроля качества пероксидов приводит к тому, что иногда изделия из стеклопластиков после сушки имеют повышенную липкость.

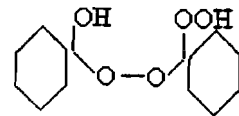
В настоящей работе дилатометрическим методом исследована иницирующая активность инициаторов отверждения ненасыщенных полиэфирных смол – пероксида метилэтилкетона (МЭК), гидропероксида изопропилбензола («гипериз») и пероксида циклогексанона (ЦГП) в процессах полимеризации стирола и метилметакрилата.



МЭК



гипериз



ЦГП

Пероксид метилэтилкетона (МЭК) ТУ 6-05-2019-86 представляет собой смесь пероксидов в растворе диметилфталата. Формула основного вещества приведена выше. Содержание активного кислорода по ТУ 9,1-9,3%, содержание активного кислорода в исследованном образце 8,34%.

Гидропероксид изопропилбензола «гипериз». ТУ 38.402-62-121-90.

Пероксид циклогексанола (ЦГП) представляет собой смесь пероксидов, формула основного вещества приведена выше. Синтез ЦГП проведён по модифицированной методике [4].

К смеси 196 г (2 моль) 207 мл циклогексанола и 20 мл 2н раствора соляной кислоты при перемешивании, при комнатной температуре, прибавляли 226 мл (2 моль) 30%-ного раствора пероксида водорода. Смесь загустевает. Реакция завершается через 1 час. Продукт сушится на воздухе в течение суток при комнатной температуре в затемнённом месте на пластмассовых противнях. При этом необходимо избегать контакта с прямым солнечным светом, металлами и солями металлов. Получено 295 г ЦГП Т.пл. 56-60°C. Содержание активного кислорода 13%.

Стирол Ангарского завода химреактивов ТУ 6-09-11-2034-87 очищали трёхкратной промывкой 10%-ным раствором NaOH, дистиллированной водой до нейтральной реакции по фенолфталеину, сушили над безводным хлоридом кальция и перегоняли в вакууме. Т. кип. 46°C/30 мм.рт.ст.

Метилметакрилат ГОСТ 20370-74 очищали трёхкратной промывкой 5%-ным раствором NaOH, дистиллированной водой до нейтральной реакции по фенолфталеину, сушили над безводным сульфатом магния и перегоняли при атмосферном давлении Т. кип. 101-103°C.

Иницирующую активность пероксидов определяли dilatометрическим методом в ультратермостатах УТУ-2/77 при 80-100°C для стирола, при 60-90°C для метилметакрилата. Колебания температуры при 60-80°C не превышали ±0,01°C, при 90-100°C ±0,02°C. Измерения проводили в dilatометрах объёмом 2-5 мл с ценой деления 0,001 мл, что обеспечивало минимальную регистрацию конверсии мономеров 0,05-0,25% для метилметакрилата и 0,1-0,3% для стирола. Концентрация пероксидов 0,01 моль/л, для МЭК и ЦГП в пересчёте на основное вещество по содержанию активного кислорода, для гипериза, поправка на содержание основного вещества не проводилась. Определение содержания активного кислорода в МЭК проводили по ТУ 6-05-2019-86, в ЦГП по методике [5].

Кинетические кривые полимеризации стирола и метилметакрилата описываются линейной зависимостью, что позволило проводить математическую обработку результатов эксперимента по формулам [6, 7].

$$P = \frac{\Delta V \cdot [M]}{V_0 K}, \quad \omega_n = \frac{P}{t}$$

где P – конверсия мономера (моль/л),

$\omega_n$  – скорость полимеризации (моль/л·с),

$\Delta V$  – изменение объёма системы (мл),

$V_0$  – начальный объём мономера (мл),

[M] – концентрация мономера (моль/л),  
 K – коэффициент контракции,  
 t – время (с).

$$K = \frac{\rho_n - \rho_m}{\rho_n}$$

где  $\rho_n$  – плотность полимера (г/мл),  
 $\rho_m$  – плотность мономера (г/мл).

$$K_n = \frac{\omega_n}{[I]^{0,5}[M]}$$

где  $K_n$  – константа скорости полимеризации (моль/л·с),  
 [I] – концентрация пероксида (моль/л).

$$K_{ин} = \frac{K_n^2}{(K_p/K_o^{0,5})^2}$$

где  $K_{ин}$  – константа скорости иницирования полимеризации (с<sup>-1</sup>),  
 $K_p$  – константа скорости роста цепи (л/моль·с),  
 $K_o$  – константа скорости обрыва цепи (л/моль·с).

Отношение констант  $K_p/K_o^{0,5}$  для стирола вычисляли по формуле [8]:

$$K_p/K_o^{0,5} = 380 \exp(-6500/RT) \text{ (л}^{0,5}\text{/моль}^{0,5}\text{·с}^{0,5}\text{)},$$

для метилметакрилата по формуле [9]:

$$K_p/K_o^{0,5} = 85 \exp(-4500/RT) \text{ (л}^{0,5}\text{/моль}^{0,5}\text{·с}^{0,5}\text{)}.$$

Температурную зависимость констант скоростей полимеризации и иницирования полимеризации вычисляли по уравнению Аррениуса:

$$K = A \exp(-E/RT)$$

где K – константа скорости реакции,  
 A – предэкспоненциальный множитель,  
 E – энергия активации (Дж/моль),  
 R – универсальная газовая постоянная,  
 T – температура (К).

Определение скорости полимеризации рассчитывали на ЭВМ методом МНК по формулам:

$$\omega_n = \frac{\sum p_i \cdot t_i}{\sum t_i^2},$$

$$d_i = P_i - a_n t_i,$$

$$(\Delta\omega_n)^2 = \frac{1}{\sum t_i^2} \cdot \frac{\sum d_i^2}{N-1},$$

где N – число экспериментальных точек.

Расчёт энергий активации и предэкспоненциальных множителей проводили методом МНК после приведения уравнения Аррениуса к виду  $y = ax + b$  [10].

Зависимость значений логарифмов констант скоростей полимеризации и констант скоростей иницирования полимеризации от  $1/T$  представлена на рисунках 1 и 2, соответственно. Кинетические параметры полимеризации мономеров сведены в таблицы 1 и 2.

Кинетические параметры полимеризации стирола и метилметакрилата, приведенные в таблицах, – скорости полимеризации, константы скоростей полимеризации, константы скоростей иницирования полимеризации – являются величинами, характеризующими качество инициаторов. Знание значений предэкспоненциальных множителей и энергий активации позволяет рассчитать значения констант скоростей полимеризации и констант скоростей ини-

цирования полимеризации для более широкого интервала температур и при необходимости использовать эти значения, наряду с параметрами, полученными экспериментальным путем, для оценки качества ускорителей отверждения ненасыщенных полиэфирных смол.

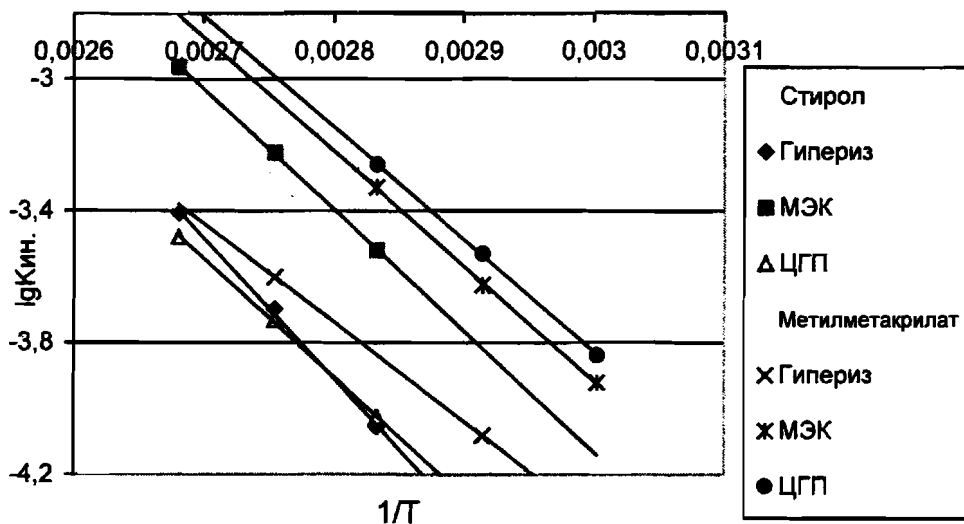


Рис. 1. Аррениусовская зависимость констант полимеризации стирола и метилметакрилата

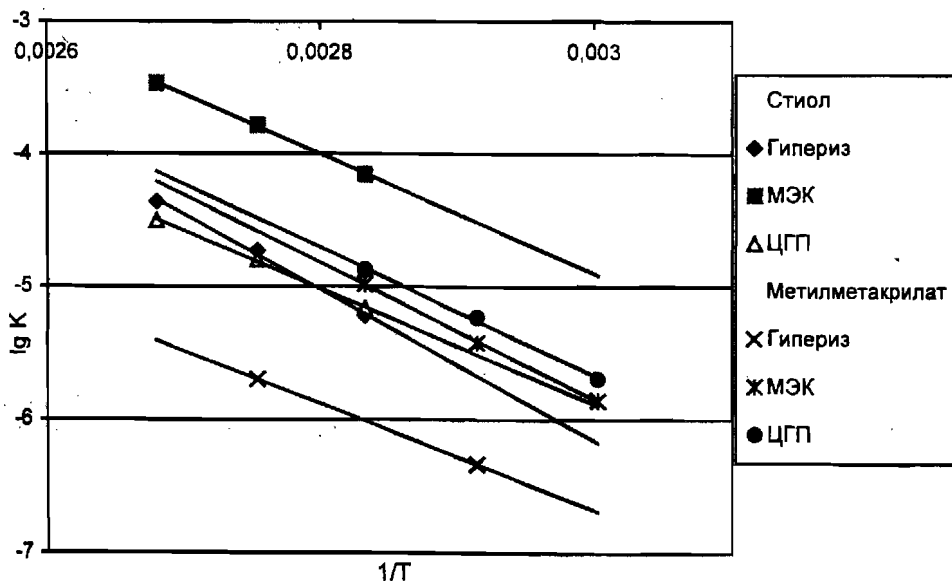


Рис. 2. Аррениусовская зависимость констант скоростей иницирования полимеризации стирола и метилметакрилата

**Иницирующая активность пероксидов  
в процессе полимеризации стирола**

Пероксид	t, °C	$\omega_n$ , моль/л·с	$K_n$ , моль/л·с	$A_n$ , моль/л·с	$E_n$ , кДж/моль	$K_{ин}$ , с <sup>-1</sup>	$A_{ин}$ , с <sup>-1</sup>	$E_{ин}$ , кДж/моль
Гипериз	80	$7,22 \cdot 10^{-5}$	$8,80 \cdot 10^{-5}$	$1,57 \cdot 10^6$	69,10±2,5	$5,98 \cdot 10^{-6}$	$7,97 \cdot 10^1$	108,9±4,9
	90	$1,62 \cdot 10^{-4}$	$2,00 \cdot 10^{-4}$			$1,85 \cdot 10^{-5}$		
	100	$3,10 \cdot 10^{-4}$	$3,91 \cdot 10^{-4}$			$4,36 \cdot 10^{-5}$		
МЭК	80	$2,40 \cdot 10^{-4}$	$3,02 \cdot 10^{-4}$	$7,72 \cdot 10^6$	70,34±1,06	$7,02 \cdot 10^{-5}$	$4,64 \cdot 10^8$	86,63±1,90
	90	$4,69 \cdot 10^{-4}$	$5,98 \cdot 10^{-5}$			$1,65 \cdot 10^{-4}$		
	100	$8,46 \cdot 10^{-4}$	$1,09 \cdot 10^{-3}$			$3,41 \cdot 10^{-4}$		
ЦГП	80	$7,50 \cdot 10^{-5}$	$9,42 \cdot 10^{-5}$	$1,49 \cdot 10^6$	68,93±1,25	$6,85 \cdot 10^{-6}$	$1,49 \cdot 10^7$	83,35±2,45
	90	$1,45 \cdot 10^{-4}$	$1,85 \cdot 10^{-4}$			$1,58 \cdot 10^{-5}$		
	100	$2,56 \cdot 10^{-4}$	$3,32 \cdot 10^{-4}$			$3,14 \cdot 10^{-5}$		

Таблица 2

**Иницирующая активность пероксидов  
в процессе полимеризации метилметакрилата**

Пероксид	t, °C	$\omega_n$ , моль/л·с	$K_n$ , моль/л·с	$A_n$ , моль/л·с	$E_n$ , кДж/моль	$K_{ин}$ , с <sup>-1</sup>	$A_{ин}$ , с <sup>-1</sup>	$E_{ин}$ , кДж/моль
Гипериз	70	$7,10 \cdot 10^{-5}$	$8,30 \cdot 10^{-5}$	$3,7 \cdot 10^4$	56,8	$4,60 \cdot 10^{-7}$	$2,1 \cdot 10^5$	76,6
	90	$2,05 \cdot 10^{-4}$	$2,50 \cdot 10^{-4}$			$2,00 \cdot 10^{-6}$		
МЭК	60	$1,05 \cdot 10^{-4}$	$1,20 \cdot 10^{-4}$	$3,08 \cdot 10^6$	66,40±0,83	$1,39 \cdot 10^{-6}$	$3,75 \cdot 10^9$	98,44±1,50
	70	$2,04 \cdot 10^{-4}$	$2,37 \cdot 10^{-4}$			$3,77 \cdot 10^{-6}$		
	80	$3,95 \cdot 10^{-4}$	$4,68 \cdot 10^{-4}$			$1,04 \cdot 10^{-5}$		
ЦГП	60	$1,27 \cdot 10^{-4}$	$1,45 \cdot 10^{-4}$	$2,32 \cdot 10^6$	65,05±1,04	$2,02 \cdot 10^{-6}$	$1,90 \cdot 10^9$	95,44±2,39
	70	$2,54 \cdot 10^{-4}$	$2,95 \cdot 10^{-4}$			$5,85 \cdot 10^{-6}$		
	80	$4,62 \cdot 10^{-4}$	$5,48 \cdot 10^{-4}$			$1,42 \cdot 10^{-5}$		

Особенно актуальным является контроль качества МЭК. Нами установлено, что при хранении МЭК содержание активного кислорода непрерывно уменьшается. Распад МЭК описывается кинетическим уравнением первого порядка. Константа скорости распада МЭК при хранении в общей камере холодильника  $0,05 \text{ месяц}^{-1}$ , период полураспада – 14 месяцев.

В этой связи представляет интерес проведение исследований по замене импортного инициатора МЭК с нестабильными параметрами иницирующей активности на отечественный инициатор ЦГП, иницирующая активность которого практически не изменяется при хранении.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Межвузовского фонда фундаментальных исследований Республики Беларусь по программе «Метрология и качество», тема: «Исследование dilatометрических методов для оценки качества органических соединений».*

### ЛИТЕРАТУРА

1. *Бениг Г.В.* Ненасыщенные полиэфирсы. Строение и свойства. М.: Химия, 1968. – 256 с.
2. *Сорокин М.Ф., Щодэ Л.Г., Кочнова З.А.* Химия и технология пленкообразующих веществ. М.: Химия, 1981. – 448 с.
3. *Антоновский В.Л., Бузланова М.М.* Аналитическая химия органических пероксидных соединений. М.: Химия, 1978. – 224 с.

4. Антоновский В.Л. Органические перекисные инициаторы. М.: Химия, 1972. – 448 с.
5. Mair R.D., Graupner A.J. Determination of Organic Peroxides by Iodine Liberation Procedures // Anal. Chem., 1964, Vol. 36, №1. P. 194-204.
6. Браун Д., Шердрон Г., Керн В. Практическое руководство по синтезу и исследованию свойств полимеров. М.: Химия, 1976. – 256 с.
7. Степин С.Г., Степина О.С. Дилатометрический метод контроля качества пероксидов // Материалы конференции. Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химической промышленности. Материалы конференции. Минск, 1999. С. 371-373.
8. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966. – 300 с.
9. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. М.: Мир, 1974. – 614 с.
10. Степин С.Г. Кинетические закономерности окисления 1-фенил-4-пентен-1-ин-3-ола // Веснік ВДУ, 1999, №3(13). С.60-65.

## S U M M A R Y

*The initiating activity of accelerants of unsaturated polyesters resins hardening in the processes of styrene and methyl methacrylate polymerization was studied by means of dilatometric method.*

*Поступила в редакцию 10.01.2001*

УДК 539.4.015.2 : 678.01

**И.О. Деликатная, В.К. Слабин, В.А. Смуругов**

# Оценка энергетики межфазного взаимодействия в волокнистых композитах методом электронного парамагнитного резонанса

При разработке и создании композиционных материалов особое внимание уделяется исследованию и учёту процессов, происходящих на границах раздела фаз, изучению межфазного взаимодействия и его влияния на структуру и свойства граничных слоёв компонентов, на эксплуатационные характеристики композита [1, 2]. Значительный интерес представляют оценки адгезионного взаимодействия в системах наполнитель – связующее. Перспективным является применение для этих целей радиоспектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) с использованием стабильных радикалов, позволяющее изучать разнообразные процессы в полимерах и жидкостях, сопровождающиеся изменением кинетической подвижности и гибкости макромолекул [3-5].

Применение стабильных радикалов для изучения молекулярных процессов в полимерах и жидкостях основано на анализе интенсивности вращательных движений молекул радикала, помещенных в исследуемую среду. Стабильные радикалы вводят в изучаемую среду либо из газовой фазы, либо из соответствующих растворов. Молекулы радикала, имея незначительные размеры (0,3-1нм), легко диффундируют в объём материала и, испытывая соударения со стороны его молекул, приобретают вращательную подвижность. Интенсивность последней определяется структурой материала и подвижностью его молекул.