

Различное влияние изменения концентрации катализитической системы на упорядоченность структуры поливиниловых эфиров объясняется, по нашему мнению, различной реакционноспособностью мономеров (рис. 3). Увеличение концентрации катализатора при полимеризации ВИБЭ, являющегося наиболее активным из рассматриваемых нами мономеров, приводит, по-видимому, к значительному возрастанию скорости полимеризации, что, как известно, способствует образованию нерегулярного полимера. Скорость полимеризации менее активных ВБЭ и ВИПЭ, очевидно, возрастает в меньшей степени, не достигая величины, при которой рост цепи становится нерегулируемым. Однако повышение концентрации катализитической системы  $\text{AlCl}_3-\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}$ , более активной по сравнению с  $\text{AlCl}_3-\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}_2$  (рис. 3), оказывает уже неблагоприятное влияние на структуру полимеров ВБЭ.

Таким образом, экспериментальные результаты позволяют сделать предположение о наличии некоторой «критической» концентрации катализатора, превышение которой приводит к значительному увеличению скорости полимеризации, вследствие чего происходит понижение и даже исчезновение стереоспецифичности процесса.

### Выводы

На основании рентгенографического исследования поливиниловых эфиров, полученных в присутствии катализитических систем  $\text{AlCl}_3-\text{SnR}_m\text{Cl}_n$ , установлено, что изменение концентрации катализаторов оказывает значительное влияние на упорядоченность структуры полимеров. Характер данного влияния определяется активностью мономера и катализатора.

Иркутский институт органической химии СО АН СССР

Поступила в редакцию  
1 IV 1970

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. З. Аниенкова, А. К. Халиуллин, Э. А. Гайцева, Р. Г. Мирсков, Авт. свид. 255561, 1968; Бюлл. изобретений, 1969, № 33, 95.
2. М. Ф. Шостаковский, Простые виниловые эфиры, Изд-во АН СССР, 1952.
3. М. Ф. Шостаковский, В. З. Аниенкова, А. К. Халиуллин, А. И. Июткин, Э. А. Гайцева, В. Н. Салауров, Высокомолек. соед., A11, 1979, 1969.
4. А. В. Калабина, Н. А. Тюкавкина, Г. П. Манцивода, Р. В. Красовский, Высокомолек. соед., 3, 1150, 1961.
5. T. Kodama, T. Higashimura, S. Okamura, Chem. High Polymers. Japan, 18, 267, 1961.
6. I. Lal, I. E. McGrath, J. Polymer Sci., A2, 3369, 1964.
7. G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti, U. Giannini, S. Ceska, Angew. Chemie, 71, 205, 1959.
8. K. Iwasaki, J. Polymer Sci., 56, 27, 1962.
9. A. D. Ketley, J. Polymer Sci., 62, S81, 1962.
10. G. Dall'Asta, J. W. Bassi, Chimica e industria, 43, 999, 1961.

УДК 541.64:539.3

## К ВОПРОСУ О НЕКОТОРЫХ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ ЭПОКСИДОТИОКОЛОВЫХ СМЕСЕЙ

*И. З. Чернин*

В [1, 2] установлено, что жидкие полисульфидные тиоколы сополимеризуются с эпоксидами при наличии аминных катализаторов, главным образом, между меркаптанными группами и эпоксигруппами. В результате образуются полимеры трехмерного строения, содержащие полисульфидные сегменты. Известно [3], что тиоколы при действии механической нагрузки

по своим свойствам приближаются к идеальным максвелловским телам. Поэтому представляло интерес, ввиду отсутствия данных в литературе, исследовать влияние концентрации жидкого тиокола на устойчивость структурных образований и термомеханических свойств эпоксидотиоколовых смесей.

Объектами исследования были смеси, полученные на основе эпоксидного олигомера марки ЭД-5 ( $\bar{M}_n = 450$ , эпоксидное число 21) без и с добавками жидкого полисульфидного тиокола ( $\bar{M}_n = 1200$ , вязкость 99 пуз).

В качестве отвердителя был использован и полиэтиленполиамин (ПЭПА) при соотношении реакционноспособных групп, близком к эквимолярному (100 вес. ч. смолы ЭД-5 и 10 вес. ч. ПЭПА). Вулканизацию жидкого тиокола проводили с помощью окиси марганца в присутствии ускорителя — дифенилгуанидина (ДФГ). К 100 вес. ч. тиокола, как это принято [4], добавляли 10 вес. ч. окиси марганца и 3 вес. ч. ДФГ. Экстракцию измельченных эпоксидотиоколовых образцов проводили кипящим толуолом в приборе Сокслета в течение 30 час.

Для проведения термомеханических исследований использовали образцы диаметром 3,9 мм и высотой 5 мм. В процессе испытаний образцы выдерживали при постоянной нагрузке и температуре в течение 20 сек. После измерения деформации образец разгружали и он «отдыхал» в течение 4 мин. Скорость нагрева составляла примерно 0,2–0,3 град/мин.

Термомеханическая кривая отверженной композиции ЭД-5 — ПЭПА имеет обычный характер. Высокоэластический модуль этой композиции (рис. 1, кривая 1), как и следовало ожидать для систем с устойчивой сеткой химических связей, при повышении температуры несколько увеличи-

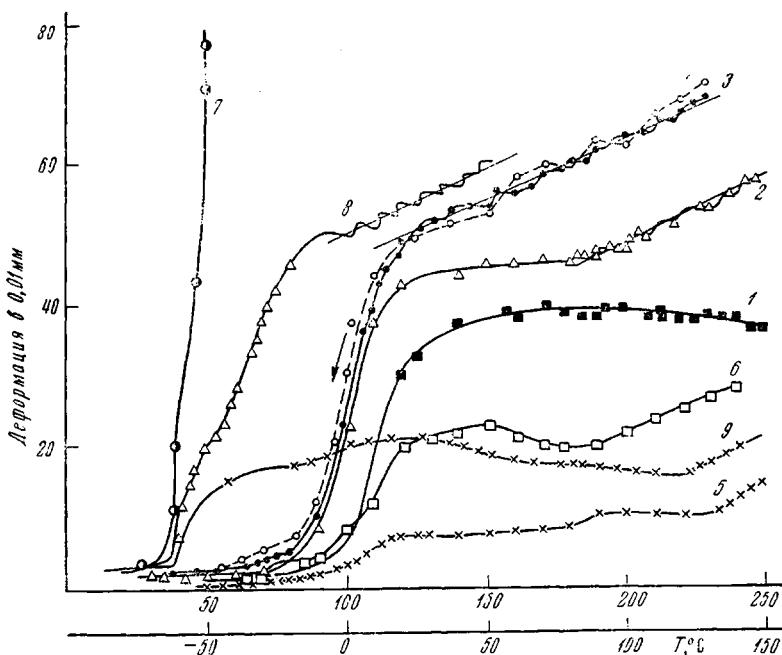


Рис. 1. Термомеханические характеристики композиций, отверженных при  $120^\circ$  в течение 3 час.:

1—3 — без тиокола, с 30 и 60 вес. ч. тиокола соответственно,  $\sigma = 25 \text{ кГ/см}^2$ ; 4 — «обратный» ход композиции 3 при охлаждении; 5, 6 — с 60 вес. ч. тиокола при  $\sigma = 5$  и  $10 \text{ кГ/см}^2$  соответственно; 7—9 — термомеханические характеристики вулканизированного полисульфидного тиокола при  $\sigma = 25$ , 15 и  $5 \text{ кГ/см}^2$  соответственно (нижняя ось абсцисс)

вается. В отличие от этой системы, температурный модуль эпоксидотиоколовых композиций (ЭТ) значительно понижается (кривые 2, 3). На характер изменений ЭТ данной системы оказывает влияние величина напряжения, действующая на образец. При небольших напряжениях ( $\sigma = 5$  и

$=10 \text{ кГ/см}^2$ ) уменьшение ЭТ наблюдается при  $230$  и  $190^\circ$ , а при  $\sigma = 25 \text{ кГ/см}^2$  — уже при  $120^\circ$  (кривые 3, 5, 6 соответственно).

Можно полагать, что понижение ЭТ вызвано деструкцией сетки по наиболее слабым связям — S—S—. Тогда увеличение нагрузки, прикладываемой к образцу, очевидно, должно в большей степени активировать деструктивные процессы разрушения пространственной эпоксидааминотиокольной сетки по этим связям. Стабильность таких систем зависит также от концентрации в них дисульфидных групп. Так, начало понижения ЭТ для композиций с  $30$  и  $60$  вес. ч. тиокола наблюдается при  $175$  и  $125^\circ$  соответственно. Исходя из этих представлений, можно было ожидать, что влияние нагрузки на характер изменения термомеханической кривой должно еще в большей степени проявляться при испытании полисульфидного тиокола, вулканизированного без добавления эпоксидной смолы. Действительно, в случае прикладываемой нагрузки  $\sigma = 25 \text{ кГ/см}^2$  (кривая 7) необратимые деформации протекают уже при  $-50^\circ$ . При уменьшении напряжения до  $\sigma = 15 \text{ кГ/см}^2$  кривая имеет небольшой пологий участок, характеризующий высокоэластическое состояние системы. Далее ЭТ системы понижается, а выше  $0^\circ$  резко падает в связи со значительной текучестью полисульфидного полимера. Примечательно, что скорости понижения температурного модуля данной системы ниже  $50^\circ$  (определенена по изменению ЭТ с температурой (кривая 8)) и эпоксидотиоколовых систем (кривые 2, 3) одинаковы. Константа средней скорости деструкции составляет  $1,24 \text{ кГ/см}^2$ .

Следует отметить также еще одну особенность изменения термодеформационных свойств эпоксидотиоколовых систем. В случае увеличения временного интервала между приложением деформирующей нагрузки к образцу до  $10$  мин. и при понижении температуры, когда все акты структурирования и деструкции совершаются в основном в условиях ненапряженного состояния, ЭТ увеличивается. Причем кривая «обратного» хода совпадает с кривой нагрева образца (кривые 3, 4). Равенство температур размягчения (т. размягч.) и количеств золь-фракции в образцах до и после воздействия повышенных температур и нагрузок обусловлено, по-видимому, тем, что деструкция эпоксидотиоколовых систем имеет в основном обратный характер. Аномальные свойства этих систем вызваны, очевидно, наличием в полимерной цепи указанных групп — S—S—, которые, как известно [5], при воздействии температуры и нагрузок способны к распаду, а при уменьшении внешнего воздействия — и реверсии связей.

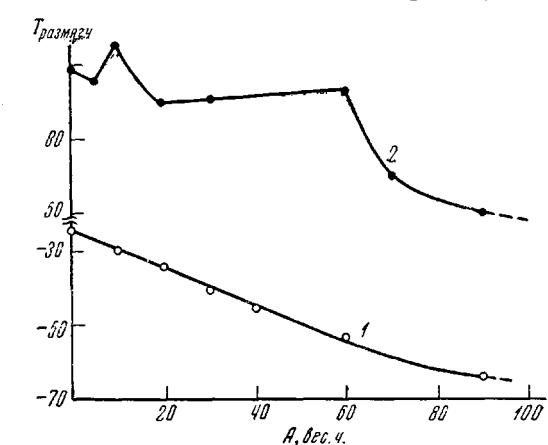


Рис. 2. Зависимость температуры размягчения исходной эпоксидной смолы (1) и отверженной композиции при  $120^\circ$  в течение 3 час. (2) от концентрации тиокола ( $A$ )

Величина т. размягч. эпоксидотиоколовых смесей характеризуется относительной независимостью от концентрации тиокола в пределах до  $60$  вес. ч. (рис. 2, кривая 2). Последнее, по-видимому, можно объяснить независимостью энергии вращения кинетического сегмента вокруг подвижной связи.

Однако при наличии «свободного» тиокола, не вошедшего в пространственную сетку, наблюдается значительное понижение т. размягч. системы. Так, по результатам экстракции установлено, что в композиции с  $90$  вес. ч. тиокола  $60$  вес. ч. вымываются толуолом. Жидкий тиокол оказы-

вает пластифицирующее воздействие, и 60 вес. ч. тиокола понижают т. размягч. исходной эпоксидной смолы на  $30^{\circ}$ . Аналогичный пластифицирующий эффект оказывает свободный тиокол на понижение т. размягч. структурированной ЭТ (кривая 2).

Следовательно, введение тиоколовых звеньев в пространственную сетку химических связей приводит к эластификации, проявляющейся в понижении ЭТ систем. При значительном избытке свободного тиокола он оказывает пластифицирующий эффект, понижая т. размягч. структурированных отверженных систем.

### Выводы

1. Показано, что с увеличением концентрации тиокола и внешних нагрузок снижается термическая устойчивость структурированных эпоксидотиоколовых систем.

2. Высказано предположение, что данный эффект обусловлен наличием в пространственной сетке слабых дисульфидных связей.

3. Установлено, что значительный избыток свободного тиокола в системе оказывает пластифицирующее действие, понижая температуру размягчения структурированных эпоксидотиоколовых систем.

Поступила в редакцию  
2 IV 1970

### ЛИТЕРАТУРА

1. G. G o r c z a c h, G. B e l i s l e, Indian Rubber World, 130, 66, 1954.
2. E. S o r g, L. B u g n e y, Mod. Plast, 34, 187, 1956.
3. M. D. S t e r g n, A. V. T o b o l s k y, J. Chem. Phys. 41, 93, 1946.
4. Н. А. А п у х т и н а, Р. А. Ш л я х т е р, Ф. Т. Н о в о с е л о к, Каучук и резина, 1957, № 6, 7.
5. А. С. К у зь м и н с к и й, В. Ф. Ч е р т к о в а, Докл. АН ССР, 107, 424, 1956.

---

УДК 539.107 : 541.64

## ОБ ОЦЕНКЕ ДЛИННОЦЕПНОЙ РАЗВЕТВЛЕННОСТИ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА

*Н. М. Домарева, В. П. Будтов*

Исследование разветвленности полимерных молекул представляет интерес как для изучения процессов, приводящих к образованию боковых ветвей, так и для исследования структуры и свойств полимерных материалов. К сожалению, количественная оценка длинноцепной разветвленности в большинстве случаев невозможна. Применяемые в этом случае методы обычно основываются на модельных представлениях, проверка которых весьма затруднительна [1—3].

В связи с этим несомненный интерес представляет возможность оценки числа, длины и распределения ветвей в молекулах полимера (или привитого сополимера), боковые ветви которых могут быть отделены от основной цепи без удаления их из общей массы полимера. К таким полимерам относится, в частности, разветвленный по эфирным группам поливинилацетат (ПВА), который путем омыления и последующего реацетилирования может быть превращен в линейный ПВА. Увеличение числа молекул ведет к уменьшению среднечисленного молекулярного веса  $M_n$ , что дает воз-