

прогревании, приводит к снижению напряженности структуры, возникшей на стадии получения волокна, т. е. к совершенствованию упаковки цепей.

При изучении влияния длительности прогревания на прочностные показатели полимера встает вопрос о том, насколько существенна разница между испытанием в режимах «длительное прогревание – охлаждение до 20° – испытание» (термостабильность [1]) и «прогревание – испытание при той же температуре» (теплостойкость [1]).

Возможно, что при достаточно больших временах (порядка 2000 с) этот вопрос носит чисто методический характер. Что может служить критерием в данном случае? Анализ приведенных данных показывает, что критерием такого различия может служить неизменность параметра  $U_0$ . При этом необратимость потери прочности может быть связана не только с изменением  $U_0$ , но также и с изменением  $\gamma$ . Поэтому явление обратимости не может служить критерием разделения этих двух процессов, так же как и характеристика потери веса [12].

В заключение необходимо отметить, что в данной работе не ставили целью провести количественный анализ описываемых процессов, а приводимые эмпирические зависимости призваны обратить внимание исследователей на три основных момента: 1) явно активационный характер распада межцепных связей (что в определенной степени соответствует существующим представлениям); 2) принципиальные (но не методические) различия метода оценки теплостойкости от методов оценки процессов старения (в частности, термического); 3) смену механизмов разрушения, которые могут быть определены по наличию характерных изломов на зависимости  $\sigma(T)$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Термо-, жаростойкие и негорючие волокна, под ред. Конкина А. А., «Химия», 1978, стр. 421.
2. Коршак В. В., В кн. Термостойкие полимеры, «Наука», 1969.
3. Белицын М. Н., В кн. Синтетические нити, «Легкая индустрия», 1970, стр. 192.
4. Петров В. А., Савицкий А. В., Докл. АН СССР, 224, 806, 1975.
5. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е., В кн. Кинетическая природа прочности твердых тел, «Наука», 1974, стр. 560.
6. Шамраевская Т. В., Щукин В. М., Гуль В. Е., Механика полимеров, 1976, № 4, 591.
7. Журков С. Н., Абасов С. А., Высокомолек. соед., 3, 441, 1961.
8. Информация, ВНИИВ, Химич. волокна, № 1, 1971, стр. 76.
9. Савицкий А. В., Мальчевский В. А., Санфирова Т. П., Зосин Л. П., Высокомолек. соед., A16, 2130, 1977.
10. Мазов А. Ю., Химич. волокна, 1979, № 3, 40.
11. Уэндландт У., В кн. Термические методы анализа, «Мир», 1978, стр. 526.
12. Савицкий А. В., Демичева В. П., Высокомолек. соед., A19, 225, 1977.

Научно-производственное  
объединение «Химволокно»

Поступила в редакцию  
27.III.1980

УДК 541(64+24):547.553.1

#### ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ОЛИГОМЕРНЫХ ДИГЛИЦИДИЛОВЫХ ЭФИРОВ ДИФЕНИЛОПРОПАНА НА СКОРОСТЬ ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С *ж*-ФЕНИЛЕНДИАМИНОМ

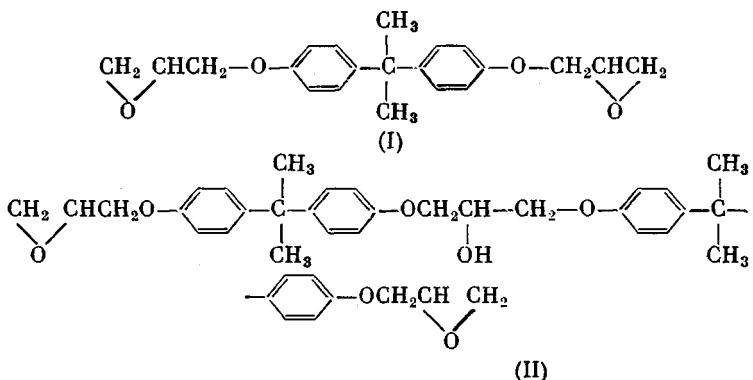
*Бляхман Е. М., Шевченко З. А., Алексеева Э. М.*

Кинетические особенности поликонденсационного процесса формирования густосетчатых полимеров в настоящее время широко исследуются. В работе [1] показано, что этот процесс протекает негомогенно, причем негомогенность проявляется уже на ранних стадиях. Указанный эффект объясняется с учетом особенностей физического состояния системы, т. е.

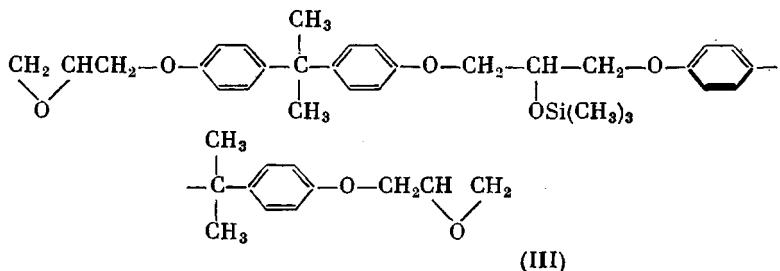
образованием областей с различной плотностью упаковки, в которых различна скорость протекания химических реакций.

Изучение процессов превращения олигомеров по известным причинам проводится, в основном, физическими методами, что позволяет оценить общие закономерности процесса, но не дает возможности выявить связь строения и реакционной способности индивидуальных олигомерных соединений.

Нами было ранее [2, 3] исследовано взаимодействие I и II соединений олигомер-гомологического ряда диглицидиловых эфиров дифенилолпропана с *m*-фенилендиамином (МФДА). Установлено, что II реагирует с МФДА значительно быстрее, чем I, как при взаимодействии I и II с МФДА в отдельности, так и в случае конкурирующих реакций эквимольной смеси I и II с МФДА. Это обстоятельство и особенности механизма взаимодействия I с МФДА были объяснены с позиций представлений об образовании устойчивых ассоциатов гидроксиль содержащих олигомеров, в результате которого формируются плотно упакованные структурные образования и облегчается раскрытие эпоксидных циклов, активированных водородной связью



Представляло интерес выяснить, в какой мере формирование ассоциатов и скорость раскрытия эпоксигруппы определяется наличием гидроксильной группы и в какой — ММ олигомера. Для решения этой задачи в качестве объекта исследования было взято соединение III, полученное в результате взаимодействия соединения II с trimетилхлорсиланом



Соединение III имеет близкую к соединению II величину ММ (696 и 625 соответственно), отличаясь от него отсутствием активного атома водорода. Нами изучено взаимодействие соединения III с МФДА, а также конкурирующая реакция эквимольной смеси соединений I и III с МФДА в расплаве при 70° в условиях, аналогичных описанным в работе [2]. На рис. 1 представлены сравнительные данные о скорости превращения соединений I, II, III при их взаимодействии с МФДА (каждого в отдельности). Очевидно, в результате блокирования гидроксильной группы реакционная способность соединения III по сравнению с соединением II резко снижается и приближается к таковой мономерного диглицидилового эфира

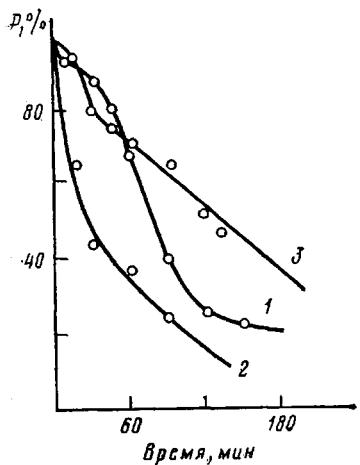


Рис. 1

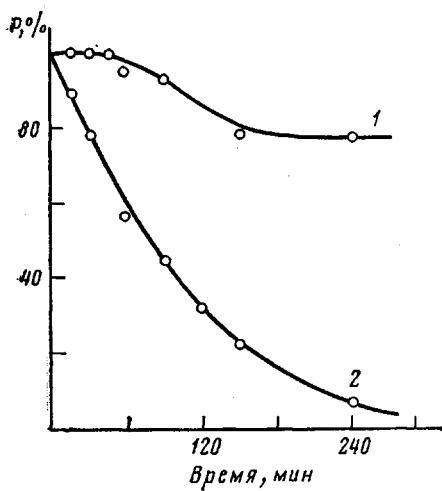


Рис. 2

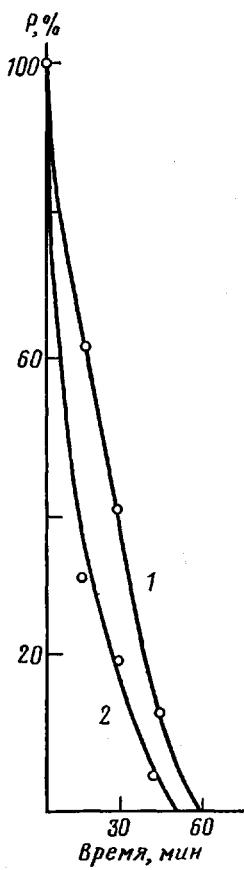


Рис. 3

Рис. 1. Скорость превращения соединений I (1), II (2) и III (3) при взаимодействии с МФДА при 70° (здесь и на рис. 2, 3 Р — проценты непрореагировавших исходных веществ)

Рис. 2. Скорость превращения соединений III (1) и I (2) при взаимодействии эквимольной смеси соединений I и III с МФДА при 70°

Рис. 3. Скорость превращения соединений II (1) и I (2) при взаимодействии эквимольной смеси соединений I и II с МФДА при 70°

соединения I. Для соединения III, так же как и для соединения I, процесс имеет автокаталитический характер (в отличие от соединения II).

Все перечисленные факты соответствуют изложенным в работах [1, 2] представлениям о механизме взаимодействия диглицидиловых эфиров с диаминами. Неожиданным, однако, оказалось то, что в условиях конкурирующей реакции (рис. 2) реакционная способность соединения III гораздо ниже, чем у соединения I: конверсия соединения I за первый час составляет 43%, а III — только 3%; через 4 часа в реакционной смеси остается 6,5% соединения I и 78% соединения III. При этом следует отметить, что соединение II гораздо активнее соединения I (рис. 3).

Сравнительно малая реакционная способность соединения III объясняется, по-видимому, затруднениями плотной упаковки молекул вследствие наличия объемистой группировки  $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$  в боковой цепи, а также меньшей молекулярной подвижностью по сравнению с соединением I.

Таким образом, наличие гидроксильных групп определяет большую активность высших членов ряда олигомерных диглицидиловых эфиров дифенилолпропана. При отсутствии ОН-групп реакционная способность понижается с увеличением ММ.

В целом полученные результаты подтверждают высказанные ранее [1, 2, 4] предположения о важной роли образования плотно упакованных ассоциатов в процессе формирования полимерных сеток из олигомеров.

Условия выделения и очистки соединений I, II, МФДА описаны в работе [2]. Для получения соединения III к раствору 50 г эпоксиднодифенилолпропановой смолы ЭД-16 в смеси 40 г абсолютного толуола и 9 г триэтиламина прибавляли за 1,5 час при 0° 5 г триметилхлорсилана. Реакционную смесь пропускали через колонку с целиком 545 (80 меш) и продукты реакции вымывали бензолом. Растворитель удаляли на роторном испарителе, остаток растворяли в хлороформе. Из полученного раствора методом препаративной тонкослойной хроматографии на силикагеле ЛСЛ-254 выделяли соединение III (подвижная система смесь хлороформ:диэтиловый эфир-10 : 1, 2 прогона). Соединение III охарактеризовано по молекулярной массе (метод ИГЭК, прибор «Perkin-Elmer») и содержанию эпоксидных групп. Вычислено для  $C_{12}H_{52}O_7$ ,  $M=696$ , содержание эпоксидных групп 12,35%; найдено 702 и 12,55% соответственно. В ИК-спектрах соединения III (прибор UR-10, толуольный раствор) полоса поглощения ОН-групп отсутствует. УФ-спектры сняты на приборе СФ-4 в хлороформе, мольная экстинкция в максимуме поглощения  $\epsilon_{276}=6766$ .

Навески реагентов ( $10^{-4}$  моля и  $0,5 \cdot 10^{-4}$  моля МФДА) помещали в ампулу под сухим аргоном, запаивали и устанавливали в термостат на заданное время. Реакцию прерывали охлаждением ледяной водой. Содержимое ампулы растворяли в ацетоне и переносили в пикнометр хлороформом. Полученный раствор количественно наносили на пластинку с тонким слоем силикагеля; подвижная фаза хлороформ – диэтиловый эфир 10 : 1. После проявления в УФ-свете количество элюированного соединения III определяли спектрофотометрически (элюцию проводили смесью хлороформ – метанол 100 : 1).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Богданова Л. М., Джавадаян Э. А., Иржак В. И., Редькина Н. К., Розенберг Б. А., Высокомолек. соед., B21, 683, 1979.
2. Бляхман Е. М., Никитина А. А., Зеленина Н. Л., Шевченко З. А., Высокомолек. соед., A16, 1031, 1974.
3. Бляхман Е. М., Шевченко З. А., Алексеева Э. М., Высокомолек. соед., A18, 2208, 1976.
4. Липатова Т. Э., Мойся Е. Г., Зубков С. А., Семенович Г. М., Высокомолек. соед., A14, 287, 1972.

Ленинградский государственный  
университет им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию  
27.III.1980

УДК 541.64:532.72

#### ДИФФУЗИЯ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ В СМЕСЯХ ПОЛИЭТИЛЕНА С КРИСТАЛЛИЧЕСКИМИ И АМОРФНЫМИ ПОЛИМЕРАМИ

Чалых А. Е., Кривошей В. Н., Пучков Н. И.,  
Пованович К. С.

Согласно работам [1, 2], диффузия низкомолекулярных веществ в многокомпонентных полимерных системах, в частности в смесях полимеров, в сравнении с однородными средами усложнена явлениями, связанными с участием частиц дисперской фазы в процессах сорбции, наличием межфазных границ, возможными структурными изменениями компонентов. В настоящей работе предпринята попытка на примере смесей ПЭ с аморфными, кристаллическими полимерами и добавками с различной температурой плавления исследовать влияние на кинетику сорбции и на коэффициенты диффузии низкомолекулярных веществ фазового состава систем, доступности частиц дисперской фазы, селективности диффузантов.