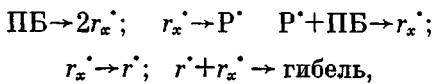


мых радикалов может быть обусловлено как достаточно низкой локальной концентрацией ПБ, и, следовательно, бензольных колец, так и особым состоянием свободных радикалов, адсорбируемых поверхностью микроячеек, имеющих пониженную молекулярно-кинетическую подвижность. Для данного случая можно предложить, в частности, следующую несложную схему реакций:



в которой символами r^{\cdot} и r_x^{\cdot} обозначены соответственно подвижные и иммобилизованные первичные радикалы, а символом Р^{\cdot} — макрорадикалы. Естественно, что для установления детального механизма превращений ПБ в подобных гетерогенных системах необходимы специальные исследования. Полученные результаты свидетельствуют о существенном влиянии характера структурной гетерогенности аморфных полимеров на скорость и механизм сложных химических реакций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гусева Л. Н., Михеев Ю. А., Топтыгин Д. Я. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 9, с. 2006.
2. Рогова Л. С., Гусева Л. Н., Михеев Ю. А., Топтыгин Д. Я. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 6, с. 1373.
3. Гусева Л. Н., Михеев Ю. А., Топтыгин Д. Я. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 5, с. 360.
4. Белоконь З. С., Скоробогатова А. Е., Грибкова Н. Я., Аржаков С. А., Бакеев Н. Ф., Козлов П. В., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 12, с. 2772.
5. Минайло С. А., Закурдаева Н. П. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 3, с. 159.
6. Цилипоткина М. В., Иовлева М. М., Папков С. П., Тагер А. А. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 4, с. 846.

Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
2.XI.1981

УДК 541.64:542.954

ПРИМЕНЕНИЕ ГОРИЗОНТАЛЬНОГО КРУТИЛЬНОГО МАЯТНИКА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРМООТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИОЛИГОМЕРОВ

*Щербаченко А. А., Коновалов В. В., Панин А. Л.,
Грэздов А. Г., Акутин М. С.*

Для изучения полимерных материалов широко применяют динамический механический метод, с помощью которого можно наблюдать различные формы молекулярного движения и рассчитывать такой важный показатель деформационных свойств и структуры полимеров, как динамический модуль упругости [1]. В аппаратурном отношении динамический метод чаще всего реализуется на крутильных маятниках, конструкции которых весьма разнообразны [2]. Исследования процессов отверждения олигомерных композиций проводят на приборах шнуркового типа [3], обеспечивающих измерение жесткости и внутреннего трения шнуря, пропитанного отверждающейся олигомерной системой. Однако из-за неопределенности геометрических размеров образца в ходе опыта нельзя корректно рассчитать абсолютные значения компонент комплексного динамического модуля сдвига [4].

В данной работе для исследования термоотверждения эпоксиолигомера, а также для определения динамических свойств эпоксидных полимеров применен горизонтальный крутильный маятник, работающий в режиме свободнозатухающих колебаний. Горизонтальное расположение оси маятника позволило проводить изучение процесса отверждения термореактивной композиции в металлической кювете прямоугольного сечения. Кювета в горизонтальном маятнике выполняет роль упругого элемента аналогично торсиону в приборах вертикального типа. Расчет компонент комплексного модуля сдвига проводили по формулам, выведенным для торсионного маятника [1]. Коэффициент формы образца определяли по внутренним размерам кюветы. Параметры собственных колебаний маятника соответствуют периоду и логарифмическому декременту затухания колебаний маятника с пустой подложкой.

В работе исследовали отверждение композиции, составленной из 100 вес. ч. эпоксидного олигомера ЭД-22 (содержание мономера 84,4%, димера 10,0%, тримера 1,1%, высокомолекулярных фракций ~1%, примесей 2,3%) и 80 вес. ч. стабилизированного по составу изо-метилтетрагидрофталевого ангидрида (ТГФА), содержащего 41,6% trimetil Δ^1 ТГФА, 47,1% trimetil Δ^3 ТГФА, 9,5% trimetil Δ^4 ТГФА, 1,4 trimetil Δ^2 ТГФА, 0,4% тетраметил Δ^4 ТГФА. Для ускорения процесса структурирования в состав композиции вводили 3,5-бис-(диметиламинометил)диоксидифенилпропан (0,1 вес. %). Подобные композиции используют в качестве пропиточных составов во многих производствах. Образцы отверждали в изотермических условиях при 373, 393 и 413 К в течение 3-10³ мин.

На рис. 1 приведены типичные кинетические кривые изменения динамического модуля сдвига G' и тангенса угла механических потерь $\operatorname{tg} \delta$ исследуемой композиции в процессе отверждения. График зависимости

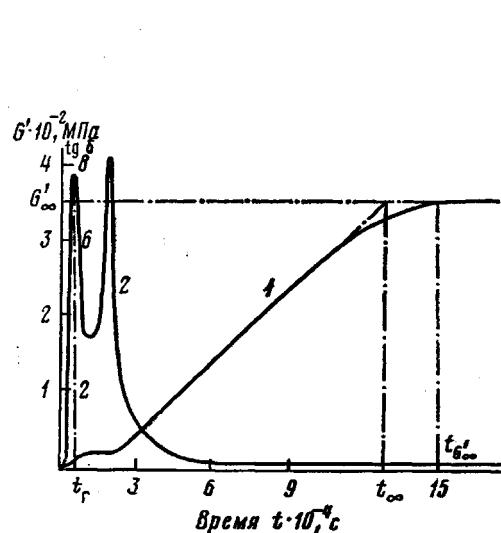


Рис. 1

Рис. 1. Изменение динамического модуля сдвига (1) и тангенса угла механических потерь (2) отверждаемой композиции при 373 К

Рис. 2. Температурная зависимость динамического модуля сдвига (1) и тангенса угла механических потерь (2) материала композиции, отверженной при 373 К

$\operatorname{tg} \delta$ от времени t характеризуется наличием двух максимумов, которым соответствуют перегибы на кривой $G' = f(t)$. Проведенные нами газохроматографические, вискозиметрические и микрокалориметрические исследования показали, что первый максимум относится к началу гелеобразования в системе, а второй — к стеклованию образующихся макромолекул. Аналогичные выводы сделаны и авторами работ [3, 5].

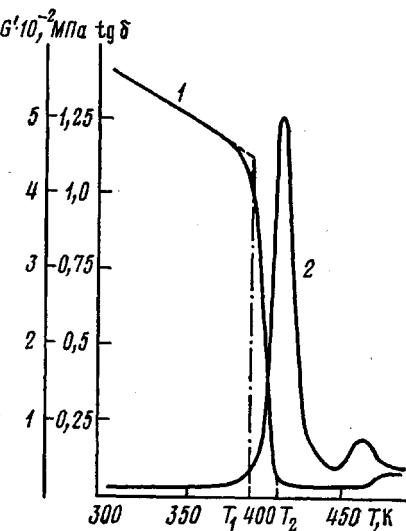


Рис. 2

Полученные кинетические кривые позволили определить параметры (см. рис. 1), характеризующие процесс структурирования системы: t_r — время до начала гелеобразования; $V = \Delta G' / \Delta t$ — скорость интенсивного нарастания жесткости материала на линейном участке; t_∞ — время до завершения интенсивного роста жесткости; G_∞' — конечное значение модуля $t_{G_\infty'}$ и время его достижения. По этим параметрам были рассчитаны значения энергии активации процесса структурирования, которая составляет 55, 66, 83 или 103 кДж/моль в зависимости от того, рассчитывалась ли она по t_r , V , t_∞ или $t_{G_\infty'}$.

Динамические механические свойства отверженных в изотермических условиях материалов исследовали в режиме линейного сканирования температуры 293–473 К со скоростью 1 град/мин. На температурной зависимости G' и $\tan \delta$ отчетливо проявляется α -переход, обусловленный переходом через температуру стеклования (рис. 2). Дальнейшее нагревание (выше 400–420 К) приводит к дополнительному отверждению материалов, о чем свидетельствует появление второго максимума механических потерь и некоторое увеличение динамического модуля сдвига. При повторном нагревании образцов второй максимум полностью исчезает.

Температурные границы α -перехода отверженных в изотермических условиях образцов

Температура отверждения, К	T_1 , К	T_2 , К	ΔT , К
373	369(375)	389(391)	20(16)
393	369(373)	387(393)	18(20)
413	363(363)	393(393)	30(30)

Примечание. Значения величин, указанные в скобках, получены при повторном нагревании образцов.

Положение α -перехода характеризуется двумя температурами T_1 и T_2 (рис. 2), а его протяженность по температурной шкале разностью $\Delta T = T_2 - T_1$ [6]. Результаты определения температурных границ процесса расстекловывания отверженных в изотермических условиях образцов сведены в таблицу. Видно, что отверждение эпоксидного олигомера при различных температурах приводит к образованию разных по физической структуре конечных продуктов. Полимеры, полученные при 373 и 393 К, характеризуются узким температурным интервалом расстекловывания ($\Delta T = 20$ К), в то время как у образца, отверженного при 413 К, этот интервал значительно шире ($\Delta T = 30$ К), что обусловлено образованием более неоднородной структуры. Такую термодинамическую неоднородность структуры, вероятно, можно связать с высокими скоростями химических процессов образования сетчатого полимера при высокой температуре. По-видимому, на начальных стадиях отверждения высокая скорость образования сетчатого полимера приводит к быстрому исчерпанию функциональных групп и резкому нарастанию вязкости композиции. Высокая вязкость затрудняет диффузию низкомолекулярных компонентов к реакционным центрам сетки, в результате чего дальнейшее отверждение резко замедляется, а вновь образовавшиеся узлы в сетке очень нерегулярны. Фрагменты с неоднородной структурой сетки при росте температуры приобретают подвижность неодновременно. Большой спектр времен релаксации неравных по размеру сегментов макромолекул обуславливает размытый интервал расстекловывания полимера, температурные границы которого сохраняются и при повторном нагревании образца.

ЛИТЕРАТУРА

1. Перепечко И. И. Акустические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1973.
2. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М.: Химия, 1978.

3. Gillham J. K. Polymer Engng Sci., 1979, v. 19, № 10, p. 676.
4. Майерс Р. Р. В кн.: Вязкоупругая релаксация в полимерах. М.: Мир, 1974.
5. Яновский Ю. Г. Машины и технология переработки каучуков, полимеров и резиновых смесей, 1977, № 1, с. 106.
6. Панин А. Л., Кербер М. Л., Коновалов В. В., Усиченко В. М. Изв. высш. учебн. заведений. Химия и хим. технология, 1981, т. 24, вып. 2, с. 227.

Всесоюзный научно-исследовательский
и проектно-технологический институт
электроизоляционных материалов и
фольгированных диэлектриков

Поступила в редакцию
13.XI.1981

УДК 541.64:547.313

СТЕРЕОСПЕЦИФИЧНОСТЬ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ АЛКОГОЛЯТОВ И КАРБОКСИЛАТОВ НЕОДИМА В КОМБИНАЦИИ С $(изо\text{-}C_4H_9)_3Al$ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИЕНОВ

*Чигир Н. Н., Шараев О. К., Тимякова Е. И.,
Долгоплоск Б. А.*

Как известно, микроструктура полимеров диенов определяется природой лигандов, связанных с атомом переходного металла, входящего в состав катализитической системы. Индивидуальные металлоорганические соединения большинства переходных металлов с π - или σ -связью углерод — металл, например Ti, Cr, V, вызывают образование полимеров бутадиена и изопрена, содержащих преимущественно 1,2(3,4)-звенья. Замена одной или двух углеводородных групп на атом галоида сопровождается изменением стереоселективности катализатора в сторону образования 1,4-структур. Аналогичные зависимости наблюдаются и при полимеризации диенов под влиянием систем типа Циглера — Натта. Системы, не содержащие галоид ни в одном из компонентов, приводят, как правило,

**Стереоспецифичность действия изученных систем при полимеризации
бутадиена и изопрена**

(Концентрации мономера и катализатора 3–5 и 0,002 моль/л соответственно)

Катализитическая система	Мономер	Микроструктура полимера, % звеньев			
		1,4-чис-	1,4-транс-	1,2	3,4
$Nd(изо\text{-}C_5H_7)_3 -$ $(изо\text{-}C_4H_9)_3Al$ (1 : 20)	Бутадиен	9	85	6	—
	»	2	92	6	—
	Изопрен	0	82,5	0	17,5
$Nd(OCOR)_3 -$ $(изо\text{-}C_4H_9)_3Al$ (1 : 30)	Бутадиен	11	79	10	—
	»	5	80	15	—

к 1,2(3,4)-полимерам бутадиена и изопрена, тогда как системы, один из компонентов которых содержит галоид, являются 1,4-стереорегулирующими [1].

Исследованиями, опубликованными в последние годы, показано, что лантанидные системы, состоящие из $Ln(OCOR)_3$, R_3Al и R_2AlCl при мольном соотношении компонентов 1 : 10 – 20 : 2, являются эффективными катализаторами 1,4-чис-полимеризации бутадиена и изопрена [2, 3].

Представлялось интересным изучить стереоспецифичность действия лантанидных систем, не содержащих галоид. С этой целью нами исследо-