

ции в области эндотермического пика при 130° с образованием эфирных мостиков (130° — температура плавления соединения II), однако разделить этот эндоэффект на два пика не удалось ни наложением давления, ни медленным нагреванием.

Экзотермический пик при 220° на кривых ДТА соединений I и II связан с разрушением образовавшихся диметиленэфирных связей, о чем свидетельствует исчезновение характерной полосы 1070 см^{-1} у образцов, нагретых выше 220° (рис. 2, g , δ). Это заключение подтверждает также ДТА полиоксибензиловых эфиров (рис. 1, κ). Интересно, что внешнее давление вначале способствует разрушению диметиленэфирных связей (площадь пика достигает максимума при 1000 кГ/см^2), а затем тормозит эту реакцию.

Выходы

1. Проведение дифференциального термического анализа 2,6-диметилол-4-трет.бутилфенола под давлением позволяет разделить эндотермический пик при 75° на два пика, соответствующих плавлению исходного вещества и последующей реакции взаимодействия метилольных групп с образованием диметиленэфирных мостиков.

2. Экзотермический пик при 220° на термограммах 2,6-диметилол-4-трет.бутилфенола, 2,6-диметилол-4-крезола и полиоксибензиловых эфиров обусловлен распадом образовавшихся диметиленэфирных мостиков с образованием метиленовых.

Научно-исследовательский институт
пластических масс

Поступила в редакцию
22 VIII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. R. W. Martin, *The Chemistry of Phenolic Resins*, New York — London, 1956.
2. G. Ruse, *Kunststoffe*, **45**, 137, 1955.
3. J. G. Nakamura, *J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec.*, **64**, 8, 392, 1961.
4. Л. А. Игонин, К. И. Турачанинова, Докл. АН СССР, **150**, 1280, 1963.
5. P. Z. Katovic, *J. Appl. Polymer Sci.*, **2**, 89, 1967; **2**, 95, 1967.
6. Авт. свид. 226837, 1967, Бюлл. изобретений, 1968, № 21.
7. Л. М. Кураченко, Диссертация, 1968.
8. В. И. Кураченко, В. М. Петраков, Л. А. Игонин, Высокомолек. соед. **B12**, 127, 1970.
9. Д. Уокер, Формальдегид, Госхимиздат, 1957.
10. A. M. Coebner, *Angew. Chemie*, **46**, 251, 1933.

УДК 678.63:539.2

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИЭПОКСИДОВ

*И. М. Гурман, А. Б. Шолохова, А. С. Фрейдин,
Ву Ба Кiem, Л. А. Гриневская, А. Д. Бернацкий,
М. С. Акутин*

Вопросам структурных превращений поликонденсационных олигомеров в настоящее время уделяется большое внимание. Это вызвано стремлением управлять реакцией трехмерной поликонденсации, а также регулировать структурные превращения модификацией олигомеров, что позволяет получать материалы с заданными свойствами.

Известно, что характер структурирования полиэпоксидов отличается большой сложностью [1, 2]. Свойства конечного продукта в значительной степени определяются завершенностью процесса структурирования и составом композиции.

Задачей данного исследования явилось изучение структурных превращений эпоксидных олигомеров (особенно на конечных этапах структурирования) в зависимости от вида модификатора.

Экспериментальная часть

Исследования проводили на эпоксидной смоле ЭД-5 и отвердителе полиэтиленполиамине. Модификаторы использовали двух основных типов.

Активные модификаторы содержали функциональные группы, способные взаимодействовать с олигомером или отвердителем: полизэфиролят МГФ-9 (К-115), полисульфид НВТ-Б (К-153), карбоксилатный каучук СНК-26-1 (К-139), алифатические диэпоксиды ДЭГ-1 (К-156).

Инертные пластификаторы — дибутилфталат (К-160), диоктилфталат (К-176).

Скорость структурных превращений определяли при 20° и различном времени прогревания при 120° после начального отверждения при 20° в течение 24 час.

Изменение содержания эпоксидных групп определяли по ИК-спектрам, а также химическим анализом растворов после экстракции систем ацетоном в аппарате Сокслета. Для композиций, отверждаемых при 20°, экстракцию проводили в вакууме при 15 м.м и 10—12°.

Термомеханические кривые снимали на консистометре Хеплера при скорости подъема температуры 1 град/мин; нагрузка периодическая 12 кГ, время действия — 10 сек. (диаметр пуансона 10 м.м).

Определение степени набухания систем производили двумя способами: по набуханию круглых отливок 10 × 10 мм в ацетоне при 20° в течение 24 час, или пленок толщиной 60—100 мк в парах дихлорэтана при 20°, а для пленок с глубокой степенью структурирования — в горячем дихлорэтане при температуре кипения.

Физико-механические показатели определяли на стандартных образцах (ГОСТ 11262-65) [3] при одноосном растяжении и постоянной скорости деформации (1%/мин.).

Результаты и их обсуждение

Изучение скорости структурных превращений при 20° показало, что на начальных этапах (первые 24 часа) скорость гелеобразования и расход функциональных групп зависят от вязкости и реакционной способности системы, определяемой типом применяемого модификатора.

Изменение содержания эпоксидных групп в процессе структурирования *

Композиция	Количество эпоксидгрупп в исходной смеси, %	Количество эпоксидных групп в растворимом продукте экстракции (%) после отверждения при			
		20°		120°	
		время, часы			
		48	720	2160	3
ЭД-5	19,0	5,5	3,4	1,7	0
ЭД-5	19,75	4,2	1,5	1,4	0
ДЭГ-1					
ЭД-5	15,8	2,2	—	0,62	0
МГФ-9					
ЭД-5	16,6	2,5	1,1	1,1	0
ДБФ					
ЭД-5	16,0	1,9	0,8	0,8	0
СНК-26-1					
ЭД-5	16,5	2,5	1,3	0,5	0
НВТ-Б					

* Эпоксидное число исходной смолы 22%. Отвердитель во всех случаях ПЭПА.

По ИК-спектрам было установлено, что расход эпоксидгрупп до остаточного количества 3—5% (исходное — 22%), соответствующего пределу чувствительности метода [4] для низковязких систем (К-160, К-156, К-115), наблюдается через 3—5 час. отверждения, а в более вязких (ЭД-5; К-153) через 10—12 суток.

Данные по изменению температуры стеклования и набуханию отливок в ацетоне также показывают, что эти показатели в наибольшей степени изменяются в течение первых 5—10 суток отверждения при 20°, а через 30 суток практически стабилизируются.

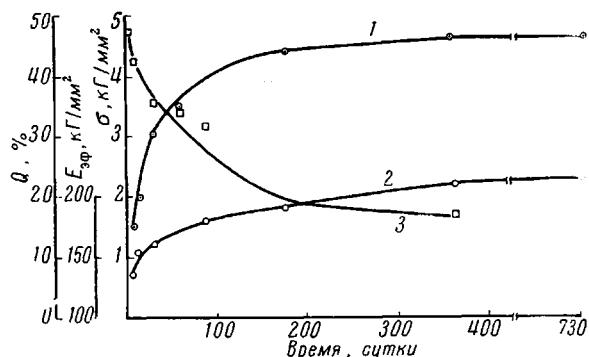


Рис. 1. Изменение физико-механических характеристик компаунда К-115 во времени при 20°:

1 — прочность при одноосном растяжении; 2 — модуль упругости; 3 — набухание в парах растворителя (Q)

С другой стороны, методом химического анализа (таблица) эпоксигруппы в экстракте были обнаружены после 30—45 суток отверждения. Характерно, что их остаточное количество и скорость взаимодействия после гелеобразования также зависят от начальной вязкости и реакционной способности системы.

Эти данные в целом соответствуют результатам набухания пленок и прочности полимеров (рис. 1). Как видно из приведенных данных (компаунд К-115), при 20° процесс структурирования практически заканчивается за 360 суток.

Следует указать, что через 360 суток при 20° уровень показателей прочности, релаксационных характеристик и набухания составляет 65—80% от величины этих показателей после отверждения 24 часа при 20° с последующим прогреванием 3 часа при 120° [5].

Известно [5], что процесс структурирования эпоксиполи-

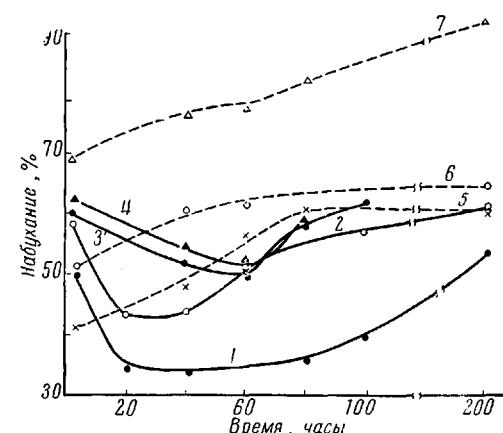


Рис. 2. Изменение набухания эпоксидных систем в зависимости от времени прогревания при 120°:

1 — ЭД-5; 2 — К-156; 3 — ЭД-5 + низковязкий тиокол; 4 — ЭД-5 + жидкий карбоксилатный каучук; 5 — К-115; 6 — К-153; 7 — К-139

эфиракрилатных сополимеров (К-115) по изменению прочности продолжается при 120° в течение 60—80 час., однако обнаружить эпоксигруппы после прогревания (таблица) не удалось. Не наблюдалось также значительных изменений температуры стеклования и величины набухания в ацетоне по мере прогревания до 80—100 час. В то же время данные по изменению набухания пленок, прочности и релаксационных показателей указывают на продолжение процесса структурирования по мере прогревания (рис. 2, 3).

На рис. 2 наблюдается два пучка кривых, принципиально отличающихся ходом при времени прогревания до 60 час.

Первый пучок (кривые 1—4) относится к системам с химически активными модификаторами. Характер хода этих кривых указывает на увеличение степени конверсии до 40—60 час. прогревания.

Различие в абсолютных значениях легко объяснить различием молекулярных весов и строения модификатора.

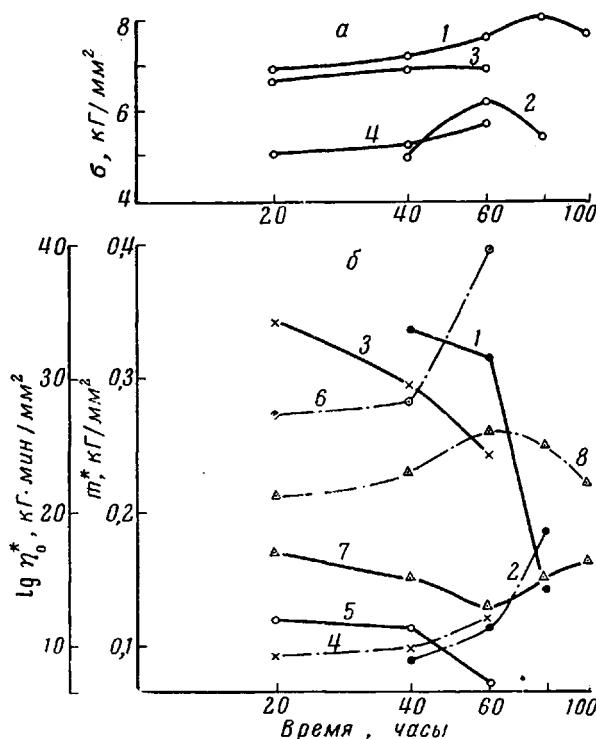


Рис. 3. Изменение прочности и релаксационных характеристик эпоксидных компаундов в зависимости от времени прогревания при 120°:

α — прочность при одноосном растяжении: 1 — К-115; 2 — К-153; 3 — К-156; 4 — К-160; *β* — релаксационные характеристики: 1, 2 — К-153; 3, 4 — К-160; 5, 6 — К-156; 7, 8 — К-115; 1, 3, 5, 7 — m^* ; 2, 4, 6, 8 — $\lg \eta_0^*$

Другой пучок (кривые 5—7) имеет аномальный характер и относится к системе, содержащей полизэфиролят МГФ-9.

В этом случае набухание увеличивается по мере прогревания. Это явление нельзя связать с деструктивными процессами, так как количество экстрагируемых продуктов до 40—60 час. прогревания все время уменьшается и резко увеличивается лишь через 80—100 час.

Вероятным объяснением факта увеличения набухания по мере структурирования может быть предположение о влиянии полизэфира, частично находящегося в свободном состоянии, на межмолекулярное взаимодействие. Кроме того, следует учитывать, что свободный полизэфир или продукт его взаимодействия с аминами может быть способен к гомополимеризации. Степень набухания в этом случае зависит как от набухания полизоксида, так и спиртного полизэфира. Увеличение набухания для всех систем после 80—100 час. прогревания объясняется началом деструктивных процессов и подтверждается ростом количества экстрагируемых веществ. Предел прочности полимера при растяжении на конечных стадиях структурирования меняется в разной степени в зависимости от вида модификатора (рис. 3, *a*).

Однако ранее [3] было установлено, что из механических показателей наиболее чувствительными к структурным изменениям являются ре-

лаксационные характеристики — модуль скорости (m^*) и коэффициент начальной вязкости ($\lg \eta_0^*$).

Полученные данные (рис. 3, б) свидетельствуют, что эти характеристики в достаточной степени отражают изменение структуры, обусловленное типом модификатора.

Наиболее резкое изменение релаксационных характеристик наблюдается по мере приближения к завершенности структурирования. Скорость изменения этих показателей определяется типом модификатора.

Выводы

Показано, что при 20° структурные превращения в полиэпоксидах не завершаются даже за 360 суток. При нагревании эти процессы продолжаются в течение достаточно длительного времени (40—60 час. при 120°). Наиболее чувствительными к структурным превращениям на конечных этапах являются набухание пленок и релаксационные характеристики.

Центральный научно-исследовательский
институт строительных конструкций
им. В. А. Кучеренко
Институт химической физики АН СССР
Институт пластических масс

Поступила в редакцию
29 VIII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. М. С. Акутич, Высокомолек. соед., А11, 675, 1969.
2. Л. А. Сухарева, В. А. Воронков, П. И. Зубов, Высокомолек. соед., А11, 407, 1969.
3. А. Л. Рабинович, Высокомолек. соед., 1, 998, 1959; А. Д. Бернацкий, А. Л. Рабинович, Высокомолек. соед., 6, 1060, 1964.
4. И. М. Гурман, Г. И. Залкинд, Пласт. массы, 1966, № 8, 69.
5. В. Бакиев, А. Д. Бернацкий, А. Л. Рабинович, А. С. Фрейдлин, И. М. Гурман, Высокомолек. соед., А11, 1336, 1969.

УДК 541.6:539.199

О ВЛИЯНИИ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА КОНФОРМАЦИЮ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА

Л. И. Тарутина

Известно, что макромолекулы поливинилиденфторида (ПВФ) могут принимать α - или β -конформацию. Исследование структуры ПВФ в настоящее время посвящено много работ. Установлено, что существование α - и β -конформаций молекул ПВФ зависит от температурной обработки полимера, метода полимеризации, ориентации пленки [1—10].

Различия между α - и β -конформациями молекул ПВФ хорошо проявляются в ИК-спектрах поглощения*. В данной работе при помощи ИК-спектров показано влияние растворителей на конформацию цепей ПВФ. Для исследования были использованы образцы ПВФ, полученные различными методами полимеризации и имеющие заведомо разную конформацию молекул. В качестве растворителей были использованы диметилформамид, ацетон, циклогексанон, диоксан, тетрагидрофуран, амилацетат**.

* α и β в соответствии с [3, 4, 8] обозначены две формы молекул ПВФ, имеющих существенно различные спектры; другие авторы называют формы молекул, соответствующие этим спектрам, β и α [10, 11] или I и II [6].

** Растворение полимера проводили при нагревании до 40 — 50° , в циклогексаноне — при 140° . В тетрагидрофуране полимер растворился неполностью, пленки были получены из растворимой части.