

Нами также установлено, что в отсутствие эмульгатора в указанной системе реакция сополимеризации практически не идет, но с увеличением концентрации эмульгатора (в пределах ниже ККМ) скорость сополимеризации возрастает. Эмульгатор стабилизирует растущие полимерные частицы, предотвращая их слипание, а в данном конкретном случае создает в реакционной смеси высокоразвитую поверхность контакта между указанными частицами и смесью мономеров, что обеспечивает, несмотря на кратковременность контакта, протекание сополимеризации с достаточно высокой скоростью.

Таким образом, представленные данные по составу и «блочности» сополимера ТФЭ и этилена, а также зависимость скорости сополимеризации от концентрации эмульгатора убеждает в том, что в реакции роста основным источником является смесь мономеров, адсорбированных на растущих полимерных частицах в соотношении, близком составу газовой фазы.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ragazzini M., Modena M., Carcano D.* Copolimeri tetrafluoretilene — etilene. Sintezi e caratterizzazione.— *Chimica e Industria*, 1973, v. 55, № 3, p. 265.
2. *Кабанкин А. С., Балабанова С. А., Маркевич А. М.* Радикальная сополимеризация тетрафторэтилена с этиленом и гексафторпропиленом.— Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 2, с. 267.
3. Пат. 1988/65 (Япония). Способ получения полимеров / *Сумаго М.*— Опубл. в РЖХим, 1968, № 4С 186.
4. Пат. 1312036 (Великобритания). Фторсодержащие полимеры / *Стевенс Г.*— Опубл. в РЖХим, 1973, № 20С 287.
5. *Клещева М. С., Шадрина Н. Е., Коржова И. Т., Шувалова Н. Б.* Некоторые особенности газохроматографического анализа фторорганических соединений.— Ж. анализ. химии, 1980, т. 35, № 1, с. 128.
6. *Малкевич С. Г., Таругина Л. И., Черешкевич Л. В.* Влияние чередования мономерных звеньев сополимера тетрафторэтилена на его термостабильность.— Ж. прикл. спектроскопии, 1968, № 9, с. 404.
7. *Lin J. I.* The Hydrophile — Liophile Balance (HLB) of Fluorocarbon Surfactants and Its Relations to the Critical Micelle Concentrations (CMC).— *J. Phys. Chem.*, 1972, v. 76, № 14, p. 2019.
8. *Паншин Ю. А., Малкевич С. Г., Дунаевская Д. С.* Фторопласти.— Л.: Химия, 1978, с. 116.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
5.VI.1980

УДК 541.64:547(565+39)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ СОПОЛИМЕРОВ ДИВИНИЛОВОГО ЭФИРА ГИДРОХИНОНА И АКРИЛОНИТРИЛА

*Вокшина О. Г., Царик Л. Я., Жданова К. П.,
Калабина А. В.*

Метод получения сополимеров дивинилового эфира гидрохинона (ДВЭГ) и акрилонитрила (АН) сусpenзионной сополимеризацией мономеров в присутствии изоамилового спирта был описан ранее [1]. Было показано также, что эти сополимеры могут быть использованы в качестве насадок для жидкостной хроматографии олигомеров и полимеров [2]. В настоящей работе представлены результаты исследования пористой структуры сополимеров ДВЭГ и АН, полученных в присутствии изоамилового спирта.

Количественные параметры пористой структуры (удельную поверхность $S_{уд}$, общий объем пор W_o , эффективный радиус пор $r_{\text{эфф}}$), дифференциальные кривые распределения объемов пор по радиусам пор определяли методом тепловой десорбции аргона [3] и методом ртутной порометрии [4]. Перед определением пористости сополимеров проводили их тренировку в токе гелия при температуре 373–423 К. Об устойчивости сополимеров ДВЭГ и АН к нагреванию судили по результатам ДТА, выполненного на дериватографе системы «Паулик – Паулик – Эрдэй»: разложение сополимеров начинается при 573 К.

Известно [5], что низкотемпературную сорбцию паров азота и аргона можно применять только по отношению к жесткоцепным полимерам, которые обладают термическим коэффициентом объемного расширения порядка 10^{-5} – 10^{-6} К $^{-1}$. Коэффициент термического объемного расширения ПАН равен $3 \cdot 10^{-4}$ К $^{-1}$, а ПС ($5,1$ – 6) $\cdot 10^{-4}$ К $^{-1}$ [6]. Однако Тагер и Цили-

Характеристика пористой структуры сополимеров ДВЭГ и АН

Содержание ДВЭГ в мономерной смеси, мол. %	Изоамиловый спирт в исходной смеси, вес.% от суммы мономеров	$S_{уд}^*$, м 2 /г	W_o , см 3 /г	$r_{\text{эфф}} \cdot 10^9$, м	$S_{уд}^{**}$, м 2 /г
5	—	0,7	—	—	—
	10	12,0	—	—	—
	20	3,1	—	—	—
	30	9,1	—	—	—
	60	1,7	—	—	—
	100	31,0	—	—	—
10	—	0,0	—	—	—
	10	4,9	—	—	—
	20	21,0	0,36	25	21
	30	18,5	0,54	29	27
	60	25,0	—	—	—
	100	7,5	—	—	—
15	—	0,0	—	—	—
	10	—	0,25	3	—
	20	60,0	0,34	8	61
	30	61,0	0,53	11,5	72
	60	47,0	1,27	44	44
	100	3,5	—	—	—
20	—	0,0	—	—	—
	10	0,5	—	—	—
	20	0,4	—	—	—
	30	47,0	0,48	6,9	49
	30	47,0	0,48	14,5	103
	60	14,0	—	—	—
50	100	6,1	—	—	—
	60	7,9	0,84	182	7
	100	1,8	—	—	—

* Метод тепловой десорбции аргона.

** Метод ртутной порометрии.

поткина [7] предполагают, что сетчатые полимеры гораздо более устойчивы к изменению температуры, чем линейные. С другой стороны, специальные исследования показали [8], что результаты, полученные методом ртутной порометрии, являются завышенными в связи с проявлением обратимых вынужденно-эластических деформаций; необратимые же изменения невелики и главным образом происходят за счет изменения крупных пор в структуре сополимеров. Многие исследователи сочли возможным использовать низкотемпературную сорбцию азота и ртутную порометрию для определения пористости сополимеров стирола с дивинилбензолом [7, 9] и акрилонитрила с дивинилбензолом [10].

Используя эти методы в наших исследованиях, мы нашли, что величины удельных поверхностей, полученные методом тепловой десорбции

аргона, согласуются с величинами удельных поверхностей, полученными методом ртутной порометрии (таблица). В последнем случае удельную поверхность вычислили по формуле $S_{уд} = 3W_0/2r_{эф}$, предположив, что все поры структуры сополимеров ДВЭГ и АН имеют конусообразную форму. Совпадение дифференциальных кривых распределения объемов пор по радиусам, полученных двумя параллельными ртутнопорометрическими опытами для одного и того же сополимера ДВЭГ и АН, свидетельствуют о воспроизводимости ртутнопорометрических измерений (рис. 1). Таким образом, мы считаем, что методы тепловой десорбции аргона и ртутной

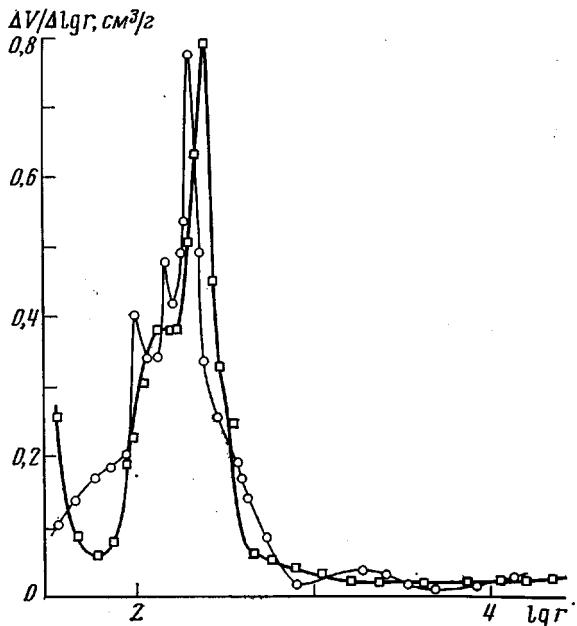


Рис. 1. Ртутнопорометрические дифференциальные кривые распределения объемов пор по радиусам сополимеров ДВЭГ и АН по данным двух параллельных опытов (10 мол.% ДВЭГ и 20 вес.% изоамилового спирта в исходной смеси)

порометрии можно использовать для исследования пористой структуры сополимеров ДВЭГ и АН.

На формирование пористой структуры оказывают влияние как количество изоамилового спирта, так и количество дивинилового эфира гидрохинона. При малом (10 вес.%) и большом (100 вес.%) содержании изоамилового спирта в исходной смеси величина удельной поверхности образующихся сополимеров уменьшалась с увеличением сивающего агента в исходной смеси (таблица). Для формирования развитой пористой структуры 10 вес.% порообразователя в исходной смеси недостаточно: структура сополимеров в данном случае в основном определяется количеством дивинилового эфира гидрохинона. При большом содержании изоамилового спирта увеличение количества сивающего агента приводит к образованию макропористой структуры сополимеров, вследствие чего величина удельной поверхности уменьшается, так как большие значения удельной поверхности наблюдали у образцов с наибольшей долей мелких пор (рис. 2, кривая 3).

Наибольшую удельную поверхность 40–60 м²/г имели сополимеры, полученные при содержании в исходной смеси 15 мол.% ДВЭГ и 20–60 вес.% изоамилового спирта (таблица), тогда как в случае пористых сополимеров дивинилбензола и стирола [7] с увеличением количества сивающего агента в исходной смеси удельная поверхность возрастает и может достигать 100–200 м²/г. Такой результат для системы ДВЭГ–АН объясняют специфическими свойствами дивинилового эфира гидрохинона,

который в отличие от дивинилбензола не гомополимеризуется по радикальному механизму и может проявлять ингибирующие свойства. Ингибирующая способность начинает конкурировать со сшивющей способностью эфира при увеличении его содержания в исходной смеси: в результате получается слабосшитая дефектная сетка.

Для получения полной картины пористости сополимеров данные по удельной поверхности сопоставляли с данными по суммарному объему пор (таблица). С увеличением содержания порообразователя при одном

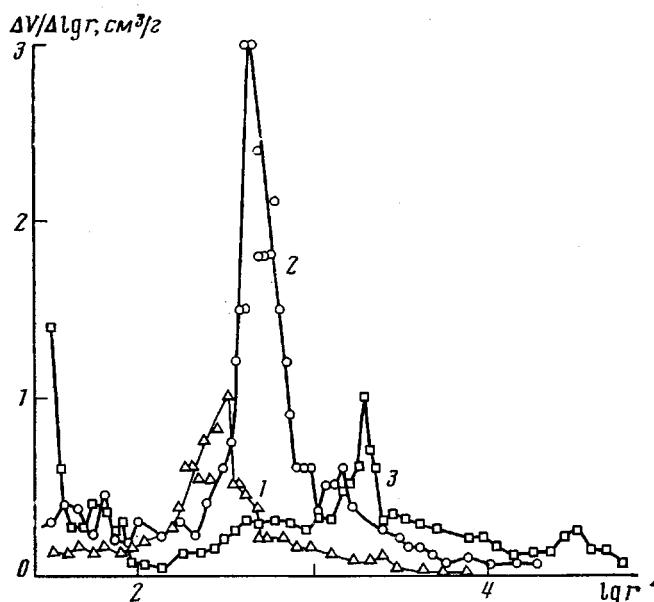


Рис. 2. Дифференциальные кривые распределения объемов пор по радиусам сополимеров ДВЭГ и АН, мол.%: 10 (1), 15 (2), 50 (3); изоамиловый спирт, вес.%: 30 (1), 60 (2, 3)

и том же количестве сшивющего агента в исходной смеси общий объем пор увеличивается и при 60 вес.% изоамилового спирта достигает значения $1,27 \text{ см}^3/\text{г}$. Величины общих объемов пор сополимеров ДВЭГ и АН, полученных из исходных смесей с одинаковым количеством изоамилового спирта, но различным содержанием ДВЭГ, близки. Следовательно, решающее влияние на величину общего объема пор сополимеров ДВЭГ и АН оказывает количество порообразователя, а не количество сшивющего агента в исходной смеси.

Отсутствие корреляции между величинами удельной поверхности и общего объема пор (таблица) объясняют различным распределением объемов пор по их радиусам у сополимеров ДВЭГ и АН, полученных в разных условиях (рис. 1, 2). Дифференциальные кривые распределения объема пор по радиусам (рис. 1, 2) свидетельствуют о довольно однородной пористой структуре сополимеров ДВЭГ и АН, полученных в присутствии изоамилового спирта. Эти сополимеры можно отнести к классу переходнопористых сорбентов (радиус пор $15 \cdot 10^{-10} - 2 \cdot 10^{-7} \text{ м}$).

Таким образом, в присутствии изоамилового спирта образуются гидродинамически и механически прочные сополимеры ДВЭГ и АН с переходнопористой структурой. Оптимальными условиями получения пористых сополимеров ДВЭГ и АН с наилучшей структурой и высоким выходом является содержание в исходной смеси 20–60 вес.% порообразователя и 10–15 мол.% ДВЭГ.

Авторы благодарят Фороща Г. И. и Гладковскую М. Ф. за помощь в ртутнопорометрических исследованиях сополимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Царик Л. Я., Калабина А. В., Вокина О. Г. Суспензионная сополимеризация дивинилового эфира гидрохинона и акрилонитрила.— Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 10, с. 2395.
2. Вокина О. Г., Царик Л. Я., Калабина А. В., Кузнецов А. И. Синтез пористых сетчатых сополимеров простых дивиниловых эфиров гидрохинона и диэтиленгликоля и их использование в качестве сорбентов в жидкостной хроматографии.— В кн.: Молекулярная жидкостная хроматография: Тез. докл. I Всесоюзного симпоз. по молек. жидкостной хроматографии. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1979, с. 16.
3. Буянова Н. Е., Карнаухов А. П. Определение удельной поверхности твердых тел хроматографическим методом тепловой десорбции аргона. Новосибирск: Наука, 1965, 60 с.
4. Плаченов Т. Г. Ртутнопорометрическая установка П-ЗМ. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1968, 24 с.
5. Тагер А. А., Цилипогкина М. В. Пористая структура полимеров и механизм сорбции.— Успехи химии, 1978, т. 47, вып. 1, с. 152.
6. Справочник по химии полимеров / Липатов Ю. С., Нестеров А. Е., Гриценко Т. М., Веселовский Р. А. Киев: Наукова думка, 1971, 536 с.
7. Цилипогкина М. В., Тагер А. А., Маковская Э. Б., Пашков А. А., Люстгартен Е. И., Палехова Т. В., Рябкова Л. И. Влияние количества «сшивавшего» агента на пористость сополимеров стирола с дивинилбензолом.— Пласт. массы, 1967, № 5, с. 15.
8. Нечаева О. В., Цилипогкина М. В., Тагер А. А., Нетименко Т. П. Применение метода ртутной порометрии для исследования пористой структуры.— Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 10, с. 2347.
9. Kun K. A., Kunin R. The Pore Structure of Macroporous Ion Exchange Resins.— J. Polymer Sci. C, 1967, № 16, p. 1457.
10. Светлов А. К., Никитина Т. М., Пушкирева И. А., Тавобилов М. Ф., Захарова Л. И. Влияние природы порообразователя на структуру сшитых пористых сополимеров.— Ж. прикл. химии, 1975, № 9, с. 2037.

Иркутский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
27.VI.1980

УДК 541.64:539.3

ВЛИЯНИЕ ПЛОТНОСТИ СШИВКИ НА ХАРАКТЕР НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ РЕЛАКСАЦИИ В ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРАХ

Штейнберг В. Г., Смирнов Ю. Н., Иржак В. И.,
Розенберг Б. А.

Если влияние плотности сшивания на высокотемпературную релаксацию в эпоксидных полимерах подчиняется простым закономерностям (модуль высокоэластичности растет с увеличением концентрации и функциональности узлов сетки, α -переход сдвигается в высокотемпературную область, а интенсивность перехода падает), то низкотемпературная релаксация связана с концентрацией узлов сетки далеко неоднозначно [1]. Это обусловлено главным образом тем, что в стеклообразном состоянии топологическая структура полимера проявляет себя не непосредственно, а через параметры надмолекулярной организации, в основном через величину и характер распределения свободного объема [2]. В связи с этим способ варьирования плотности сшивания в сетчатом полимере оказывается далеко не безразличным.

В настоящей работе густоту сетки регулировали введением монофункционального эпоксидного компонента при эквифункциональном соотношении эпоксидных и аминных групп, иными словами не изменением длины петли, как в работе [3], а «разрезанием» цепей, т. е. изменением их числа. При увеличении содержания монофункционального компонента в системе увеличивалось количество концевых цепей, а эффективная функциональность узлов сетки уменьшалась.