

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XV

1973

№ 1

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.64:547.5

СИНТЕЗ НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИЭФИРОВ В ПРИСУТСТВИИ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНА

Комплекс ценных свойств ненасыщенных полиэфиров в значительной мере определяется степенью их структурирования. Поэтому, чтобы повысить глубину сополимеризации, используют различные инициирующие системы, содержащие 2–3 ускорителя и соускорителя отверждения [1, 2]. Однако увеличение количества инициирующих добавок не обеспечивает достаточной степени и скорости отверждения при обычной температуре, а прочностные показатели достигают своих максимальных значений только через 2–3 недели.

Условия сополимеризации и физико-механические показатели отверженных при 18° сополимеров некоторых полиэфиров

Полиэфирная смола	Инициатор, %	Время отверждения, мин.	Теплостойкость по Вика, °С	Твердость по Бринеллю, кГ/мм ²
Ферроценсодержащая (Fe = 0,1%)	3% перекись бензоила	15	220	18,5–19
	3% перекись метилэтилкетона	26		
Азотсодержащая АПН-ИП	3% перекись бензоила	40	165	14–16
	3% перекись метилэтилкетона	Не отверждается		
ПН-1 *	2% перекись метилэтилкетона, 3% гидроперекиси изопропилбензола	2 суток	110–120	9–11

* Отверждается при 18° только в присутствии ускорителя (8% нафтената кобальта).

Нами обнаружена возможность быстрого отверждения ненасыщенных полиэфиров при температурах ниже комнатной введением в основную цепь полимера групп, обладающих восстановительной способностью и вследствие этого ускоряющих отверждение. Для получения таких полиэфиров использовали моно- и дифункциональные производные ферроцена [3] (например 1,1'-диоксиметилферроцен), которые вводились в линейную цепь полимера, делая его потенциальным ускорителем при отверждении в присутствии одного только инициатора.

Полиэфиры, содержащие ферроценовые группы, в отличие от известных типов ненасыщенных полимеров могут быть отверждены при обычной температуре различными перекисями, в том числе и жидкими (например, перекись метилэтилкетона). Сополимеризацию с непредельными мономерами (стирол, диметакрилат триэтиленгликоля ТГМ-З, дивиниладипат и т. д.) можно проводить при 0° и даже ниже, при этом отпадает необходимость в использовании дополнительных ускоряющих систем. Отверждение идет быстро, с экзотермическим эффектом, а полученные продукты обладают высокой теплостойкостью и хорошими физико-механическими показателями (таблица).

*В. П. Редько, В. К. Скубин,
Д. Ф. Кутепов, В. В. Коршак*

Поступило в редакцию
27 III 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. М. Позин, И. М. Альшиц, Пласт. массы, 1966, № 7, 12.
2. П. З. Ли, З. В. Михайлова, Л. В. Быкова, Пласт. массы, 1966, № 6, 19.
3. А. Н. Несмеянов, Химия ферроцена, изд-во «Наука», 1969, стр. 429.

УДК 541.64:539.194

К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ ФЛУКТУАЦИОННОЙ СЕТКИ «ЗАХЛЕСТОВ» НА ДИФФУЗИОННОЕ ДВИЖЕНИЕ ЦЕПНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ

Глубокоуважаемый редактор!

В основе молекулярной интерпретации вязкоупругих свойств растворов и расплавов полимеров [1] лежит понятие о флюктуационной сетке «захлестов» («зацеплений»), которые затрудняют диффузионное движение полимерных цепей. Действительно, проведенные расчеты [2] показали, что коэффициент диффузии D цепной молекулы до образования сетки «захлестов» зависит от молекулярного веса M

$$D \sim M^{-1} \quad M < M_c, \quad (1)$$

где M_c — молекулярный вес цепи, при котором происходит образование сетки «захлестов». После образования «захлестов»

$$D \sim M^{-3.5} \quad M > M_c. \quad (2)$$

Считается [1], что эти закономерности для $D(M)$ определяют и зависимость наибольшей ньютоновской вязкости η от M : при $M < M_c$ $\eta \sim M$, при $M > M_c$ $\eta \sim M^{3.5}$. По резкому изменению η от M (или от концентрации) делается вывод об образовании сетки «захлестов» (сам по себе такой метод вызывает возражения [3]).

Соотношения (1) и (2) не были проверены экспериментально. Анализ литературных данных по изучению зависимости D «меченых» полимеров от M диффундирующей макромолекулы [4–6] и зависимости D от молекулярного веса M_m полимерной матрицы, через которую происходит диффузия [7], показывает, что соотношение (2) не выполняется. На рисунке