

действии 40%-ного водного раствора NaOH при 20° в течение 20 суток составила 8,2%, в то время как ПК на основе диана разлагается практически полностью за 72 часа. Исследование диэлектрических свойств полученного ПК в сравнении с другими ПК на основе дифенолов трифенилметанового ряда показало, что для всех синтезированных ПК характерна высокая стабильность диэлектрических свойств в широком интервале температур (рис. 6). При этом диэлектрическая проницаемость ПК на основе ди-(4-окси-3-метилфенил)метилфенилметана, практически не изменяется при увеличении температуры до 140°.

Выводы

1. Исследована реакция образования поликарбоната из ди-(4-окси-3-метилфенил)метилфенилметана и фосгена. Определены оптимальные условия синтеза и влияние некоторых факторов на выход и характеристическую вязкость поликарбоната.

2. Показано, что оптимальный избыток щелочи определяется строением дифенола и не зависит от концентрации дифенола, а оптимальное значение концентрации фосгена линейно изменяется с изменением количества щелочи в системе.

3. Показано, что синтезированный поликарбонат отличается повышенной гидролитической устойчивостью и хорошими диэлектрическими свойствами в широком интервале температур.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
23 XI 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, О. Г. Фортунатов, Высокомолек. соед., А10, 1505, 1968.
2. Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, О. Г. Фортунатов, Высокомолек. соед., Б9, 273, 1967.
3. О. Г. Фортунатов, Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, Высокомолек. соед., А11, 1063, 1969.

УДК 541.64 : 620.183

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ЭПОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Л. А. Сухарева, В. А. Воронков, П. И. Зубов

При исследовании процесса полимеризации ненасыщенных полиэфиров [1] было установлено, что резкое понижение коэффициентов теплопроводности λ и температуропроводности a при формировании покрытий из олигомеров связано с замедлением релаксационных процессов и возникновением внутренних напряжений.

В данной работе исследовали влияние структурных превращений на различных стадиях отверждения олигомеров на кинетику изменения теплофизических характеристик в зависимости от условий формирования.

Объектом исследования являлась эпоксидная смола ЭД-5. В качестве отвердителя применяли полиэтиленполиамин в количестве 10 вес.%. Формирование покрытий осуществляли при 20 и 80°.

Структурные превращения при формировании покрытий исследовали путем сопоставления кинетики расхода эпоксигрупп в процессе полимеризации с надмолеку-

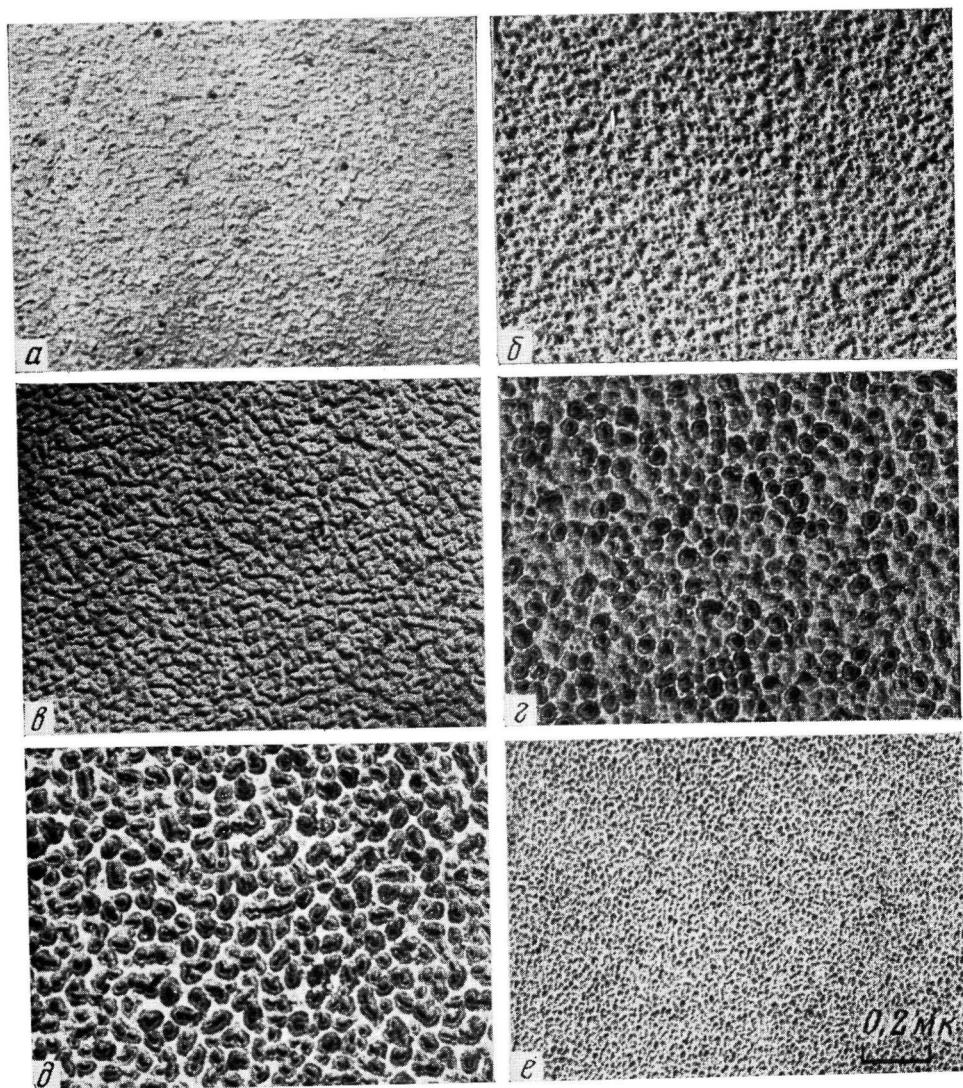


Рис. 2. Микроструктура эпоксидных покрытий, сформированных через 10 (а), 20 (б), 40 (в), 60 (г), 120 (д) и 240 (е) мин. при 80°

лярной структурой покрытий. Степень отверждения покрытий контролировали по изменению интенсивности поглощения полосы с частотой 981 см^{-1} , характерной для эпоксидных групп [2].

На рис. 1 приведены данные об изменении λ и a в процессе отверждения эпоксидной смолы.

Видно, что значительное понижение теплофизических характеристик наблюдается на начальной стадии формирования. При последующем отверждении эпоксидных покрытий скорость понижения теплофизических характеристик монотонно уменьшается. Равновесные значения теплофизических характеристик зависят от условий формирования и достигаются для покрытий, сформированных при 20° , через 30 суток, а при 80° — через 3,5 часа.

Характер изменения коэффициентов теплопроводности и температуропроводности сопоставляли с кинетикой полимеризации эпоксидов, что также представлено на рис. 1. Видно, что для покрытий, отверждаемых при 20° , в первые двое суток формирования в реакцию вступает более 60% эпоксигрупп, а затем скорость их превращения постепенно замедляется и к 30 суткам отверждения общее количество эпоксигрупп, вступивших в реакцию, составляет 75%. Последующее выдерживание покрытий в течение 10 суток не оказывает существенного влияния на скорость отверждения покрытий. В реакцию вступает дополнительно не более 1—1,5% эпоксигрупп. Из этих данных следует, что процесс отверждения смолы практически прекращается, и в покрытиях остается до 25% непрореагировавших эпоксигрупп.

Глубина процесса отверждения и скорость полимеризации значительно увеличиваются при формировании покрытий при 80° . Более 65% эпоксигрупп в этих условиях формирования расходуется в течение первых 20 мин., а затем скорость участия их в полимеризации значительно замедляется и для полностью сформированных покрытий степень превращения эпоксигрупп составляет 90%.

Из этих данных видно, что резкое понижение теплофизических характеристик на начальной стадии формирования связано с участием в процессе полимеризации значительного числа функциональных групп и с понижением подвижности молекул олигомера и их звеньев.

Для выяснения влияния структурных превращений на кинетику изменения теплофизических характеристик исследовали надмолекулярную структуру на различных этапах отверждения покрытий. Применяемый нами метод реплик с предварительным кислородным травлением образцов [3] позволил выявить структуру для покрытий, отверждаемых при 80° , уже через 10 мин. формирования, когда поверхностные слои потеряли липкость (рис. 2, а, см. вклейку к стр. 495). С увеличением времени от-

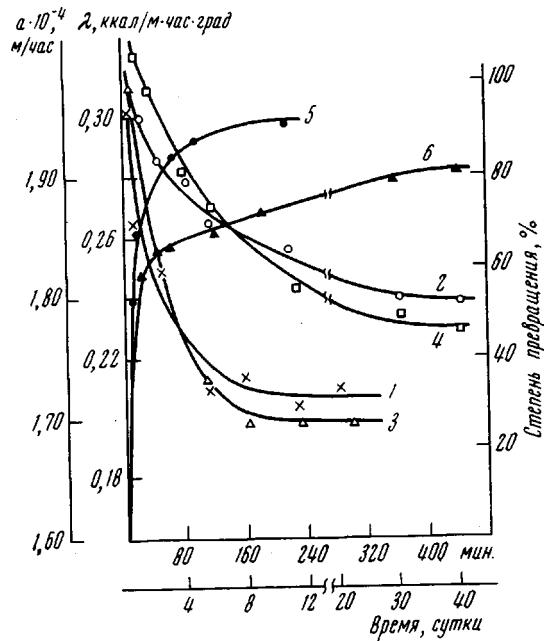


Рис. 1. Кинетика изменения коэффициентов теплопроводности (1, 2), температуропроводности (3, 4) и степени превращения эпоксигрупп (5, 6) при формировании эпоксидных покрытий при 20° (2, 4, 6) и 80° (1, 3, 5)

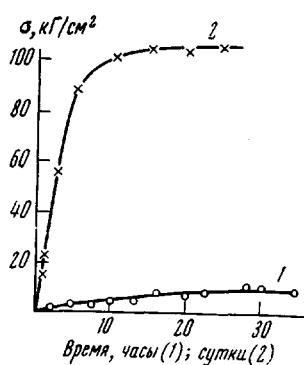


Рис. 3. Изменение напряжений σ при формировании эпоксидных покрытий при 20° (1) и 80° (2)

анизодиаметрические структурные элементы (рис. 2, δ), которые при последующем отверждении образуют структуру типа глобулированных пачек диаметром 500 — 600 Å (рис. 2, z , ∂). При дальнейшем отверждении в течение 4 час., когда теплофизические характеристики достигают постоянного равновесного значения, наблюдается распад этих структур на более мелкие структурные элементы с последующим разворачиванием их (рис. 2, e). На этой стадии формирования в покрытиях обнаруживаются значительные внутренние напряжения, соответствующие максимальному расходу эпоксигрупп и образованию наибольшего числа локальных связей между структурными элементами.

Эффект образования анизодиаметрических структур типа фибрилл на начальной стадии полимеризации эпоксидов обнаруживается также при формировании покрытий при 20° [4]. Для покрытий, формирующихся в этих условиях, теплофизические характеристики в процессе отверждения изменяются очень медленно и в меньшей степени.

Образование на начальной стадии формирования покрытий как при 20° , так и при 80° анизодиаметрических структур типа фибрилл и глобулированных пачек, а также последующее разрушение их и разворачивание глобулированных пачек в процессе полимеризации связано, вероятно, с возникновением линейных полимеров в начале полимеризации [5].

Приведенные данные свидетельствуют о том, что значительное изменение теплофизических характеристик по сравнению с внутренними напряжениями на начальной стадии отверждения обусловлено уменьшением подвижности молекул олигомера и их звеньев вследствие образования надмолекулярных структур.

Выводы

1. Исследовано влияние структурных превращений при формировании эпоксидных покрытий на изменение теплофизических характеристик.
2. Показано, что резкое уменьшение коэффициентов теплопроводности и температуропроводности на начальной стадии полимеризации связано с уменьшением подвижности молекул олигомера вследствие их участия в образовании надмолекулярных структур.
3. Специфическая особенность формирования эпоксидных покрытий как при 20° , так и при 80° состоит в образовании на начальной стадии полимеризации упорядоченных структур анизодиаметрического и фибрillярного типа, характерных для линейных полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Сухарева, В. А. Воронков, П. И. Зубов, Инженерно-физический ж., 9, 211, 1965.
 2. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
 3. М. Р. Киселев, Э. И. Евко, В. М. Лукьянович, Заводск. лаб., 32, 201, 1966.
 4. Л. А. Сухарева, В. А. Воронков, П. И. Зубов, Высокомолек. соед., A11, 407, 1969.
 5. А. А. Берлин, Сб. Успехи химии и технологии полимеров, Госхимиздат, 1955.
-

УДК 541.64 : 547(431.2 + 239.1)

ОТНОСИТЕЛЬНАЯ РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ИЗОТИОЦИАНАТОВ И α -ТИОКИСЕЙ В ПРОЦЕССЕ АНИОННОЙ ЧЕРЕДУЮЩЕЙСЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

**Ж. Д. Чернова, А. И. Кольцов, Г. П. Белоносская,
Л. С. Андрианова, Б. А. Долгоплоск**

Высокая реакционная способность изотиоцианатов (RNCS) по отношению к нуклеофильным агентам, связанная с низкой электронной плотностью на углероде — NCS-группы [1], в значительной степени зависит от природы радикала R. При изучении влияния строения заместителя R изотиоцианатов на их реакционную способность при взаимодействии с ионом OH⁻ или RNH₂ [2—4] показано, что в ряду алкилизотиоцианатов с увеличением радикала R и возрастанием $+J$ -эффекта константа скорости нуклеофильного присоединения k_1 и относительная скорость реакции уменьшаются. Значительное увеличение k_1 в этих реакциях наблюдается при переходе к арилизотиоцианатам. Так, при замене R изотиоцианата с $-\text{C}_6\text{H}_5$ на $-\text{C}_6\text{H}_5-$, несмотря на большой стерический эффект фенильной группы, k_1 в реакции с OH-ионом возрастает более, чем в три раза, а энергия активации уменьшается с 12 до 9 ккал/моль. Высокую реакционную способность фенилизотиоцианата (ФИТ) к нуклеофильному присоединению авторы связывают с $+J$ -эффектом фенильной группы и значительным понижением электронной плотности на углероде изотиоцианатной группы.

Представляло интерес выяснить, проявляются ли эти закономерности в процессе анионной сополимеризации алкил- и арилизотиоцианатов с α -тиоокисями. Известно, что под влиянием возбудителей анионного типа изотиоцианаты сополимеризуются с тиранами с образованием сополи-

меров идеально чередующейся структуры типа $\left[\begin{array}{c} \text{R} & \text{NR} \\ | & || \\ -\text{CH}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{C}-\text{S}- \\ | & | \\ \text{R} & \text{R} \end{array} \right]_n$ [5, 6]. В этом процессе раскрытие связи $>\text{C}=\text{S}$ изотиоцианатов происходит при нуклеофильной атаке активного центра $-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{Me}^+$ на углерод группы — NCS.

