

тиобензоизотиазольной группы. Изучение сополимеризации ММА с ТБТМ при различных температурах позволило вычислить суммарную энергию активации процесса, которая оказалась равной $16,5 \pm 0,5$ ккал/моль (рис. 2).

О скорости термоокислительного распада сополимеров судили по потере веса образцов на воздухе при нагревании в динамических условиях. На рис. 3 представлены кривые ТГ сополимеров ММА, содержащих незначительное количество ТБТМ. Видно, что начало деструкции ПММА смещается в область более высоких температур по сравнению с немодифицированным полимером; наибольшей термостойкостью обладает сополимер, содержащий 0,3% ТБТМ.

Величина энергии активации термоокислительной деструкции, вычисленная методом Райха [5], составляет (рис. 4) 37,4 для ПММА, 46,8, 45 и 42,7 ккал/моль для сополимеров ММА, содержащих 0,3; 0,58; 4,6 вес.% ТБТМ соответственно, что позволяет сделать вывод о значительной эффективности внутримолекулярной стабилизации.

По-видимому, химически связанный антиоксидант при высоких температурах способствует уменьшению летучести и лучшей совместимости стабилизатора с полимером и тем самым способствует повышению эффективности стабилизирующего действия. Кроме того, при термоокислительной деструкции наряду с реакциями гидроперекисей с серосодержащими фрагментами некоторую роль, возможно, играет эффект чужого звена [6], в результате чего происходит торможение процесса деполимеризации звенями ТБТМ.

Ташкентский политехнический
институт

Поступила в редакцию
24 XI 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Аскаров, А. С. Банк, Химическая стабилизация полимеров, ФАН, 1974.
2. Г. Н. Шварева, А. А. Берлин, И. С. Измайлова, Ю. А. Макарова, Е. М. Пенков, Тезисы Всесоюз. конфер. «Старение и стабилизация полимеров», «Наука», 1971.
3. А. А. Берлин, Г. Н. Шварева, Ю. И. Макаров, В. Б. Анкина, Высокомолек. соед., A14, 860, 1972.
4. А. А. Ким, А. С. Банк, Узб. химич. ж., 1975, № 4, 33.
5. L. Reich, J. Polymer Sci., B3, 234, 1965.
6. Н. К. Авдодина, А. А. Берлин, Г. Н. Шварева, Г. Б. Шмаков, Высокомолек. соед., A15, 2477, 1973.

УДК 541.64 : 539.2

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ГЕКСАДЕЦИЛЗАМЕЩЕННОГО ЛИНЕЙНОГО ПОЛИЭТИЛЕНИМИНА

В. С. Пшежецкий, В. И. Герасимов, А. П. Лукьянова

В работах [1, 2] были изучены катализитические свойства алкилированных полиэтилениминов (ПЭИ) в реакции гидролиза. Для выяснения связи этих свойств со строением алкилированных ПЭИ существенно было выяснить особенности структуры этих полимеров в зависимости от характера содержащихся в них радикалов.

В данной работе была исследована структура линейного ПЭИ, часть мономерных звеньев в цепях которого алкилирована радикалами от бутильного до гексадецильного. Долю алкилированных звеньев варьировали от 0,068 до 0,35.

К статье В. С. Пшежецкого и др., к стр. 532

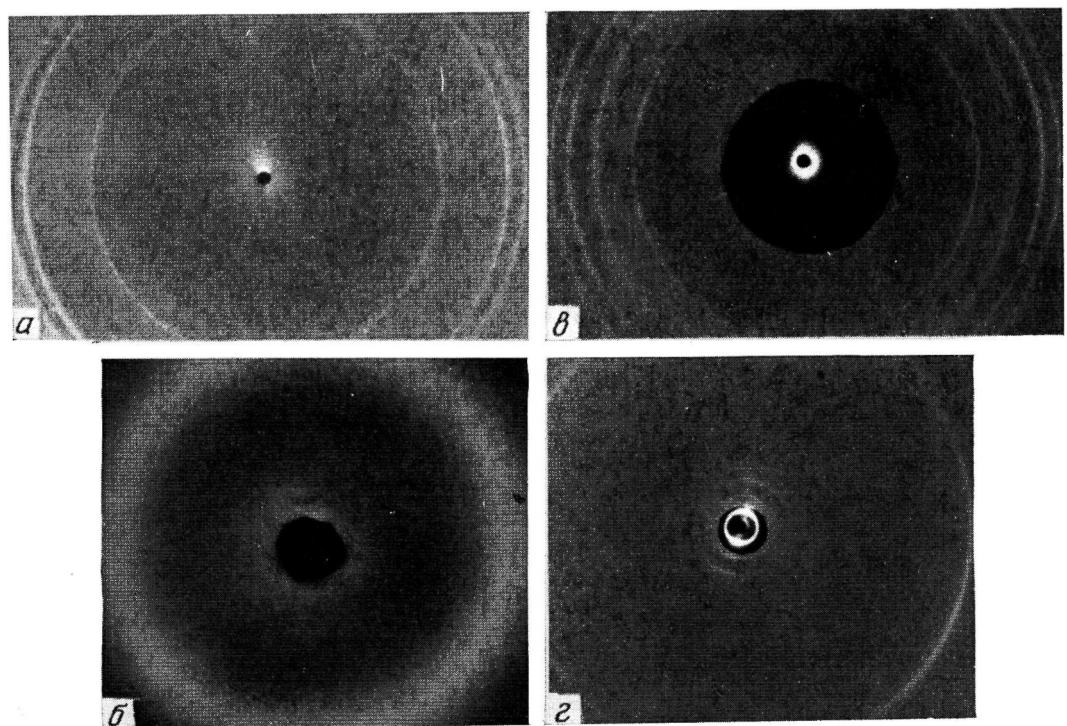


Рис. 1. Рентгенограммы кристаллогидрата ПЭИ (а), сухого ПЭИ (б), ПЭИ-16 с $\beta = 0,068$ (в) и 0,25 (г)

Макромолекула линейного ПЭИ построена из звеньев строения $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{I}_n$. Этот полимер обладает способностью кристаллизоваться только совместно с водой (рис. 1, а см. вклейку). На рентгенограмме кристаллогидрата ПЭИ имеются три межплоскостных расстояния 3,4, 3,8 и 5,5 Å. При удалении воды из кристаллического полимера он приобретает аморфную структуру (рис. 1, б). Процесс кристаллизации обратим, т. е. добавление воды к аморфному сухому ПЭИ вызывает его кристаллизацию.

Образцы ПЭИ, алкилированные на 20—25% бутильным, гептильным и додецильным радикалами, имеют аморфную структуру. В отличие от этих полимеров, ПЭИ, алкилированный гексадецильными радикалами (ПЭИ-16), имеет кристаллическую структуру. Уже при значении степени

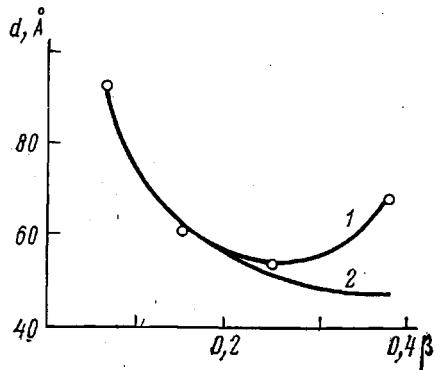


Рис. 2. Зависимость значений большого периода d в структуре ПЭИ-16 от степени алкилирования: 1 — экспериментальные данные, 2 — теоретические значения

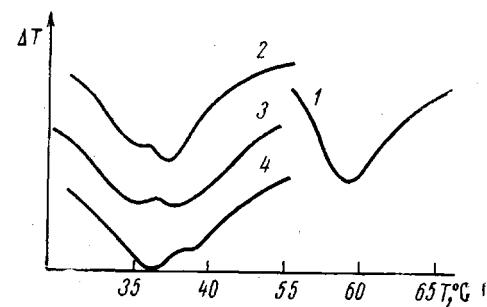


Рис. 3. Кривые ДТА ПЭИ (1) и ПЭИ-16 со степенью алкилирования 0,16 (2), 0,25 (3) и 0,35 (4)

алкилирования β , равном 0,068, т. е. когда один алкильный радикал в среднем находится на 14—15 мономерных звеньях, на рентгенограмме дополнительно появляется рефлекс в больших углах, характеризующий периодичность в структуре, равную 4,6 Å, и малоугловый рефлекс, соответствующий 93 Å. При этом три рефлекса исходного ПЭИ сохраняются, но имеют меньшую интенсивность (рис. 1, в). Аналогичные явления наблюдались в сополимерах гексадецилакрилата с изопропилакрилатом состава 16—84 мол. % [3, 4]. Дальнейшее увеличение β приводит к исчезновению рефлексов исходного полимера и увеличению интенсивности рефлексов, появившихся у ПЭИ-16, $\beta = 0,068$ (рис. 1, г). При этом отражение в области больших углов характеризуется постоянным межплоскостным расстоянием 4,2 Å независимо от степени алкилирования ПЭИ, а отражение, соответствующее большому периоду, меняет свое значение, проходя через минимум в области $\beta = 0,15$ —0,25 (рис. 2). При этих же значениях β кристаллическая решетка алкилированных ПЭИ наиболее совершенна. Рефлексы в больших и малых углах имеют вид тонких дужек и на рентгенограмме видны высшие (третий и четвертый) порядки отражения рефлекса, относящегося к большому периоду. Рентгенограмма полимера со значением $\beta = 0,35$ свидетельствует об ухудшении организации кристаллитов (исчезновение высших порядков отражения, уширение колец).

Направления периодичностей, дающих рефлексы в больших и малых углах, перпендикулярны друг к другу. Это следует из рентгенограммы ПЭИ-16 ($\beta = 0,25$), кристаллиты которого предварительно были сориентированы путем кристаллизации полимера в механическом поле (вальцы) (рис. 1, г).

Температуры плавления исходного и алкилированных ПЭИ были исследованы методом ДТА. ПЭИ плавится при 59,5° (рис. 3), а алкилированные полимеры в интервале температур 35—40° (рис. 3, кривые 2—4), что

указывает на то, что алкилирование приводит к иному типу межмолекулярных связей в кристаллической решетке. Для всех кристаллических образцов ПЭИ-16 характерны два пика плавления, расположенные в интервале 2—3°. Соотношение между интенсивностями обоих пиков меняется в зависимости от β . С увеличением доли алкильных радикалов в ПЭИ интенсивность низкотемпературного пика растет. Это указывает на то, что данный пик отражает плавление структур, обусловленных боковыми цепями, которые, как это следует из значения межплоскостного расстояния

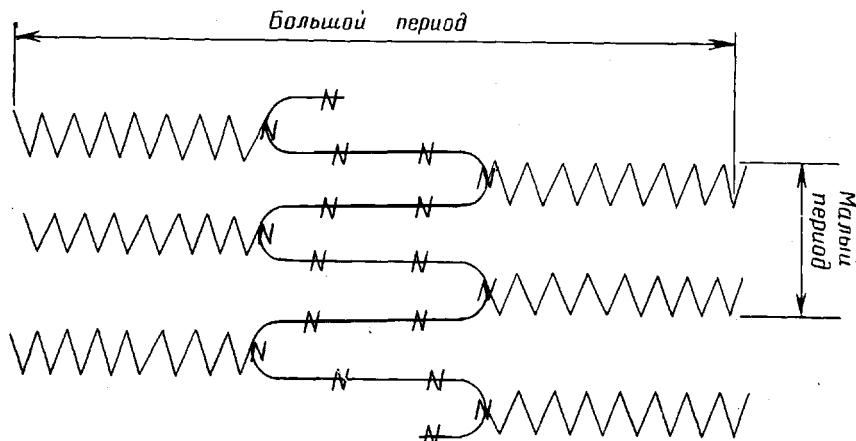


Рис. 4. Схематическое изображение строения кристаллитов ПЭИ-16

равного 4,2 Å, кристаллизуются в решетке гексагонального типа [3]. Высокотемпературный пик на кривых ДТА, по-видимому, связан с плавлением кристаллических участков главной цепи. Естественно, что с ростом β их относительная доля в полимерах должна уменьшаться.

При рассмотрении строения кристаллитов, обусловливающих большие периоды в структуре алкилированных ПЭИ, необходимо учитывать следующее: 1) направление алкильных радикалов в гексагональной решетке параллельно направлению большого периода и 2) величина большого периода переменна и зависит от β . Основываясь на этих данных, следует предположить, что за большой период ответственны образования, размеры которых соответствуют длине двух алкильных радикалов, расположенных вдоль большого периода. Схематически строение кристаллитов представлено на рис. 4. Экспериментальные значения большого периода и соответствующие величины, рассчитанные на основании приведенной схемы, совпали для трех образцов (рис. 2). Одна из возможных причин расходжения экспериментальной и расчетной величин большого периода для полимера с $\beta = 0,35$ может состоять в неравномерности распределения алкильных радикалов по цепи вследствие взаимодействия радикалов при реакции алкилирования.

Таким образом, рентгенографическое исследование алкилированных ПЭИ позволило в общих чертах охарактеризовать структуру этих диэфильных полимеров. Обращает на себя внимание зависимость способности полимеров к кристаллизации как от длины алкильного радикала, так и от степени алкилирования. Так ПЭИ, содержащий додецильные группы, не кристаллизуется даже при значениях $\beta = 0,34$, в то время как в случае ПЭИ, алкилированного гексадецильными радикалами, достаточно одной боковой группы на 14—15 мономерных звеньев для того, чтобы произошла их упаковка в гексагональную кристаллическую решетку. Чтобы представить себе кристаллизацию полимера со столь небольшим содержанием боковых алифатических цепей, следует предположить, что они распределены в цепях не равномерно, а блочно. При этом кристаллиты, ответственные

за большой период в решетке ПЭИ-16, построены из блоков закристаллизованных боковых цепей. Пока еще отсутствуют прямые экспериментальные данные о конформации главной цепи в кристаллитах и об относительном расположении последней к кристаллитам, создаваемым алкильными участками, хотя некоторые сведения получены из значений больших периодов. Более точная информация по этим вопросам, вероятно, может быть получена при исследовании кристаллических полимеров аналогичного строения с более высокой температурой плавления, какими могут явиться ПЭИ, алкилированные радикалами большей длины.

ПЭИ линейный с $\bar{M}_w = 19\,000$ и $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,2$ получен и охарактеризован П. А. Гембицким в ИНХС АН ССР.

Алкилирование ПЭИ бутил-, гептил-, додецил-, гексадецилбромидами осуществляли в 1 M растворе полимера в этаноле при 60°. Очистку полимера от непрореагировавших алкилбромидов осуществляли методом гель-фильтрации через сефадекс G-25. Степень алкилирования определяли по спектрам ПМР в 10%-ном растворе трифтормукусной кислоты, сравнивая интегральное поглощение протонов основной цепи с протонами в боковых радикалах. Кристаллизацию ПЭИ и ПЭИ-16 проводили из расплава при комнатной температуре. Рентгенограммы ПЭИ и ПЭИ-16 получали на рентгеноисковой установке УРС-55 и на малоугловой камере [5] с расстоянием от образца до фотокамеры, равном 70 м.м. Спектры ДТА снимали на дериватографе.

Авторы выражают благодарность В. А. Кабанову за ценные указания при обсуждении результатов

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
28 XI 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Пшежецкий, А. П. Лукьянова, В. А. Кабанов, Биоорганич. химия, 1, 950, 1975.
2. В. С. Пшежецкий, А. П. Лукьянова, В. А. Кабанов, Биоорганич. химия, 1, 1458, 1975.
3. В. П. Шibaev, Б. С. Петрухин, Н. А. Платэ, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A12, 140, 1970.
4. N. A. Plate, V. P. Shibaev, Macromolec. Revs., 8, 117, 1974.
5. В. И. Герасимов, Д. Я. Цвянкин, Приборы и техника эксперимента, 1968, № 2, 204.

УДК 541.64:539.3

ОСОБЕННОСТИ РЕЛАКСАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ЭПОКСИКАУЧУКОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Е. М. Готлиб, Р. С. Киселева, Ю. А. Соколова,
Ю. В. Зеленев, А. Д. Николаева, В. А. Воскресенский

Широкое применение композиций на основе эпоксидных полимеров делает актуальными исследования в области их модификации, структуры и физических свойств.

В работе изучена физико-химическая модификация диановых эпоксидных смол низкомолекулярными бутадиенакрилонитрильными (СКН) каучуками с концевыми карбоксильными группами в процессе химического формирования композиций.

Отвердителями систем служили алифатические амины с различной гибкостью молекуларной цепи (полиэтиленполиамин, диэтилентриамин, гексаметилендиамин), вводимые в экспериментально подобранных оптимальных количествах. Содержание модификаторов в композициях варьировали в пределах 0,5—50 вес. ч. на 100 вес. ч. эпоксидного