

Используемые для синтеза полиамидокислот в качестве растворителей ДМФ, N-метил-2-пирролидон (МП) и DMAA сушили и перегоняли в вакууме над фосфорным ангидридом. Температуры кипения растворителей соответствовали литературным данным. Исходные мономеры перед опытом подвергали многократной очистке, их константы согласуются с литературными данными: диангидрид пиромеллитовой кислоты — т. пл. 286—287°, диангидрид 3,3', 4,4'-бензофенонетракарбоновой кислоты — т. пл. 226—232°.

1,3-Диаминоадамантан синтезировали по методике [2], очищали возгонкой и перегоняли над металлическим натрием при атмосферном давлении с выходом 65% теоретич. Т. пл. 162—164°, т. кип. 266—268°. Эквивалентная молекулярная масса, определенная титрометрически, равна 166. 3,3'-Диамино-1,1'-диадамантан получали из 3,3'-дибром-1,1'-диадамантила по реакции Риттера [8].

Синтез полимера. 0,318 г (0,001 моля) 1,3-бис-(4'-аминофенил)адамантана растворяли в 4,3 мл МП при температуре 16°, прибавляли порциями 0,322 г (0,001 моля) диангидрида 3,3', 4,4'-бензофенонетракарбоновой кислоты. Время синтеза — 4 часа. По окончании реакции полимер осаждали из раствора ацетоном, отфильтровывали, промывали и сушили при комнатной температуре в вакууме. Выход полимера количественный. Приведенная вязкость 0,5%-ного раствора полиамидокислоты в МП при 25° равна 0,78 дж/г.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского АН СССР
Волгоградский политехнический институт

Поступила в редакцию
8 IV 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Новиков, А. П. Хардин, И. А. Новаков, С. С. Радченко, Высокомолек. соед., *B16*, 155, 1974.
2. С. С. Радченко, А. П. Хардин, И. А. Новаков, Т. С. Кондрашова, Функциональные органические соединения и полимеры, Тр. Волгоградск. политехн. ин-та, 1972, стр. 43.
3. Л. М. Литвиненко, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1962, 1737.
4. М. М. Котон, В. В. Кудрявцев, Н. А. Адррова, К. Р. Калниньш, А. М. Дубнова, В. М. Светличный, Высокомолек. соед., *A16*, 2081, 1974.
5. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Неравновесная поликонденсация, «Наука», 1972, стр. 257.
6. И. Б. Можейко, И. С. Яновская, Я. Ю. Полис, Ж. общ. химии, *41*, 1633, 1971.
7. В. В. Севостьянова, М. М. Краюшкин, А. Г. Юрченко, Успехи химии, *39*, 1721, 1970.
8. Н. В. Климова, М. И. Шмарьян, А. П. Арендарук, А. П. Сколдинов, Химико-фармацевт. ж., 1967, № 8, 22.

УДК 541.64 : 539.3

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРИРОВАНИЯ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ В УСЛОВИЯХ ВСЕСТОРОННЕГО СЖАТИЯ

О. Е. Ольховик, Е. М. Бляхман

Зависимость скорости полимеризации ненасыщенных мономеров от давления широко изучена в связи с тем, что она имеет существенное практическое и теоретическое значение. Процессы превращения полифункциональных реакционноспособных олигомеров в полимеры сетчатого строения в этом аспекте изучены мало. Вместе с тем исследование влияния изменения объема на скорость и степень завершенности реакций образования трехмерных сетчатых полимеров представляет несомненный интерес (до настоящего времени известны данные о влиянии на скорость только температуры).

В данной работе изучен процесс превращения эпоксидных олигомеров в условиях воздействия гидростатического давления различной величины после гелеобразования и перехода системы в твердое состояние.

Опыты проводили на установке, разработанной нами для исследования сжимаемости полимеров и описанной в работе [1]. Процесс отверждения контролировали по уменьшению объема во времени с помощью проволочных тензодатчиков [2]. Величина уменьшения объема (усадка) является критерием глубины превращения [3] и, следовательно, ее изменение отражает ход процесса. Проволочные тензодатчики позволяют измерить относительную деформацию с точностью $0,5 \cdot 10^{-5}$, что соответствует изменению плотности на $1 \cdot 10^{-5} \text{ г}/\text{см}^3$. Образец имел форму цилиндра (диаметр 12, высота 20 мм), к основанию которого, выполненного из эпоксидной смолы, прикреплялся тензодатчик. Тонкая резиновая оболочка, внутри которой помещали исследуемый олигомер, исключала контакт с жидкостью, передающей давление (кремнийорганическая жидкость ПЭС-5).

Объекты исследования: 1) эпоксидно-дифенилпропиановый олигомер ЭД-20 (средняя $M=380$, содержание эпоксидных групп 21,5%) с отверждающим агентом — полизтиленполиамином (ПЭПА) (15% по весу от ЭД-20) при температуре реакции 20°; 2) N,N' — тетраглицидиловое производное 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметана (ЭХД, содержание эпоксидных групп 27%) с катализатором полимеризации эпоксидных групп — триэтаноламиниттанатом (ТЭАТ, 8% от ЭХД); температура реакции 100°.

Процесс проводили при постоянном давлении и температуре, затем давление снижалось и исследовали дальнейшее изменение объема при давлении $1 \text{ кГ}/\text{см}^2$. Параллельно проводили контрольный опыт при атмосферном давлении от момента смешения компонентов.

Как и следовало ожидать, с увеличением гидростатического давления скорость изменения объема эпоксидной композиции ЭД-20+ПЭПА в процессе отверждения при 20° возрастает, увеличивается максимальная величина усадки и уменьшается время перехода композиции из жидкого в твердое состояние (период гелеобразования).

Выражая скорость структурирования уравнением реакции первого порядка, получим [3]

$$\lg \frac{S_0}{S_0 - S_t} = kt,$$

где S_t — текущая усадка, S_0 — ее максимальная величина, t — время, k — константа общей скорости структурирования. Представляя экспериментальные данные в координатах $\lg (S_0/(S_0 - S_t)) = f(t)$, можно получить величину константы общей скорости структурирования. Как видно из рис. 1, зависимость $\lg (S_0/(S_0 - S_t)) = f(t)$ линейна вплоть до значительных глубин превращения. Исключение составляет кривая, отвечающая давлению в $1600 \text{ кГ}/\text{см}^2$, для которого константа общей скорости структурирования имеет два значения.

В таблице приведены численные значения k в зависимости от величины гидростатического давления. При увеличении гидростатического давления от атмосферного до $1600 \text{ кГ}/\text{см}^2$ константа общей скорости возрастает более чем в 10 раз. С момента снижения давления до атмосферного во всех опытах после упругого расширения полимера наблюдается уменьшение объема.

На рис. 2 приведена зависимость константы общей скорости реакции эпоксидной смолы ЭХД + ТЭАТ от давления при температуре опыта 100°. Для этой системы характерна весьма малая скорость отверждения при 100°. Так, в области давлений от атмосферного до $1000 \text{ кГ}/\text{см}^2$ константа общей скорости отверждения не зависит от давления и находится в пределах $0,05-0,1 \text{ час}^{-1}$. Начиная с давления порядка $1000 \text{ кГ}/\text{см}^2$, константа скорости отверждения увеличивается пропорционально давлению и при $P = 3500 \text{ кГ}/\text{см}^2$ достигает величины, равной $5,4 \text{ час}^{-1}$, т. е. увеличивается по сравнению с атмосферным на два порядка.

Зависимость численных значений константы общей скорости отверждения и эффективного объема активации от гидростатического давления

$P, \text{ кг/см}^2$	ЭД-20+ПЭПА		ЭХД+ТЭАТ	
	$k, \text{ час}^{-1}$	$\Delta V^*, \text{ см}^3/\text{моль}$	$k, \text{ час}^{-1}$	$\Delta V^*, \text{ см}^3/\text{моль}$
1	0,076	12,4	0,11	0
500	—	—	0,11	0
800	0,16	27	—	—
1000	—	—	0,27	60
1200	0,20	47	—	—
1500	—	—	0,85	60
2000	—	—	1,90	40
2500	—	—	3,00	24,5
3000	—	—	4,03	19,2
3500	—	—	5,30	17

Весьма интересным оказалось поведение системы ЭД-20 + ПЭПА после снятия давления. В первый момент наблюдается упругое увеличение объема, при этом чем выше степень сжатия, тем большее увеличение объема

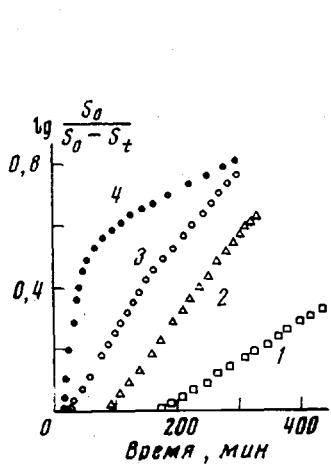


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость $\lg [S_0 / (S_0 - S_t)]$ от времени для композиции ЭД-20 + ПЭПА при гидростатическом давлении, равном 1 (1), 500 (2), 800 (3), 1200 (4) и 1600 $\text{кг}/\text{см}^2$ (5)

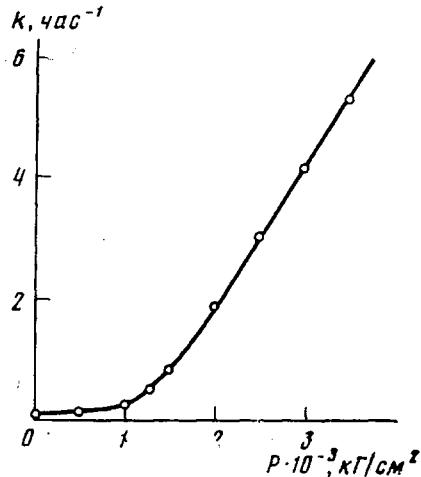


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость константы общей скорости отверждения композиции ЭХД + ТЭАТ от гидростатического давления

при переходе к нормальному давлению. В дальнейшем снова происходит уменьшение объема, причем с еще большей скоростью, чем в начальный период. Конечная величина усадки тем выше, чем больше исходное гидростатическое давление. Очевидно, уменьшение объема во второй фазе процесса (при нормальном давлении) связано главным образом не с химическими превращениями, а с релаксационными процессами перестройки структурных элементов.

Полученные экспериментальные данные о влиянии гидростатического давления на процесс отверждения можно оценить с термодинамических позиций [4]. В этом случае в качестве фактора, показывающего влияние давления, используется эффективный объем активации ΔV^*

$$\Delta V^* = -RT \left(\frac{d \ln k}{dP} \right)_T$$

Вычисленные значения ΔV^* приведены в таблице; полученные значения ΔV^* для полифункциональных реакционноспособных олигомеров по порядку величин совпадают с известными данными [4] для мономерных соединений.

Ленинградский технологический
институт холодильной
промышленности

Поступила в редакцию
3 II 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Е. Ольховик, Э. С. Григорян, Высокомолек. соед., А16, 2155, 1974.
2. О. Е. Ольховик, Л. В. Сергеев, Высокомолек. соед., Б12, 60, 1970.
3. Л. Н. Седов, Л. Н. Зотов, Пласт. массы, 1967, № 7, 59.
4. М. Г. Гоникберг, Химическое равновесие и скорость реакций при высоких давлениях, Госхимиздат, 1953.

УДК 541.64 : 547.313.2

РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА С ДИГЕКСИЛ- И ДИОКТИЛМАЛЕИНАТАМИ

*В. С. Храпов, Р. А. Тертерян, Л. Б. Ициксон,
Б. Н. Монастырский*

Ранее нами сообщалось о радикальной сополимеризации этилена с диметиловым и диэтиловым эфирами малеиновой кислоты (ДММ и ДЭМ соответственно) при давлении 500—1500 кГ/см² и температуре 130° [1]. Настоящая работа посвящена исследованию некоторых закономерностей радикальной сополимеризации этилена с высшими эфирами малеиновой кислоты — с дигексил- и диоктилмалеинатами (ДГМ и ДОМ соответственно). В литературе практически отсутствуют сведения о сополимеризации этилена с указанными мономерами [1].

Сополимеризацию проводили при давлении 500—1500 кГ/см² и температуре 130° в растворе бензола (1,6 моль/л). В качестве инициатора использовали перекись третичного бутила (ПТБ), концентрацию которой изменяли в диапазоне от 0,66 до 3,3·10⁻³ моль/л. Содержание сопономеров этилена в реакционной смеси варьировали от 0,1 до 4 мол. %. Процесс вели до глубины 20% общей конверсии, при этом конверсия этилена достигала 6%, а малеинатов — от 5 до 50%.

Образование истинных сополимеров подтверждается данными ИК-спектроскопии (рис. 1), согласно которым в образующихся продуктах присутствуют звенья эфиров ($\text{C}=\text{O}$ 1740 см⁻¹, —COOR 1200 см⁻¹) и этилена (1460 и 715 см⁻¹), и фракционирования методом дробного растворения. При фракционировании сополимеров этилена с ДГМ и ДОМ, содержащих 2 мол. % эфирных звеньев, не наблюдалось выделения гомополимеров какого-либо из мономеров, при этом состав полученных фракций изменялся от 1,3 до 4,0 мол. %. В изученном диапазоне соотношений мономеров сополимеры по сравнению с составом мономерной смеси значительно обогащены малеинатами (рис. 2). При этом зависимость состава сополимеров от концентрации малеинатов в мономерной смеси при давлении 1500 кГ/см² совпадает с аналогичной зависимостью, установленной при исследовании в тех же условиях сополимеризации этилена с ДММ и ДЭМ [1].