

зования, которое тем значительнее, чем выше концентрация спирта в системе. Дальнейшее увеличение количества изопропилового спирта приводит к интенсивному нарастанию во времени модуля эластичности и вязкости солевого раствора ПВС.

Роль добавок, ингибирующих структурирование, можно выявить при оценке термодинамического качества используемого растворителя. Из приведенных на рис. 3 значений констант Хаггинса, определенных с помощью вискозиметрического метода, следует, что обнаруженный эффект стабилизации реологических свойств вышеуказанной системы связан с изменением в присутствии поверхностно-активных веществ термодинамического качества растворителя.

Улучшение взаимной смешиваемости ограничено растворяющимся при данной температуре полимера с растворителем, по нашему мнению, обусловлено, в первую очередь, взаимодействием ИПС и ИМК с гидрофобными участками цепей макромолекул ПВС. Это приводит к ослаблению процесса структурообразования в растворе за счет снижения числа контактов гидрофобного характера между макромолекулами полимера, в результате чего уменьшается плотность пространственной сетки и усиливается подвижность отрезков макроцепей, находящихся между узлами структуры. Возрастание интенсивности структурообразования в электропроводящей системе, содержащей более 10% ИПС, надо связывать с ухудшением качества растворителя (рис. 3, кривая 1) [5].

Наряду с вышесказанным не исключается и возможность взаимодействия поверхностно-активных веществ с ионами соли. Это, в свою очередь, способствует изменению степени упорядоченности структуры воды, а следовательно, и изменению термодинамического качества растворителя, оказывающего влияние на структурообразование в системе.

Таким образом, благодаря введению в водный солевой раствор ПВС поверхностно-активных веществ можно направленно регулировать структуру полимерного раствора. Последнее позволяет получать на основе водных растворов ПВС устойчивые во времени электропрородящие композиции с заданными реологическими свойствами.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Блешинский С. В. О всаливании и высаливании веществ. Фрунзе, 1967, с. 23.
2. Древаль В. Е., Тагер А. А., Утюмова Н. С. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 7, с. 1581.
3. Лирова Б. И., Смоляновский А. Л., Тагер А. А., Блинов В. С. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 4, с. 731.
4. Колбановская А. С., Ребиндер П. А. Коллоидн. ж., 1950, т. 12, № 1, с. 194.
5. Тагер А. А., Древаль В. Е. Успехи химии, 1967, т. 36, № 5, с. 888.

Научно-исследовательский институт  
химии при Горьковском  
государственном университете  
им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию  
18.XI.1980

УДК 541.64:542.954.

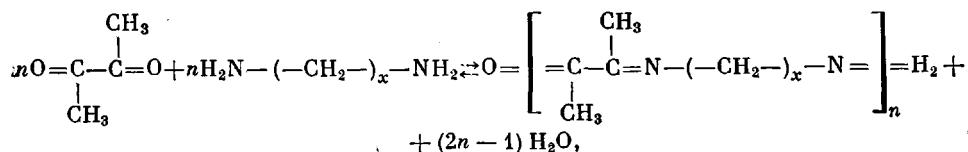
#### АЛИФАТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ОСНОВАНИЯ ШИФФА

*Шелих А.Ф., Тихомиров Б.И., Немчинов И.А.*

Алифатическим полимерным основаниям Шиффа (ПШО) на основе ароматических диаминов и ароматических дикарбонильных соединений (ПШО с системой сопряжения) посвящено значительное число работ [1]. Обычно такие ПШО характеризуются невысокой степенью поликонденсации, трудно растворимы, часто не плавятся. Эти особенности обусловлены повышенной жесткостью их цепей, существованием значительного межмолекулярного взаимодействия между участками сопряжения.

Синтез ПШО с алифатическими фрагментами в основной цепи практически не изучен; лишь в работе [2] описаны опыты по поликонденсации диацетила (ДЛ) с гексаметилендиамином при 383 К.

В настоящей работе рассмотрен синтез полимеров на основе ДЛ и ряда алифатических диаминов



где  $x=3, 4, 5, 6$  и  $7$  (ниже эти числа использованы в обозначениях соответствующих продуктов поликонденсации).

Прежде всего не было ясно, можно ли вообще получить ПШО данной структуры, так как низкомолекулярные основания Шиффа из алифатических карбонильных соединений (в частности, из ДЛ) и алифатических аминов термически и химически малостабильны [3, 4]. Кроме того в работе [5] было показано, что, например, продукты, полученные поликонденсацией ДЛ с ароматическими диаминами по структуре вообще не являются ПШО.

Для синтеза использовали свежеперегнанные реагенты. Диамины перегоняли при разрежении. Использовали фракции, отобранные при 361–363 К/101 058 Па (ДЛ), 353–356 К/2666 Па (триметилендиамин), 358–360 К/2666 Па (пентаметилендиамин), 373–376 К/2666 Па (гексаметилендиамин).

Поликонденсацию эквимольных количеств ДЛ и алифатического диамина проводили в растворе в бензоле в токе азота при перемешивании при 293 К. К раствору диамина при капывали рассчитанное количество раствора ДЛ. Суммарная концентрация реагентов в реакционной смеси 15 вес. %.

Дифрактограммы снимали на приборе УРС-50-И, используя катодное излучение меди, выделенное никелевым фильтром.

ИК-спектры снимали на приборе UR-20 в суспензии в вазелиновом масле и в растворах в  $\text{CCl}_4$ .

Термический анализ проводили на дериватографе при нагревании на воздухе со скоростью  $0,067$  град/с; навески веществ  $1,0 \cdot 10^{-4}$  кг, стандарт – прокаленная окись алюминия.

Поликонденсация диаминов с диацетилом протекает уже при комнатной температуре, о чем свидетельствует уменьшение интенсивности характерной для ДЛ желтой окраски реакционной среды во времени. Через  $72 \cdot 10^3$  с окраска исчезает и образуется бесцветный раствор. После  $10,8 \cdot 10^3$  с проведения реакции при 293 К бензол отгоняли при разрежении до образования сухих светло-желтых продуктов. Продукты очищали экстракцией серным (Д-3, Д-4, Д-6) или петролейным (Д-5, Д-7) эфирами.

Очищенные продукты представляют собой светло-желтые порошки. Все они, кроме Д-4, растворимы в ароматических углеводородах, декалине. Лучше всех растворяются продукты поликонденсации ДЛ с диаминами, имеющими нечетное число метиленовых групп; так Д-3, Д-5, Д-7 растворяются легче, чем Д-4 и Д-6. В целом растворимость продуктов улучшается с ростом длины метиленовой цепочки в исходном диамине, что, по-видимому, связано с ослаблением межцепного взаимодействия и повышением гибкости цепи. В полярных растворителях, таких как хлороформ, ацетон, ДМФ, пиридин, органические кислоты, все синтезированные ПШО растворимы, однако растворы темнеют во времени из-за осмоления продуктов в этих растворителях.

Экспериментально определенные методом ИТЭК [6] в толуоле молекулярные массы (таблица) свидетельствуют о том, что полученные продукты являются олигомерами (молекулярная масса Д-4 не определена ввиду нерастворимости продукта в толуоле). Эти молекулярные массы сопоставлены с ближайшими к ним вычисленными значениями для целочисленных степеней поликонденсации. Как видно из таблицы, несмотря на приблизительность такого подхода, найденное содержание азота в образцах

находится в примерном соответствии с вычисленным содержанием азота для цепей с концевыми карбонильной и аминной группами и указанными степенями поликонденсации.

Характерной для ИК-спектров всех полимеров является сильная полоса при  $1640 \text{ см}^{-1}$ , соответствующая валентным колебаниям связей  $\text{C}=\text{N}$  [7]. Слабые полосы при  $1700$  и  $3260-3380 \text{ см}^{-1}$  (дублет) характеризуют валентные колебания концевых групп  $\text{C}=\text{O}$  и  $\text{NH}_2$  соответственно.

Под действием избытка гидразин-гидрата [8] при  $323 \text{ K}$  продукты поликонденсации деструктируют за  $7,2 \cdot 10^4 \text{ с}$  до дигидразона диацетила с т. пл.  $432 \text{ K}$  (лит. данные [9] т. пл.  $431 \text{ K}$ ).

**Некоторые характеристики продуктов поликонденсации эквимольных количеств диацетила и алифатических диаминов**  
(Время синтеза  $10,8 \cdot 10^3 \text{ с}$ ,  $293 \text{ K}$ )

Продукт	$M^*$	Степень поликонденсации**	N, % *	T <sub>пл.</sub> , K***	Ширина экзотермического пика, K	T, K	
						начала термопрекращения	начала термоокисления
Д-3	<u>2280</u> 2250	18	<u>19,37</u> 22,40	361	363-398	361	438
Д-4	<u>—</u> 1398	10	<u>20,97</u> 20,03	376	373-403	378	480
Д-5	<u>2240</u> 2254	15	<u>19,38</u> 19,28	333	328-353	365	483
Д-6	<u>950</u> 916	6	<u>17,00</u> 17,39	351	343-373	363	473
Д-7	<u>1830</u> 1818	10	<u>16,16</u> 15,40	316	313-323	363	458

\* В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено.

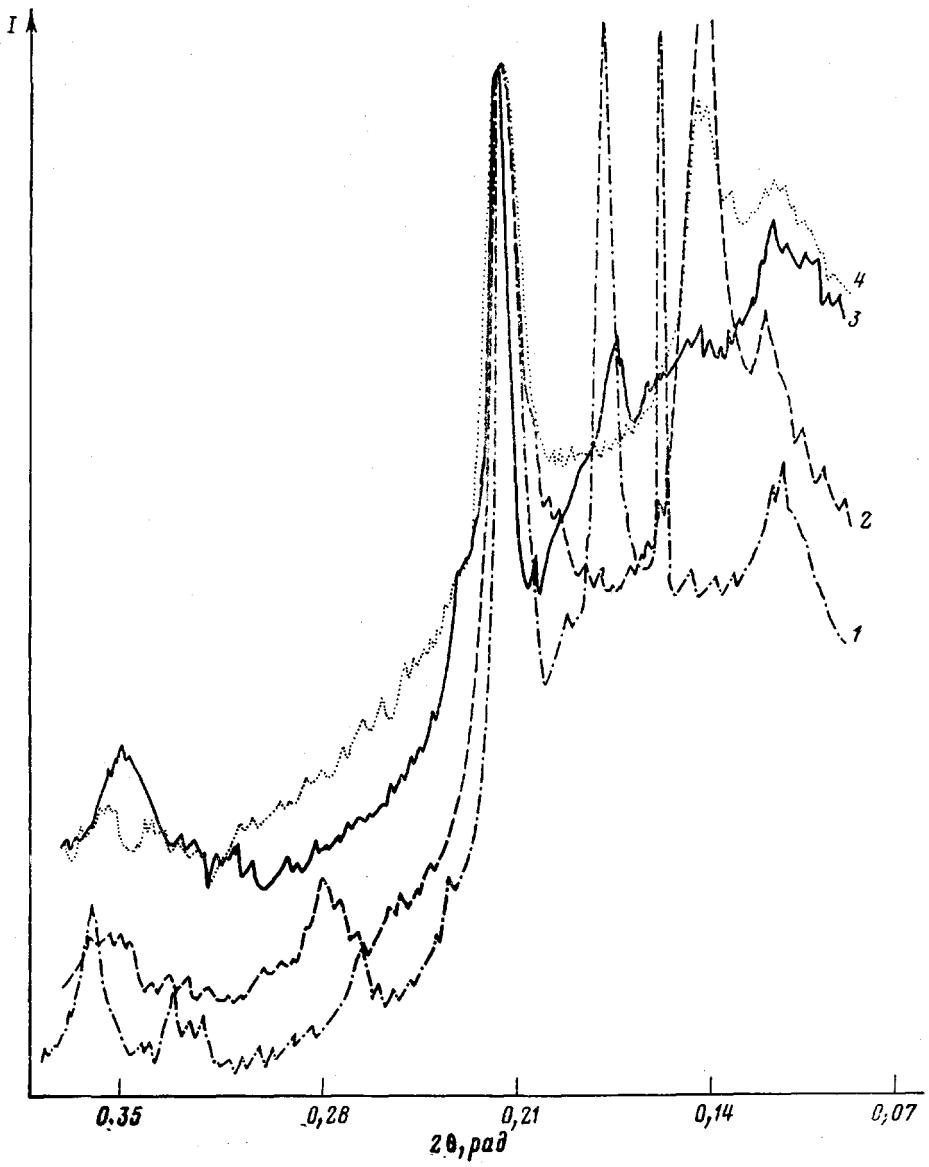
\*\* Вычислена для цепей с концевыми группами  $\text{NH}_2$  и  $\text{C}=\text{O}$  с учетом экспериментально найденных ММ и ближайших целочисленных степеней поликонденсации (для Д-4 вычислено по экспериментальному определенному содержанию азота).

\*\*\* Т.пл. определена по температуре начала образования жидкой фазы в капилляре.

Рентгеноструктурный анализ свидетельствует о кристаллической структуре полученных ПШО: на дифрактограммах продуктов (рисунок) имеются узкие интенсивные рефлексы, свидетельствующие о высокой степени кристалличности. Кристаллизация, по-видимому, также вносит вклад в повышение стабильности синтезированных ПШО.

При нагревании в капиллярах наблюдали появление жидкой фазы с постепенным изменением окраски продуктов от светло-желтой до коричневой. При повторных нагреваниях жидкую фазу появляется при более высоких температурах. Невоспроизводимость температур плавления при повторных испытаниях в одном капилляре и изменение окраски образцов при плавлении связано, по-видимому, с изменением структуры ПШО, например с некоторым окислением при нагревании. Термический анализ полученных ПШО на воздухе показал, что их термическая стабильность значительно ниже (таблица), чем ПШО на основе ароматических диаминов и ароматических дикарбонильных соединений [10]. Для кривых ДТА всех ПШО характерно наличие эндотермического и экзотермического пиков. Появление жидкой фазы при нагревании образцов в капилляре наблюдали вблизи температур, при которых на кривых ДТА начинает проявляться эндотермический пик. Ширина пика соответствует температурному интервалу плавления образца (таблица).

Как видно из таблицы, с увеличением длины метиленовой цепочки в повторяющемся звене ПШО понижается температура плавления полиме-



Дифрактограммы ПШО: 1 – Д-7, 2 – Д-6, 3 – Д-3, 4 – Д-4

ров, что может быть связано с ослаблением межцепного взаимодействия между полярными группами С=N. Начало убыли в весе на кривых ТГА всех олигомеров приходится на температуру ~363 К (для Д-4 378 К). Начальная убыль в весе (3–5 %) не сопровождается заметными тепловыми эффектами и характеризует, по-видимому, начало термораспада. При дальнейшем нагревании образцов выше 438–483 К происходит интенсивная потеря в весе, сопровождаемая экзотермическим эффектом, что вызвано термоокислением полимеров.

Таким образом, показана принципиальная возможность синтеза алифатических ПШО. И хотя их термическая и химическая стабильность ниже, чем ароматических ПШО, она достаточна для устойчивого существования этих полимеров в конденсированном состоянии и в растворах в неполярных растворителях при температурах до 353 К.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Шагов В. С., Шелих А. Ф., Тихомиров Б. И. В кн.: Синтез и химические превращения полимеров. Л.: Изд-во ЛГУ, 1977, вып. 1, с. 5.
2. Коршак В. В., Виноградова С. В. Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1955, № 5, с. 925.
3. Carson Y. F. J. Amer. Chem. Soc., 1953, v. 75, № 17, p. 4300.
4. Практикум по органической химии, т. 2. М.: Мир, 1979, с. 56.
5. Широкова М. Н., Якубчик А. И. Высокомолек. соед., 1966, т. 8, № 2, с. 312.
6. Бехли Е. Ю., Новиков Д. Д., Энтелис С. Г. В кн.: Новое в методах исследования полимеров. М.: Мир, 1968, с. 55.
7. Казицина Л. А., Куплетская Н. Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.: Высшая школа, 1971, с. 45.
8. Давыдов Б. Э., Коршак Ю. В., Кренцель Б. А. Докл. АН СССР, 1964, т. 157, № 3, с. 611.
9. Curtius Th., Thun K. J. prakt. Chem., 1891, B. 44, S. 161.
10. Василенко Н. А., Праведников А. Н. Высокомолек. соед. Б, 1957, т. 19, № 6, с. 462.

Ленинградский государственный  
университет им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию  
18.XI.1980

УДК 541.64:539.2

## ВЛИЯНИЕ ПЛОТНОСТИ СШИВАНИЯ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ НА РЕЛАКСАЦИЮ СВОБОДНОГО ОБЪЕМА

*Смирнов Ю. Н., Пономарева Т. И., Иржак В. Н.,  
Розенберг Б. А.*

Полимеры в стеклообразном состоянии характеризуются существенной неравновесностью [1]. В частности, это проявляется в виде спадов и выступов в области  $\alpha$ -перехода на дилатометрических кривых [2–7]. Подобное поведение полимеров обусловлено как условиями синтеза, включая структуру исходных компонентов и термическую предысторию образцов, так и скоростью их нагревания при последующем изучении.

Цель данной работы – исследование особенностей дилатометрического поведения эпоксидных полимеров с различной плотностью сшивания, которую варьировали за счет добавки монофункционального эпоксида. Нами обнаружено, что полимеры, синтезированные в одинаковом температурном режиме при практической неизменной скорости превращения эпоксидных групп и характеризующиеся полной конверсией функциональных групп, проявляют разный характер неравновесности в зависимости от плотности сшивания.

### Характеристика образцов в зависимости от термической предыстории

Режим термообработки	$V_{\text{уд}}^{20^\circ}$ , см <sup>3</sup> /г	$\Delta V_{\text{ст}}$ , см <sup>3</sup> /г
Отжиг при 160° в течение 3 ч с последующим охлаждением со скоростью 0,2 град/мин	0,7629	0
Нативный образец	0,7645	0,0016
160°, 5 ч; 120°, 5 ч; закалка	0,7648	0,0019
160°, 5 ч; 140°, 5 ч; закалка	0,7661	0,0032
160°, 5 ч; закалка	0,7665	0,0038
180°, 1 ч; закалка	0,7666	0,0037

Полимеры синтезировали поликонденсацией диглицидилового эфира резорцина, фенилглицидилового эфира (ФГЭ) и 2,6-диаминопиридина по следующему режиму: 70° – 20 ч, 140° – 8 ч, 160° – 3 ч; охлаждение проводили со скоростью 10 град/мин.  $T_c$  и величину спадов определяли дилатометрически на приборе УИП-70 с автоматической записью деформации (шток сферический, нагрузка 1 г, скорость нагревания 1,25 град/мин).

Как видно из рис. 1, а, наблюдаемая для неотожженных образцов глубина спада при одинаковой температурной предыстории и одинаковой ско-