

Численное сравнение точности оценок, доставляемых различными методами линеаризации и нелинейным методом наименьших квадратов, выполнено в работе [10].

Таким образом, применение метода наименьших квадратов для линеаризованных моделей уравнения состава сополимера дает, как правило, приближенные оценки r_1 и r_2 , не совпадающие с результатами использования метода наименьших квадратов для уравнения (1) в пределах погрешности эксперимента. Для корректного определения оценок r_1 и r_2 методом наименьших квадратов необходимо исследовать распределение случайной ошибки как для прямой модели (1), так и для линеаризованных моделей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Joshi R. M. J. Macromolec. Sci. A, 1973, v. 7, № 6, p. 1231.
2. Mayo F. R., Lewis F. M. J. Amer. Chem. Soc., 1944, v. 66, № 9, p. 1594.
3. Румянцевский Л. З. Математическая обработка результатов эксперимента. М.: Наука, 1971. 192 с.
4. Химмельблau D. Анализ процессов статистическими методами. М.: Мир, 1973. 948 с.
5. Behnken D. W. J. Polymer Sci. A, 1964, v. 2, № 2, p. 645.
6. Fineman M., Ross S. D. J. Polymer Sci., 1950, v. 5, № 2, с. 259.
7. Езрилев А. И., Брохина Э. Л., Роскин Е. С. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 8, с. 1670.
8. Kellen T., Tüdös F. J. Macromolec. Sci. A, 1975, v. 9, № 1, p. 1.
9. Зайдель А. Н. Элементарные оценки ошибок измерений. Л.: Наука, 96 с.
10. McFarlane R. C., Reilly P. M., O'Driscoll K. F. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1980, v. 18, № 1, p. 251.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
17.VI.1981

УДК 541.64:547.42

О МОДИФИКАЦИИ ЭПОКСИПОЛИМЕРОВ ПОЛИГИДРОКСИЭФИРОМ

*Фирсов В. А., Парамонов Ю. М., Артемов В. Н.,
Липская В. А.*

В литературе описано существенное влияние малых добавок эластомеров [1] и полимеров [2] на свойства сетчатых эпоксиполимеров, свидетельствующее о возможности успешной структурной модификации реактопластов с помощью каучуков и линейных полимеров.

Нами в качестве модификатора эпоксиполимеров использован полигидроксиэфир дифенилпропана и эпихлоргидрина (ПГЭ) с $M_n=20\,000$. ПГЭ растворяли в эпоксидных смолах при 160–180°, смесь охлаждали до 50–80°, после чего добавляли стехиометрическое количество отвердителя. Отвердители – 3,3'-дихлор-4,4'-диамино-дифенилметан (ДХ), 4,4'-диаминодифенилсульфон, смесь ДХ и 3,3'-дихлор-4,4'-диамино-трифенилметана (диамин-304), изометилтетрагидрофталевый ангидрид – представляли собой продукты с содержанием основного вещества не менее 95%. Содержание эпоксидных групп в эпоксидацновых смолах марок ЭД-24 – 23,4%, ЭД-20 – 21,1%, в эпоксипарааминофенольной смоле УП-160 – 37,1%. Полимеры на основе указанных смол и отвердителей с добавками определенных количеств ПГЭ получали по ступенчатому режиму в интервале температур 100–160°.

Для вышеперечисленных систем выявлены общие закономерности зависимости основных свойств отвержденных эпоксиполимеров от количества введенного ПГЭ. На рис. 1 на примере эпоксиполимеров, полученных на основе УП-610 и диамина-304, показаны типичные зависимости прочностных характеристик полимеров от количества введенного модификатора. Как видно из рисунка, при небольших добавках ПГЭ (0,5–1,5 вес.ч.) наблюдается заметное повышение прочности, модуля упругости при растяжении и относительного удлинения при разрыве, что, согласно работе [3], можно интерпретировать как эффект легирования. Дальнейшее увеличение количества ПГЭ (1,5–3,0 вес. ч.) приводит к понижению указанных показателей, причем в ряде систем, как и в приводимой на рис. 1, до более низкого уровня, чем в исходной системе (без ПГЭ). При повы-

шении количества ПГЭ до 6–8 вес. ч. наблюдается второй максимум физико-механических характеристик отверженных полимеров.

Из сложного характера зависимости свойств эпоксиполимеров от количества введенного модификатора можно сделать вывод о наложении нескольких определяющих ее факторов. По-видимому, введение ПГЭ склоняется на надмолекулярной структуре сетчатого полимера, снижая ее дефектность.

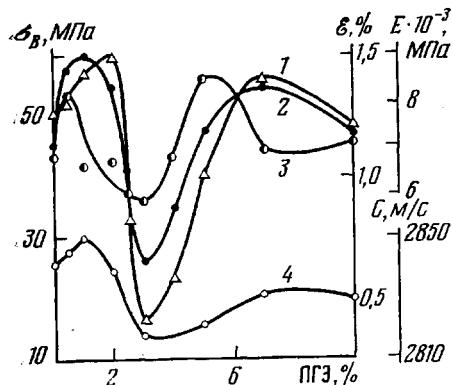


Рис. 1

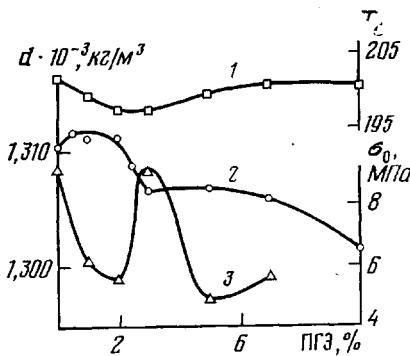


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость относительного удлинения при разрыве ε (1), предела прочности σ_0 (2), модуля упругости E (3) при растяжении и скорости распространения продольных ультразвуковых волн C (1,67 МГц) (4) от содержания ПГЭ в полимерах, полученных на основе УП-610 и диамина-304

Рис. 2. Зависимость температуры стеклования T_c (1), плотности d (2) и склонности к остаточным напряжениям (3) от содержания ПГЭ в полимерах, полученных на основе УП-610 и диамина-304

Симметричность зависимости скорости продольных ультразвуковых волн (рис. 1, кривая 4) и плотности (рис. 2, кривая 2) от количества ПГЭ кривым 1–3 рис. 1 свидетельствует о связи плотности упаковки, концентрации ПГЭ и физико-механических характеристик рассматриваемых полимеров. Температура стеклования, определенная методом линейной дилатометрии, для эпоксиполимеров, представленных на рис. 1 и 2, изменяется незначительно (в пределах 10°) в исследуемом интервале концентраций ПГЭ. Примечательно, что минимум на кривых 1–3 рис. 1 совпадает с максимумом зависимости склонности к остаточным напряжениям (рис. 2, кривая 3) (определенным по методике работы [4]) от концентрации ПГЭ.

Объяснение полученным экспериментальным данным можно дать с точки зрения двух равнозначных предположений (не исключающих друг друга).

Малые добавки линейных макромолекул ПГЭ оказывают «организующее» влияние на процесс формирования трехмерной сетки, поскольку ПГЭ содержит значительное количество гидроксильных групп, способных катализировать процесс отверждения эпоксидных композиций (так, введение 5% ПГЭ в систему УП-610+диамин-304 увеличивает в 1,5–2,0 раза начальную скорость расходования эпоксидных групп) и перестроить ассоциативную структуру исходной олигомерной композиции. По мере увеличения концентрации ПГЭ он начинает терять растворимость в исходной системе, что в конечном счете приводит к неоптимальному формированию сетки и к снижению прочностных показателей полимеров.

При формировании трехмерной структуры эпоксиполимера на предгелевой стадии макромолекулы ПГЭ постепенно вытесняются за пределы растущих сетчатых образований, оказываясь в конечном счете после гелеобразования в дефектном межглобуллярном пространстве. При относительно малых концентрациях ПГЭ он, вероятно, равномерно распределается

на границе вторичных низкомолекулярных структур (глобул, флоккул), играя при этом роль своеобразного полярного и подвижного «связующего» наряду с межглобулярным низкомолекулярным веществом и проходными химическими цепями, скрепляющего надмолекулярные образования в одно целое. По мере увеличения концентрации ПГЭ в системе он начинает выделяться в виде частиц отдельной фазы. При достижении оптимальных объемной концентрации и размеров частиц ПГЭ модифицирующая добавка вновь может оказывать усиливающее действие на свойства полимеров по аналогии с каучуками [1].

Таким образом, обнаружена экстремальная зависимость свойств модифицированных эпоксидополимеров от концентрации ПГЭ, показывающая, что макромолекулы линейных полимеров, находящиеся в отверждающейся олигомерной системе, могут существенно влиять на процесс формирования сетчатых полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Полимерные смеси/Под ред. Поля Д., Ньюмена С. М.: Мир, 1981, т. 2. 453 с.
 2. Николаев А. Ф., Тризно М. С., Каракозов В. Г. В кн.: Химическая технология, свойства и применение пластмасс. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1974, с. 29.
 3. Кольцова Т. Я., Кербер М. Л., Акугин М. С., Неверов А. Н., Объедков М. Л. Пласт. массы, 1981, № 10, с. 40.
 4. Волосков Г. А., Липская В. А. Заводск. лаб., 1976, № 10, с. 1264.

Украинский научно-исследовательский институт пластических масс

Поступила в редакцию
17.VI.1981

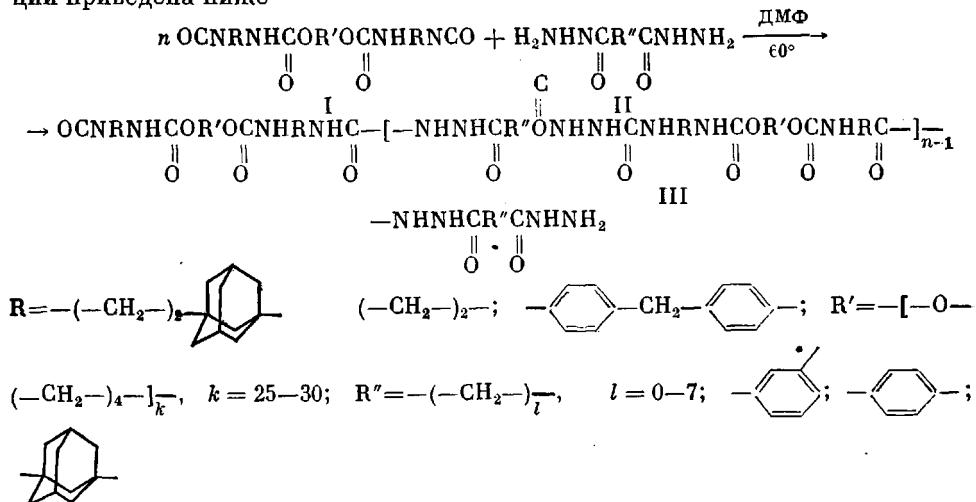
УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ ПОЛИУРЕТАНОАЦИЛСЕМИКАРБАЗИДОВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ АДАМАНТАНА

Дербишер В. Е., Нершин В. В.

В литературе не описаны полиуретаноацилсемикарбазиды (ПУС), синтезированные на основе производных адамантана. В то же время полимерные производные адамантана с уретановыми группировками, в частности полиуретаны [1] и полиуретаномочевины [2] (в том числе полученные с использованием гидразина и гидразингидрата [3]), обладают высокой прочностью, термо- и светостойкостью.

Для синтеза ПУС мы использовали форполимерный метод; схема реакции приведена ниже



В качестве форполимера I использовали продукт конденсации политетраметиленгликоля ($M \sim 2000$) и избытка 1,3-бис-(изоцианатоэтил)адамантана; последний синтезировали известным методом [4] (т. кип. $191^\circ/266$ Па, $n_D^{20} 1,5182$). Синтез фор-