

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 α -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 ³ /г	$\Delta V_{\text{ст}}$, см ³ /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-

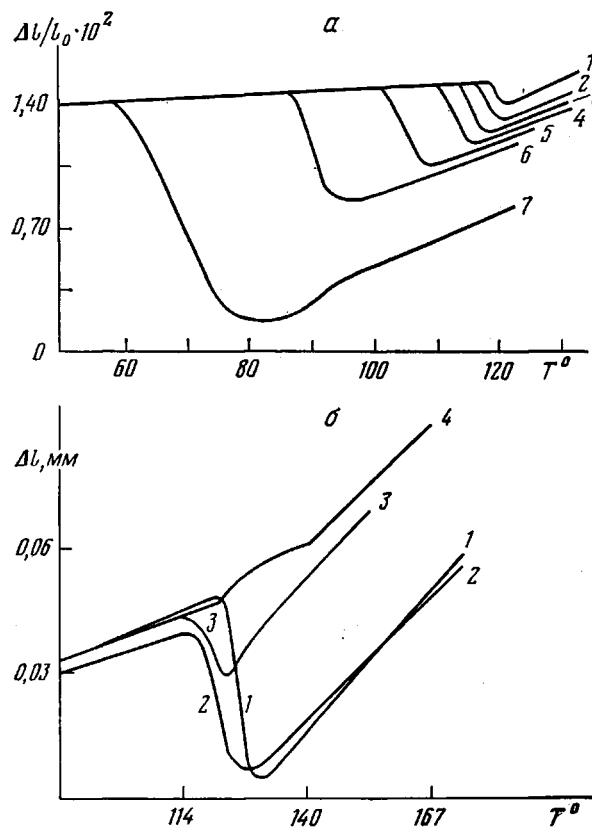


Рис. 1. Дилатометрические кривые полимеров с различным содержанием ФГЭ (а) и различной термической предысторией синтеза (б): а: 1 - 0; 2 - 1,0; 3 - 2,5; 4 - 5,0; 5 - 10,0; 6 - 20,0; 7 - 40,0 мол.%; б: 1 - 4 - 70°, 20 ч; 140°, 8 ч (1 - 160°, 4 ч; 2 - 160°, 99 ч; 3 - 160°, 121 ч; 4 - 160°, 99 ч; 120°, 22 ч)

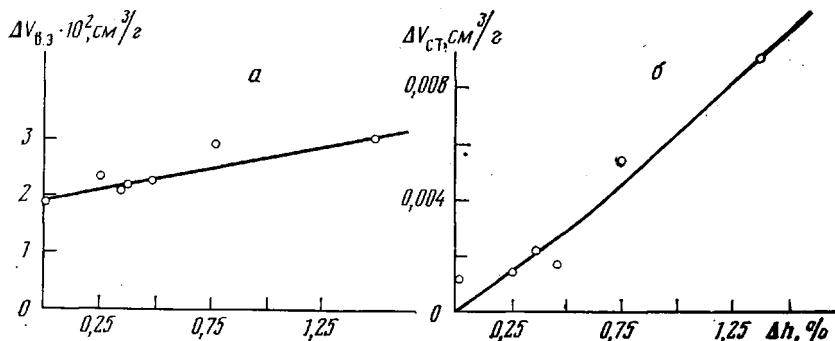


Рис. 2. Корреляционная зависимость от глубины спада запасенного свободного объема $\Delta V_{в.з}$ при $T=160^\circ$ (а) и избыточного свободного объема $\Delta V_{ст}$ (б)

рости нагрева образцов увеличивается с уменьшением плотности спшивки. Последующий отжиг при 160° в течение 3–5 ч и охлаждение со скоростью 0,2 град/мин приводит для всех образцов к практически полному изчезновению спадов.

Если за меру неравновесности принять величину избыточного свободного объема [8], тогда наблюдаемое с уменьшением плотности спшивания увеличение глубины спадов можно объяснить следующим образом.

Во-первых, уменьшение температуры стеклования с увеличением содержания ФГЭ должно приводить к тому, что запасенный на последней стадии синтеза (при 160°) избыточный свободный объем будет тем больше, чем ниже T_c . Во-вторых, при выбранном режиме охлаждения образцов после синтеза релаксационные процессы, по-видимому, не успевают развиться в полной мере, объем системы не может полностью отрелаксировать, и величина замороженного в стеклообразном состоянии избыточного свободного объема должна быть тем больше, чем ниже T_c , т. е. чем большее содержание ФГЭ и соответственно меньше плотность сшивания.

Результаты дилатометрических исследований показывают, что с увеличением доли ФГЭ свободный объем, запасенный в высокоэластическом состоянии на последней стадии синтеза, $\Delta V_{\text{в.з}} = V_{\text{уд}}^{160^\circ} - V_{\text{уд}}^{20^\circ}$ действительно растет и его величина удовлетворительно коррелирует с глубиной спада (рис. 2, а). Более того, величина свободного объема, замороженного после синтеза в стеклообразном состоянии $\Delta V_{\text{ст}}$, определенная как разность удельных объемов нативного (неотожженного) и отожженного образцов (рис. 3) также хорошо коррелирует с глубиной спада (рис. 2, б).

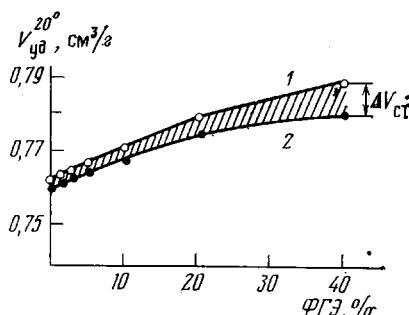


Рис. 3. Зависимость удельных объемов нативного (1) и отожженных (2) образцов в зависимости от содержания ФГЭ

оказался для закаленных образцов заметно меньшим по сравнению с нативным, хотя закаленные образцы имеют больший запасенный объем.

Полученные результаты указывают, по-видимому, на следующие два обстоятельства.

Во-первых, в процессе синтеза даже при температурах, существенно превышающих T_c , формируется неравновесная система, причем заметного приближения к равновесию можно достичь только в результате длительной высокотемпературной обработки при $T > T_c$. Как видно из данных, приведенных на рис. 1, б, достаточно большое время выдержки при 160° позволяет практически полностью снять неравновесность, несмотря на то что охлаждение образцов проводили сравнительно быстро.

Во-вторых, неравновесность нативных и закаленных образцов определяется существенно различными релаксационными спектрами. Очевидно, что весь избыточный свободный объем при закалке обеспечивается замораживанием широкого набора структурных элементов, тогда как в процессе синтеза все структурно-кинетические единицы, характеризующиеся малыми временами релаксации, успевают отрелаксировать, и при последующем охлаждении в полимере замораживаются только самые малоподвижные крупномасштабные структурные единицы. Такими структурными элементами в сетчатых полимерах, в принципе, могут быть глобулярные образования [9].

Таким образом, из проведенного исследования видно, что при временах отжига, обычно используемых в технологии, полимеры оказываются до-

Если наши предположения о природе связи между наблюдаемой неравновесностью полимера в стеклообразном состоянии и их плотностью сшивания справедливы, то указанная корреляция должна иметь место и в случае полимеров одного и того же состава, но закаленных при различной температуре, причем запасенный свободный объем, а значит и величина спада, должны быть тем больше, чем выше температура закалки. Действительно, подобная закономерность, как видно из таблицы, имеет место.

Таким образом, качественно все указанные выводы подтверждаются. Однако сам эффект (величина спада)

статочно неравновесными с точки зрения свободного объема, а значит и внутренних напряжений, причем степень неравновесности связана со степенью спирания сетчатого полимера. Вопрос об интенсивности внутренних напряжений в системе (как меры неравновесности) после синтеза нельзя свести целиком к скорости прохождения области α -перехода. Полученные результаты ставят вопрос о необходимости выяснения природы движений, ответственных за релаксацию объема в высокотемпературной области, и оценки соответствующих времен релаксации, а для сетчатых полимеров — об установлении их зависимости от густоты сетки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В. Курс физики полимеров. Л.: Химия, 1976, с. 74.
2. Бляхман Е. М., Петряев С. В., Корсаков В. Д., Гверц Э. Н., Гофман П. Е., Пилипенок Д. А. Высокомолек. соед. Б, 1968, т. 10, № 10, с. 730.
3. Ладыгина И. Р., Горбаткина Ю. А., Епифанова С. С. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 6, с. 1349.
4. Петряев С. В., Бляхман Е. М., Пилипенок Д. А., Гверц Э. Н., Гофман П. Е. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 7, с. 1624.
5. Кан К. Н., Николаев А. Ф., Мийлен Э. А. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 2, с. 445.
6. Кан К. Н. Вопросы теплового расширения полимеров Л.: ЛГУ, 1975, с. 20.
7. Петряев С. В., Бляхман Е. М., Крепышев В. И., Пилипенок Д. А., Гверц Э. Н., Гарман П. Е. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 8, с. 1781.
8. Липатов Ю. С. Успехи химии, 1978, т. 47, № 2, с. 332.
9. Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В. Механика полимеров, 1975, № 1, с. 107.

Отделение Института химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
20.XI.1980

УДК 541(64+572)

ИССЛЕДОВАНИЕ АССОЦИАЦИИ ОН-ГРУПП В α -И α,ω -ГИДРОКСИОЛИГОБУТАДИЕНАХ

*Атовмян Е. Г., Батурин С. М., Лодыгина В. П.,
Федотова Т. Н.*

В работе [1] было показано, что в гидроксиолигобутадиенах (ГОБД) часть групп OH образует автоассоциаты различного состава, а другая часть связана с π-электронами двойной связи в комплексы [OH...π], где группа OH находится в мономерной форме. Между этими двумя состояниями групп OH должно существовать равновесие типа $[OH]_n \rightleftharpoons [OH...π]$. Вполне возможно, что константа равновесия этого процесса зависит от таких свойств олигомера, как молекулярная масса и (или) число концевых гидроксильных групп, принадлежащих одной молекуле (одна или две).

Характеристики исследованных олигомеров

Олигомер, № ¹	\bar{M}_n (ГПХ)	\bar{M}_w/\bar{M}_n (ГПХ)	Число концевых групп OH	% OH, %
1	2500	1,04	2	1,23
2	1900	1,01	1	1,01
3	3400	1,07	2	0,96
4	4100	1,11	2	0,74
5	5200	1,05	1	0,38
6	11 400	1,12	2	0,30

В настоящей работе методом ИК-спектроскопии проведено исследование зависимости концентрации автоассоциированных и мономерных групп OH от названных выше свойств олигомеров, а также определена энталпия реакции $[OH]_2 \rightleftharpoons 2[OH...π]$. Молекулярные характеристики исследованных олигомеров приведены в таблице.