

кономерность можно объяснить тем, что увеличение содержания ПАА и уменьшение содержания акриламида в реакционной смеси по мере увеличения концентрации ПСК способствует более интенсивному образованию НПА, поскольку, по данным работы [9], амидные группы ПАА гидролизуются в карбоксильные группы и аммиак значительно легче, чем амидные группы акриламида.

Следует обратить внимание и на то, что в случае более высоких концентраций инициатора  $[\eta]$  полимеров не только не уменьшается, но даже немножко возрастает (рис. 2). Это свидетельствует о резком снижении эффективности инициирования при больших скоростях разложения ПСК под действием НПА, вследствие повышения роли реакций с участием первичных радикалов, в частности реакций с образованием неактивных продуктов. Снижение эффективности инициирования при ускорении распада ПСК за счет его окислительно-восстановительной реакции с НПА подтверждают также и значения кажущихся кинетических порядков полимеризации по мономеру и инициатору, вычисленные по данным рис. 1, *a* и 3, *a* на основании начальных скоростей полимеризации и равные соответственно 1,23 и 0,34.

Увеличение концентрации NaOH при одинаковых значениях начальных концентраций акриламида в ПСК (40 и 0,15 вес.% соответственно) (рис. 4), как и ожидалось, приводит к росту скоростей полимеризации и распада инициатора, так как способствует накоплению НПА в реакционной массе. Характеристическая вязкость полимеров при этом уменьшается (рис. 2).

На основании приведенных экспериментальных данных можно заключить, что в ходе полимеризации акриламида в щелочных концентрированных растворах меняется механизм инициирования, что и определяет особенности полимеризации акриламида в этих условиях.

Дзержинский филиал  
Горьковского политехнического  
института им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию  
19 X 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. Chapiro, *Radiation Chemistry of Polymeric Systems*, New York — London, 1962, p. 326.
2. В. Ф. Громов, А. П. Шейнкер, П. М. Хомиковский, А. Д. Абкин, Высокомолек. соед., A16, 365, 1974.
3. Е. Н. Зильберман, Л. И. Абрамова, Т. А. Некрасова, Высокомолек. соед., A20, 2331, 1978.
4. А. Е. Кулкова, Е. Н. Зильберман, Ж. общ. химии, 30, 596, 1960.
5. Пат. США 3200098, 1965.
6. Пат. США 2663733, 1953.
7. Л. И. Абрамова, Е. Н. Зильберман, Г. Н. Афоньшин, Т. И. Анисимова, В сб. Физико-химические методы исследования и анализа, вып. 5, Изд-во Горьковского гос. ун-та, 1980.
8. S. Chaberek, A. Shepp, R. J. Allen, J. Phys. Chem., 69, 641, 1965.
9. K. Nagase, K. Sakaguchi, J. Polymer Sci., A3, 2475, 1965.

УДК 541.11

#### ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ НЕКОТОРЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ СМОЛЫ ЭД-20

*Лукьяненко Л. В., Туровский А. А., Прудкой П. А.,  
Лапицкий В. А.*

Проблема старения и стабилизации является одной из наиболее важных и наименее разработанных вопросов в современной химии полимеров, в частности, эпоксидполимеров. Настоящая работа посвящена изучению особенностей термораспада эпоксидполимеров на основе промышленной эпоксидной смолы ЭД-20.

Известно, что термораспад эпоксиполимеров представляет собой довольно сложный химический процесс, сопровождающийся выделением большого количества газообразных продуктов [1–3]. Термостойкость эпоксиполимера зависит от строения основной цепи олигомера, типа заместителя, числа и расположения эпоксигрупп, от типа и строения отвердителя [1–5]. Эпоксиполимеры с ангидридными отвердителями более термостойки, чем с аминными [6, 7].

Цель настоящей работы — изучение особенностей термораспада в воздушной среде при 250–320° эпоксиполимеров, полученных на основе смолы ЭД-20 (таблица) и ангидридных отвердителей различного строения.

**Кинетические параметры радикалообразования в процессе термодеструкции эпоксиполимеров**

Композиция *	$T^\circ$	$w^{**} \cdot 10^{-12}$ , $\text{с}^{-1} \cdot \text{с}$	$E_a \pm 2,0$ , ккал/моль	Предельная концентрация радикалов $\text{с} \cdot 10^{-18}$ (на 1 г эпоксиполимера)
ЭД-20+МА (I)	250	4,2	10,5	0,1
	275			0,2
	320			1,0
ЭД-20+ФА (II)	250	7,2	25,0	2,0
	275			8,0
	320			10,0
ЭД-20+ГФА (III)	250	5,4	2,5	0,3
	275			0,25
	320			0,22
ЭД-20+МА+ПМА (IV)	250	17	12,0	0,5
	275			1,0
	320			10 <sup>2</sup>
ЭД-20+ТБФА (V)	250	9,4	12,0	3,0
	275			5,0
	320			7,0
ЭД-20+МА+ДФСК (VI)	250	9,3	16,0	4,0
	275			4,0
	320			50
ЭД-20+МА+БФТК (VII)	250	18	15,0	0,5
	275			0,8
	320			8,2
ЭД-20+ТГФА (VIII)	250	12	26,0	1,5
	275			5,0
	320			50

\* МА — малеиновый ангидрид, ФА — фталевый ангидрид, ПМА — пиromелитовый дигидрид, ГФА — гексагидрофталевый ангидрид, ТБФА — тетрабромофталевый ангидрид, ДФСК — диангидрид дифенилсульфотетракарбоновой кислоты, БФТК — диангидрид бензофенонететракарбоновой кислоты, ТГФА — метилтетрагидрофталевый ангидрид.

\*\* Скорость накопления радикалов определялась по tg угла наклона касательных к кривым рис. 1 в точке шестичасовой выдержки эпоксиполимера при данной температуре.

Промышенную смолу ЭД-20 перед употреблением вакуумировали при 120° и давлении  $2 \cdot 10^{-3}$  тор до содержания летучих веществ ~0,05 %. Отвердители использовали марки х.ч. Ангидридные отвердители вводили в стехиометрическом количестве. Диангидриды для понижения  $T_{\text{пп}}$  брали в смеси с малеиновым ангидридом в весовом соотношении 1 : 1. Полимеризацию проводили при режиме, обеспечивающем степень превращения 96–99 %. Глубину отверждения определяли экстрагированием и калориметрически. Образцы эпоксиполимеров выдерживали в течение 20 час при различных температурах. Запись спектров ЭПР проводили через каждые 2 час температурной выдержки.

В процессе термодеструкции композиций I–VIII методом ЭПР были зафиксированы сравнительно стабильные радикалы. Спектр ЭПР представляет собой неразрешенный синглет шириной от 4,5 до 9,38 э между максимумами первой производной спектра поглощения ( $g=2,0031 \pm$

$\pm 0,0002$ ). С увеличением температуры наблюдалось уменьшение ширины линии ЭПР.

Изучение кинетики накопления радикалов показало, что скорость накопления радикалов зависит от строения композиций. Например, при температурной выдержке 250, 275 и 320° в течение 2 час в основном разрушается поверхностный слой. С повышением температуры и удлинением времени экспозиции при данной температуре толщина разрушенного слоя

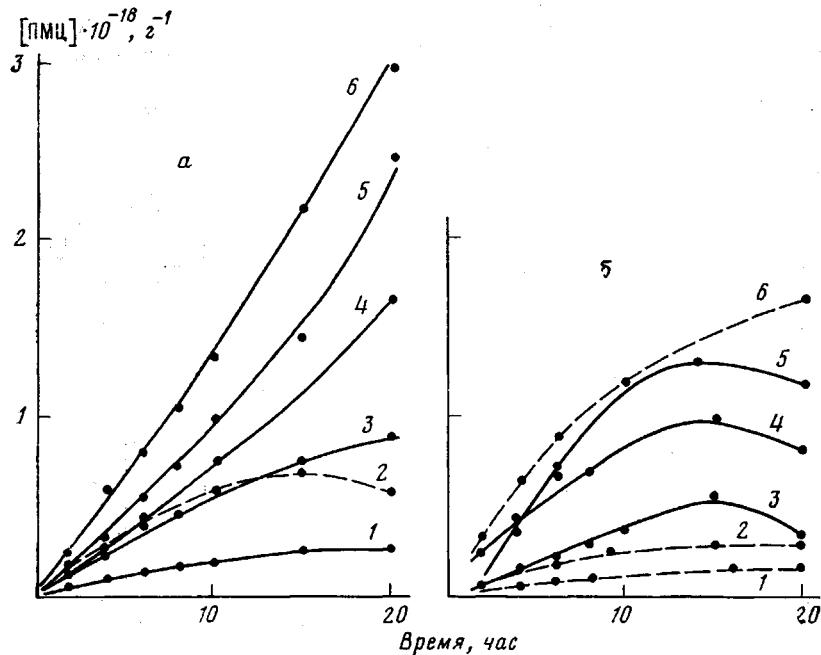


Рис. 1. Кинетические кривые накопления радикалов

а: термодеструкция при 320°: 1 — композиция III, 2 — V, 3 — I, 4 — VI, 5 — II, 6 — IV; б: термолиз композиций I (3—5) и V (1, 2, 6) при 250 (1, 3), 275 (2, 4) и 320° (5, 6)

полимера увеличивается. На рис. 1, а показаны кинетические кривые накопления радикалов, образующихся при термодеструкции эпоксиполимеров на основе композиций I—VI, выдержаных при 320°. Как видно из рисунка, для исследуемых композиций на начальном участке кинетических кривых наблюдаются различные скорости накопления радикалов. Такое различие в начальной скорости радикалообразования, по-видимому, связано с особенностями строения композиций. Из литературных данных [1—5] известно, что на начальном этапе термодеструкции эпоксиполимеров (1—2 час) наблюдается интенсивное газовыделение в виде низкомолекулярных фракций. Не исключено, что наблюдаемое на рис. 1, а различие в начальной скорости накопления устойчивых радикалов связано со строением добавок, входящих в эпоксидную смолу ЭД-20, а также с особенностями строения полимеров. По-видимому, в начальный момент термодеструкции эпоксиполимеров вместе с легколетучими низкомолекулярными соединениями выделяется и незаполимеризовавшийся мономер. На основании полученных данных следует, что более корректно было бы провести сравнение скорости накопления радикалов при длительных экспозициях в зависимости от температуры. Кинетические кривые накопления радикалов в зависимости от температуры для некоторых композиций показаны на рис. 1, б.

Кинетика накопления радикалов при термодеструкции исследуемых композиций характеризуется уменьшением скорости радикалообразования при увеличении экспозиции при температурах 250—320°. Величина

предельной концентрации радикалов, наблюдаемых методом ЭПР, находится в пределах  $10^{17}$ – $10^{20}$   $\text{с}^{-1}$  (таблица). Энергия активации, определенная из аррениусовской зависимости скорости реакции от температуры  $w=w_0 \exp(-E/RT)$ , для разных композиций существенно отличается. В случае термолиза эпоксидных композиций I, IV и V энергия активации отличается незначительно. Наибольшая энергия активации процесса накопления радикалов наблюдается при термолизе эпоксидных полимерных композиций II и VIII.

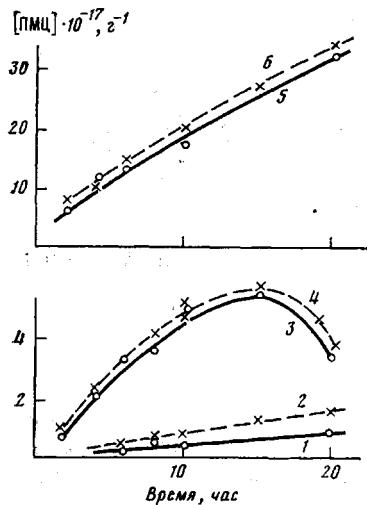


Рис. 2

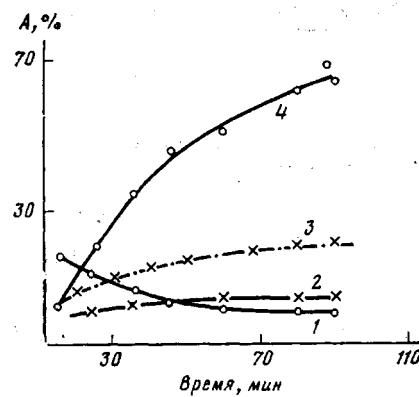


Рис. 3

Рис. 2. Кинетические кривые накопления радикалов в процессе термической деструкции композиции VIII на воздухе (1, 3, 5) и в аргоне (2, 4, 6). Температура деструкции, °С: 1, 2 – 250; 3, 4 – 275; 5, 6 – 320

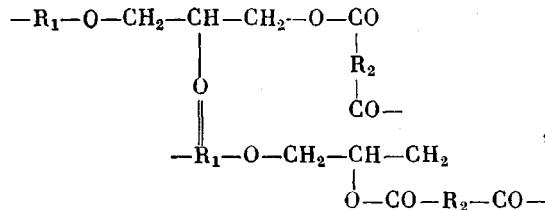
Рис. 3. Изменение содержания в единице объема газообразных продуктов термической деструкции композиции I при температурах 250° (1, 2, 3) и 275° (4); 1 – O<sub>2</sub>, 2 – CO, 3 – CO<sub>2</sub>, 4 – CO<sub>2</sub>

На рис. 2 показаны кривые накопления радикалов при термической деструкции композиции VIII на воздухе и в аргоне соответственно. Как видно из рисунка, предельные концентрации радикалов отличаются всего на один порядок. Отсутствие более заметного различия в кинетике накопления радикалов в воздушной и в аргоновой среде может быть обусловлено разными способами термической обработки, а также значительным выделением газов, вытесняющих кислород из объема, в котором исследуется термическая деструкция полимеров.

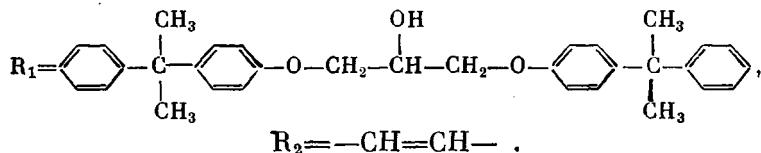
Кинетические кривые газовыделения показаны на рис. 3, из которого видно, что накопление газообразных продуктов до стационарной концентрации происходит за более короткий промежуток времени (1,5–2 час), чем накопление радикалов. Величины энергий активации, определенные по выделению продуктов CO<sub>2</sub> и CO, одинаковы и составляют  $25 \pm 2$  ккал/моль. Константы скорости накопления  $k$ , рассчитанные из зависимости  $c = c_\infty [1 - \exp(-kt)]$  (где  $c$  – концентрация CO<sub>2</sub>), находятся в пределах  $0,6 \cdot 10^{-3}$ – $12 \cdot 10^{-3}$   $\text{с}^{-1}$  для температур 250–290° соответственно. Термическая деструкция эпоксидных полимеров в присутствии повышенного содержания кислорода оказывает ускоряющее действие на радикалообразование и газовыделение. В этом случае, согласно лит. данным [10], ожидается образование перекисей и гидроперекисей. Анализ по содержанию этих соединений нами не проводился.

Таким образом, как видно из полученных результатов, механизм термической деструкции носит явно радикальный характер. На основании

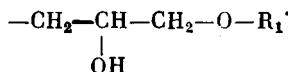
данных ЭПР и хроматографического анализа можно представить упрощенную схему распада эпоксиполимеров на примере композиции I



где

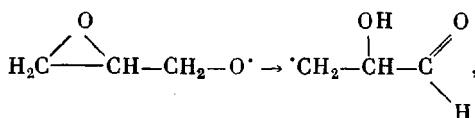


Наиболее вероятен, по нашему мнению, разрыв одной  $R_1$ -O-связи с образованием макрорадикалов



Более низкомолекулярные алcoxидрадикалы крайне реакционноспособны и по своей природе склонны к распаду [11], поэтому наблюдение их в данных условиях не представляется возможным. Концевые радикалы

$\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{O}^{\cdot}$ , согласно лит. данным [1-5], могут подвергаться реакции изомеризации



однако эта реакция маловероятна, так как в этом случае образующийся довольно устойчивый алкильный радикал может наблюдаться методом ЭПР. Тщательный поиск таких радикалов даже путем мгновенного замораживания летучих продуктов термодеструкции полимеров не дал желаемого результата. По-видимому, если эта реакция и имеет место, то ее вклад незначителен. Наиболее вероятен распад концевого радикала до CO и  $\text{CH}_3$ , о чем свидетельствуют данные хроматографического анализа газообразных продуктов. При более длительных экспозициях образцов эпоксиполимеров при температурах термолиза 250-320° происходит разрыв R-O-связей с образованием наблюдавшихся макрорадикалов.

Институт физико-органической химии  
и углеродной АН УССР

Поступила в редакцию  
19 X 1979

Украинский научно-исследовательский  
институт пластических масс

#### ЛИТЕРАТУРА

1. М. Б. Нейман, Л. И. Голубенкова, Б. М. Коварская, А. С. Стрижова, И. И. Левантовская, М. С. Акутин, В. Д. Моисеев, Высокомолек. соед., 1, 1531, 1959.
2. М. Б. Нейман, Б. М. Коварская, А. С. Стрижова, И. И. Левантовская, М. С. Акутин, Пласт. массы, 1960, № 7, 17.
3. М. Б. Нейман, Б. М. Коварская, А. С. Стрижова, И. И. Левантовская, М. С. Акутин, Докл. АН СССР, 135, 1147, 1960.
4. Г. А. Калинкевич, И. М. Лукашенко, Р. А. Хмельницкий, Е. С. Бродский, Н. М. Ковалева, В. П. Батизат, Пласт. массы, 1977, № 8, 16.

5. М. Б. Нейман, Б. М. Коварская, М. П. Язвикова, А. И. Сиднев, М. С. Акутин, Высокомолек. соед., 3, 602, 1961.
  6. H. C. Anderson, J. Appl. Polimer. Sci., 22, 484, 1962.
  7. D. P. Bishop, D. A. Smith, Industr. and Engng Chem., 58, 32, 1967.
  8. М. Б. Нейман, Б. М. Коварская, М. П. Язвикова, А. С. Сиднев, М. С. Акутин, Высокомолек. соед., 3, 602, 1961.
  9. В. Д. Моисеев, М. Б. Нейман, Б. М. Коварская, М. Б. Зенона, В. В. Гурьяненкова, Пласт. массы, 1962, № 6, 11.
  10. В. В. Дудоров, М. Б. Нейман, А. Ф. Луковников. Пласт. массы, 1961, № 12, 3.
  11. Р. В. Кучер, А. А. Турковский, Л. В. Лукьяненко, Н. В. Дзумедзе, Теорет. и эксперим. химия, 1976, № 1, 41.
- 

УДК 541.64:539.3

## ПОЛЗУЧЕСТЬ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА В ВОДНЫХ СРЕДАХ

*Порчидзе А. Д., Рудакова Т. Е., Моисеев Ю. В.,  
Казанцева В. В., Аскадский А. А.*

В предыдущих работах [1, 2] было показано, что ползучесть полиарилата в воде и в водных растворах солей увеличивается по сравнению с ползучестью на воздухе вследствие объемной сорбции воды полимером. Изученный нами полиарилат Ф-2 растворяется при 25° 2,8% воды, причем одна часть сорбированной воды находится в микропорах, другая «истинно» растворена в полимере [2].

Было высказано предположение, что ползучесть полимера увеличивается пропорционально концентрации «истинно» растворенной воды в полимере. Интересно было проверить, соблюдается ли полученный эффект на другом полимере, растворяющем меньшее количество воды.

Исследовали пленки ПЭТФ толщиной  $20 \pm 5 \text{ мкм}$ , 35%-ной степени кристалличности. Испытания на ползучесть проводили на приборе, обеспечивающем поддержание постоянного напряжения во время эксперимента. Образец в виде пленки шириной 2  $\text{мм}$  и рабочей длиной 22  $\text{мм}$  укрепляли в рамку с зажимами и термостабилизировали в стеклянной ячейке с точностью  $\pm 0,2^\circ$ . Деформацию образца регистрировали при помощи датчиков на потенциометре.

Поверхностную энергию на границе раздела полимер – среда ( $\gamma_{\text{п-ж}}$ ) определяли по формуле Юнга

$$\gamma_{\text{п-ж}} = \gamma_{\text{п-г}} - \gamma_{\text{ж-г}} \cdot \cos \phi, \quad (1)$$

где  $\gamma_{\text{п-г}}$  – поверхностная энергия на границе раздела ПЭТФ – воздух, равная 43  $\text{эр/см}^2$  [3],  $\gamma_{\text{ж-г}}$  – поверхностная энергия на границе раздела жидккая среда – воздух [4],  $\phi$  – экспериментально определяемый краевой угол смачивания.

На рисунке (а, б) представлены кривые ползучести ПЭТФ при постоянном напряжении на воздухе, в воде и в водных растворах  $\text{KNO}_2$ . Как и в случае полиарилата Ф-2 наблюдаются два эффекта: ниже некоторого критического напряжения ползучесть ПЭТФ пленок на воздухе и в водных растворах практически одинакова; выше критического напряжения ползучесть пленок ПЭТФ в водных средах выше, чем на воздухе, причем, тем выше, чем меньше концентрация соли в растворе.

Кривые ползучести ПЭТФ так же, как и полиарилата в водных средах выше критического напряжения удовлетворительно описываются экспоненциальной функцией с одним временем релаксации

$$\epsilon(t) = \epsilon_\infty \left[ 1 - \exp \left( -\frac{t}{\theta} \right) \right], \quad (2)$$

где  $\epsilon_\infty$  – равновесная деформация при  $t \rightarrow \infty$ ,  $\theta$  – время релаксации.

Значения  $\theta$  для интервала температур 25 – 60° и концентраций  $\text{KNO}_2$  10 – 60% практически не зависят от температуры и концентрации  $\text{KNO}_2$ .