

Изобутилен сушили литийбутилом с последующей переконденсацией. Метанол абсолютизировали метилалем магния, толуол сушили над металлическим натрием. Полимеризацию изобутилена проводили в среде жидкого этилена, объемное соотношение этилен : изобутилен = 3 : 1. За продолжительность процесса принимали время, необходимое для полного выкипания этилена. Полиизобутилен сушили в течение 30 мин при 105° и затем по весу определяли выход.

ИК-спектры регистрировали на спектрометре UR-10, кювета KCl толщиной 0,1 мм.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Аносов, Н. А. Коноваленко, А. И. Ладушкин, Г. А. Прохорова, Авт. свид. 478022, 1975; Бюлл. изобретений, 1975, № 27.
2. Т. И. Темникова, Курс теоретических основ органической химии, Госхимиздат, 1962, гл. 6.
3. L. Kuhn, J. Amer. Chem. Soc., 74, 2498, 1952.
4. А. Гордон, Р. Форд, Спутник химика, «Мир», 1976.

Московский институт тонкой химической технологии  
им. М. В. Ломоносова

Ефремовский завод  
синтетического каучука

Поступила в редакцию  
14.III.1980

УДК 541.64 : 542.954

### ОБ ОСОБЕННОСТИХ МОДИФИЦИРУЮЩЕГО ЭФФЕКТА РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ ЭПОКСИУРЕТАНОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ

Кадырмамтова Ф. М., Готлиб Е. М., Дивгун С. М.,  
Соколова Ю. А., Воскресенский В. А.

Одним из актуальных направлений современной полимерной химии является модификация сетчатых полимеров реакционноспособными олигомерами [1]. Наличие у модификатора активных группировок обуславливает ряд особенностей их влияния на характер формирования трехмерного полимера, что, в свою очередь, предопределяет комплекс деформационно-прочностных характеристик.

Цель настоящей работы — установление на примере модифицированного эпоксиполиуретаном эпоксидного полимера корреляционных зависимостей типа структура — свойство при варьировании таких важных физико-химических факторов, как соотношение компонентов в системе, природа концевых функциональных группировок модификатора (при условии постоянства химического строения основной цепи) и температурно-временные условия отверждения.

В качестве модификаторов промышленной эпоксидированной смолы ЭД-20 были выбраны эпоксиполиуретановый олигомер марки ЭПФТ с двумя различными типами функциональных групп (уретановые и эпоксидные), полученный на основе простого полиэфира — полифурита, 2,4-толуилендиизоцианата и глицидола ( $M=1500$ , содержание эпоксидных групп 5%), и полиуретановый олигомер аналогичного химического строения, в котором, однако, концевые реакционноспособные эпоксидные группы заменены на инертные метильные группировки. Отвердителем служил *m*-фенилендиамин, введенный в количестве 15 вес. ч.

Для установления корреляционных взаимосвязей в широком концентрационном интервале были изучены релаксационные, ИК-спектроскопические, теплофизические и физико-механические свойства разработанных композиций. Динамические механические испытания проводили методом вынужденных резонансных колебаний на приборе марки ДМП-1 на частотах 20—2000 Гц.

ИК-спектры получали на спектрометре ИКС-22 в области 700—5000 см<sup>-1</sup>. Физико-механические характеристики определяли гостированными методами.

На основании анализа лит. данных [2, 3] и предварительных термомеханических и калориметрических исследований были выбраны четыре ступенчатых температурно-временных режима отверждения: 1) 20° — 24 ч + 100° — 4 ч + 140° — 4 ч; 2) 20° —

24 ч + 100° – 4 ч + 140° – 10 ч; 3) 20° – 24 ч + 100° – 4 ч + 140° – 4 ч + 175° – 6 ч; 4) 80° – 7 ч + 150° – 6 ч. Эти режимы отличались как по времени, так и по температурам начальной и конечной стадии термообработки, что позволяло разносторонне изучить особенности проявления модифицирующего действия реакционноспособных олигомеров. В частности, «жесткий» третий режим был выбран с целью установления полноты завершения реакции отверждения (степени конверсии эпоксидных групп), поскольку ранее нами [4] методами ИК-спектроскопии и ДТА было показано, что эпокси полиуретан ЭПФТ способен «самоотверждаться» в интервале температур от 160 до 190° за счет раскрытия эпоксидного кольца и взаимодействия с N–H-связью уретановой группировки. Можно было ожидать, что при наличии непрореагировавших эпоксигрупп ЭПФТ этот процесс будет иметь место, что вызовет увеличение плотности сшивки, прочности и жесткости отверженного материала. Повышение температуры начальной стадии отверждения (четвертый режим) должно повлиять на кинетику формирования трехмерных полимеров, а следовательно, изменить структуру отверженных композиций [5].

Полученные результаты свидетельствуют о том, что варьирование времени отверждения (рис. 1) не изменяет общего характера проявления модифицирующего действия ЭПФТ, а определяет только величину эффекта. В то же время изменение температур начальной и конечной стадий отверждения существенным образом влияет на характер концентрационных зависимостей основных деформационно-прочностных свойств во всем изученном интервале соотношений компонентов.

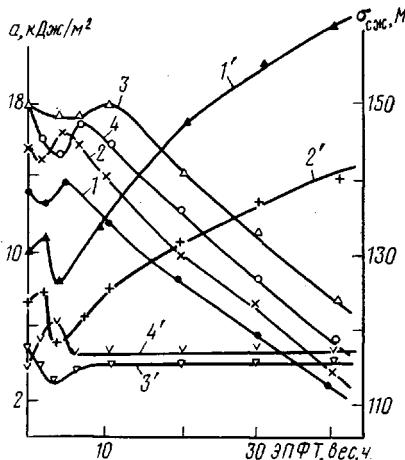


Рис. 1

Рис. 1. Концентрационные зависимости прочности на сжатие (1–4) и удельной ударной вязкости (1'–4') для композиций, содержащих ЭПФТ и термообработанных по первому (1, 1'), второму (2, 2'), третьему (3, 3') и четвертому режимам (4, 4')

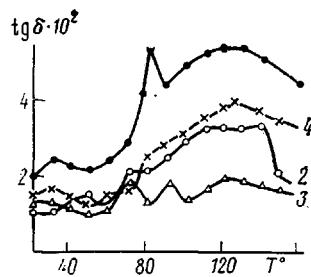


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость тангенса угла механических потерь от температуры для композиций, содержащих по 10 вес.ч. ЭПФТ (1–3) и полиуретанового олигомера (4). Термообработка по второму (1, 4), третьему (2) и четвертому режимам (3)

Анализ ИК-спектров композиций, термообработанных по второму и третьему режимам показал, что предполагаемая реакция «доотверждения» системы, т. е. роста степени конверсии эпоксидных групп при увеличении температуры конечной ступени термообработки, не наблюдается. Действительно, остаются постоянными интенсивности характеристических полос поглощения связей N–H и C=O уретановой группировки (1540 и 1720 см<sup>-1</sup> соответственно), а поглощение эпоксидных групп (920 см<sup>-1</sup>) отсутствует [6]. Резкие изменения в характере концентрационных зависимостей ударной прочности указанных систем в области больших доз модификатора, видимо, можно, на примере композиций одинаковых составов (содержание 10 вес. ч. ЭПФТ) объяснить существенным изменением уровня молекулярной подвижности и плотности упаковки при переходе

к более «жестким» условиям отверждения. Так, с ростом температуры уровень сегментальной подвижности (интенсивность мультиплетных релаксационных процессов) закономерно понижается (рис. 2).

Интересно отметить одинаковый характер концентрационных зависимостей равновесного модуля упругости и прочностных показателей эпоксиуретановых систем в области малых добавок ЭПФТ (рис. 3).

При использовании режима отверждения с большой начальной скоростью (четвертый режим) обеспечивается максимальный модифицирую-

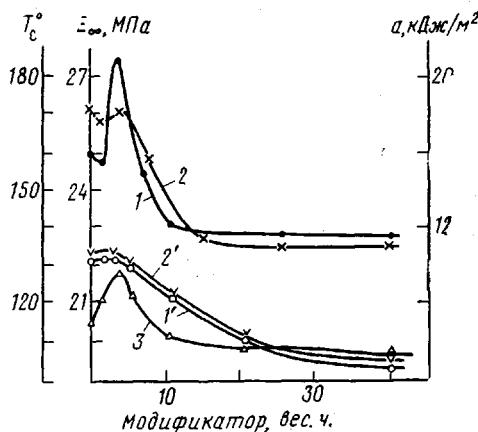


Рис. 3. Концентрационные зависимости равновесного модуля упругости (1, 2), температуры стеклования (1', 2') и удельной ударной вязкости (3) композиций с ЭПФТ (1, 1', 2, 2') и полиуретановым олигомером (3), термообработанных по второму (1, 1', 3) и третьему режимам (2, 2')

щий эффект в области малых добавок ЭПФТ (рис. 1). Данные динамических механических потерь указывают на образование в этом случае системы с наименьшей степенью спшивки.

Режим термообработки	1	2	3	4
Частота спшивки, $\nu \cdot 10^{-5}$ , моль/м <sup>3</sup>	3,3	4,8	2,3	1,0

Видимо, в связи с тем что в момент гелеобразования при больших скоростях отверждения фиксируется жесткая сетка с малой плотностью спшивки, дальнейшее протекание реакции затрудняется [7].

Температура стеклования эпоксиуретановых систем практически не зависит от температурно-временных условий отверждения (рис. 3). Это связано с тем, что она определяется химическим строением эпоксидных сеток [8].

На примере изучения прочностных характеристик в зависимости от строения модификаторов выявлены особенности модифицирующего действия добавок различного химического строения, отличающихся природой концевых группировок (например, ЭПФТ и полиуретановый олигомер). Отсутствие в случае полиуретанового олигомера реакционноспособных эпоксидных групп определяет как ограниченную технологическую совместимость компонентов, так и характер зависимостей деформационно-прочностные свойства — состав, что особенно ярко проявляется в области малых доз модификатора (рис. 3).

Таким образом, можно сделать заключение о существенной зависимости характера и величины модифицирующего действия от температурно-временных условий отверждения и о необходимости выдачи практических рекомендаций оптимальных составов с их учетом.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Сб. препринтов I Всесоюзной конференции по химии и физико-химии полимеризационноспособных олигомеров, Черноголовка, ОИХФ, 1977, стр. 8.
2. Х. Ли, К. Невилл, Справочное руководство по эпоксидным смолам, «Энергия», 1973, стр. 22.

3. В. И. Чапурин, С. Ш. Шапошник, Лакокрасочные материалы и их применение, 1973, № 3, 41.
4. Ф. М. Кадырмягова, С. М. Дивгун, Г. П. Боронина, В. А. Воскресенский, Сб. Полимерные строительные материалы, Казань, КХТИ, 1978, вып. 2, стр. 24.
5. Т. Э. Липатова, Сб. препринятов I Всесоюзной конференции по химии и физико-химии полимеризационноспособных олигомеров, Черноголовка, ОИХФ, 1977, стр. 242.
6. В. П. Бакаева, З. С. Егорова, В. Л. Карпов, Сб. Спектроскопия полимеров. «Наукова думка», 1968, стр. 143.
7. О. Е. Ольховик, Сб. Структура и механические свойства высокомолекулярных соединений, «Наукова думка», 1976, стр. 92.
8. Т. И. Пономарева, В. И. Иржак, Б. А. Розенберг, Высокомолек. соед., A20, 597, 1978.

Казанский инженерно-строительный  
институт

Поступила в редакцию  
17.III.1980

УДК 541.64 : 539.3

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАХВАТА НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В СТРУКТУРУ СТЕКЛООБРАЗНОГО ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА ПРИ ЕГО ДЕФОРМАЦИИ В АДСОРБЦИОННО-АКТИВНЫХ СРЕДАХ

*Волынский А. Л., Логинов В. С., Бакеев Н. Ф.*

Ранее сообщалось [1], что при холодной вытяжке полимеров в адсорбционно-активных средах происходит включение низкомолекулярного компонента в структуру полимера. Это явление обусловлено особенностями структурных перестроек деформируемого в адсорбционно-активных средах полимера. На первых этапах растяжения в полимере возникает пористая структура, имеющая относительно большие поры (100–200 Å), заполненные окружающей жидкой средой. При дальнейшем растяжении происходит коллапс возникшей структуры, при котором резко уменьшается эффективный диаметр пор [2]. Видимо, это явление и обуславливает захват низкомолекулярных веществ в структуру полимера.

В данной работе на примере стеклообразного ПЭТФ рассмотрены основные особенности обнаруженного ранее [1] явления захвата низкомолекулярных веществ в полимер.

В работе использовали промышленную аморфную неориентированную пленку ПЭТФ. Образцы ПЭТФ в виде двусторонних лопаток с размерами рабочей части 5×15 мм растягивали в жидких средах по методике, описанной в работе [3]. С целью измерения количества жидкости, заполняющей поры деформируемого полимера, образец после растяжения в соответствующей адсорбционно-активной среде тщательно протирали марлей, чтобы удалить слой жидкости, не включенной в поры, затем быстро переносили в сосуд с притертой пробкой и взвешивали. Таким образом находили весовую долю жидкости, включенной в поры полимера. В работе использовали реактивы марки х.ч. или ч.д.а. без дополнительной очистки. Все эксперименты проводили при комнатной температуре.

На рис. 1 представлена зависимость количества нормальных алифатических спиртов, в которых проводили деформацию ПЭТФ, включенных в пористую структуру полимера от степени его деформации в адсорбционно-активной среде. Необходимо иметь в виду, что количество жидкой среды, захваченной полимером при его деформации, характеризует суммарный объем пор возникающей высокодисперсной структуры. Хорошо видно, что во всех случаях количество захваченной адсорбционно-активной среды сначала растет, а затем, пройдя через максимум, уменьшается. Из полученных данных следует, что при растяжении полимера в адсорбционно-активной среде в нем непрерывно происходят структурные изменения. На начальных этапах растяжения количество включенной в структуру