

теля и высоких начальных скоростях инициирования не происходит резкого исчерпания активности системы. На рис. 4 приведена кинетическая кривая полимеризации АН, соответствующая данному случаю, и теоретическая кривая для случая инициирования обычной двухкомпонентной системой. Имеющиеся различия связаны, по-видимому, с тем, что триалкилбораны окисляются гидропероксидом по первой и второй боруглеродным связям с существенно различающимися скоростями. Таким образом, триалкилборан ведет себя как полифункциональное соединение с инициирующими группами различной реакционной способности.

Особый интерес в прикладном аспекте представляло моделирование процесса получения технологического раствора ПАН в ДМФ в переменном температурном режиме. При содержании АН 50 об. % и концентрации три-изо-бутилборана  $1,35 \cdot 10^{-3}$  моль/л был получен ПАН с выходом 38% и  $M=156\ 900$ ; при концентрации три-изо-бутилборана  $2,7 \cdot 10^{-3}$  моль/л был получен ПАН с выходом 53% и  $M=113\ 700$ . В обоих случаях при нагревании, частичной отгонке АН и добавлении ДМФ образовывался прозрачный раствор, пригодный для изготовления волокна.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Добрецов С. Л., Ломоносова Н. В., Стельмах В. Р. Высокомолек. соед. Б, 1969, т. 11, № 10, с. 782.
2. Кимура Томиаки, Омуря Ясухиро. Пат. 57-43035 (Япония).— Опубл. в РЖХим., 1980, 1C403П.
3. Кимура Томиаки, Омуря Ясухиро, Мукаи Сэйити. Пат. 57-43036 (Япония).— Опубл. в РЖХим., 1980, 1C402П.
4. Canterino R. J. Пат. 4216301 (США).— Опубл. в РЖХим., 1980, 6C336П.
5. Иванчев С. С., Шумный Л. В., Коноваленко В. В. Высокомолек. соед. А., 1980, т. 22, № 12, с. 2735.
6. Липатов Ю. С., Нестеров А. Е., Грищенко Т. М., Веселовский Р. А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971, с. 536.
7. Миловская Е. Б., Замойская Л. В., Конн Е. А. Успехи химии, 1969, т. 38, № 5, с. 928.
8. Midland M. M., Brown H. C. J. Amer. Chem. Soc., 1974, v. 93, № 6, p. 1506.

Охтинское научно-производственное  
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию  
22.IX.1982

УДК 541.64 : 539.199

#### О ХАРАКТЕРЕ ВЛИЯНИЯ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ЛОКАЛЬНОЕ ДВИЖЕНИЕ В ГУСТОСШИХ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРАХ

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

Известно [1, 2], что низкотемпературная релаксация ( $\beta$ -переход) в эпоксидных полимерах связана с движением оксиэфирных фрагментов  $-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{O}-$ . При введении в эти полимеры низкомолекулярных жидкостей, проявляющих пластифицирующее или антипластифицирующее действие, происходит существенное понижение интенсивности  $\beta$ -релаксационного перехода [3, 4].

Подавление интенсивности локального движения в присутствии низкомолекулярных жидкостей характерно также для целого ряда линейных полимеров [5–9], тогда как крупномасштабная подвижность сегментального типа при этом возрастает. Этот эффект обычно объясняют ограничением подвижности соответствующих структурных единиц, обусловленным

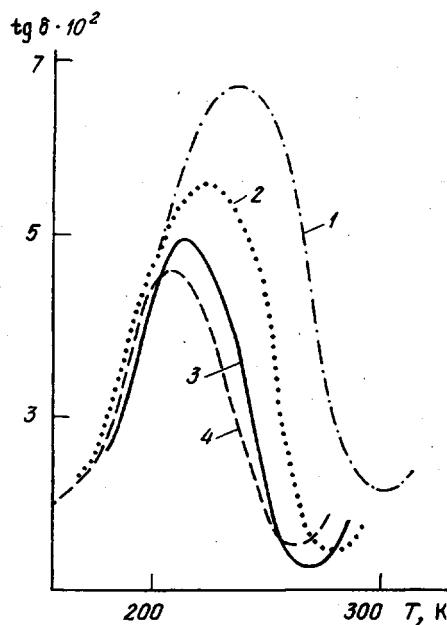
действием двух факторов. Во-первых, заполнением свободного объема в полимерах малыми молекулами [3, 7, 8, 10]; во-вторых, образованием физических связей с гидроксильной группой оксиэфирного фрагмента [4, 6, 11, 12].

Необходимо, однако, отметить, что действие обоих факторов должно приводить к сдвигу спектра локальных механических потерь в сторону более высоких температур. В то же время многочисленные экспериментальные данные указывают на обратный характер влияния низкомолекулярных жидкостей на температурное положение  $\beta$ -максимума механических потерь. Это отчетливо видно из рисунка, где приведены полученные данные для системы диглицидиловый эфир резорцина – 2,6-диаминопиридин с добавками диэтиланилина, проявляющего пластифицирующее действие [13], что соответствует общему характеру влияния низкомолекулярной жидкости на локальное движение.

Указанных противоречий можно избежать, если учесть, что параметры  $\beta$ -перехода в эпоксидных полимерах определяются не только количеством и энергетикой движения собственно оксиэфирных фрагментов как индивидуальной кинетической единицы, но и характером их взаимодействия с окружающей средой.

Действительно, ряд фактов, и в первую очередь наличие компенсационного эффекта [14], свидетельствует о кооперативном характере движения этих единиц. Это означает, что движение оксиэфирного фрагмента должно затрагивать ряд других структурных элементов и сопровождаться неупругой деформацией некоторого объема, отличного от объема самого фрагмента. Размер области, в которой происходит неупругая деформация, определяет релаксационную способность данной кинетической единицы, т. е. удельную величину потерь механической энергии, и должен зависеть от ее внутри- и межцепного окружения. Поэтому можно говорить о внутри- и межцепной кооперативности, подразумевая при этом характер возмущения окружающей среды элементарным актом движения оксиэфирного фрагмента. Очевидно, что введение малых молекул должно понижать межцепную кооперативность, что равносильно уменьшению эффективного размера кинетической единицы или размера области неупругой деформации. Внутрицепная кооперативность зависит от густоты сшивания и от способа ее регулирования. Иными словами, молекулы низкомолекулярных жидкостей изменяют характеристику среды — уменьшают эффективную микроповязкость и, как следствие, удельную величину механических потерь. Это означает, что введение малых молекул в эпоксидную матрицу должно не затормаживать, а облегчать локальную подвижность, о чем свидетельствует сдвиг спектров механических потерь в низкотемпературную область.

Рассмотренный выше характер влияния низкомолекулярных жидкостей на молекулярную подвижность хорошо согласуется с известными



Температурная зависимость тангенса угла механических потерь для системы диглицидиловый эфир резорцина – 2,6-диаминопиридин-диэтиланилин, добавляемый в количестве 0 (1), 2 (2), 4 (3) и 8 вес.% (4)

фактами возрастания в их присутствии крупномасштабной подвижности сегментального типа.

Обсуждаемый механизм характерен для любых низкомолекулярных жидкостей независимо от характера их действия (антипластифицирующего или пластифицирующего) на другие свойства полимера. Заметим, что аналогичным образом (но в разной степени) низкомолекулярные жидкости влияют на  $\alpha$ -релаксационный процесс.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Dammont F. R., Kwei T. K. *Polymer Sci.* A-2, 1967, № 15, p. 761.
2. Олейник Э. Ф., Руднев С. Н. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 11, с. 2482.
3. Hata N., Yamauchi R., Kumanatani J. *J. Appl. Polymer Sci.*, 1973, v. 17, № 7, p. 2173..
4. Хозин В. Г., Султанов Р. М., Прохорова Н. С. *Механика полимеров*, 1975, № 2, с. 218.
5. Bohn L. *Kunststoffe*, 1963, v. 53, № 11, p. 826.
6. Pezzin G., Ajroldi G., Garbuglio C. *J. Appl. Polymer Sci.*, 1967, v. 11, № 12, p. 2553.
7. Robeson L. M., Faucher I. A. *J. Polymer Sci. B*, 1969, № 21, p. 35.
8. Wyzgorski M. G., Yeh G. S. *J. Polymer J.*, 1973, v. 4, № 1, p. 29.
9. Штаркман Б. П. *Пластификация поливинилхлорида*. М.: Химия, 1975, с. 248.
10. Хозин В. Г., Фаррахов А. Г., Чистяков В. А., Прокопьев В. П., Воскресенский В. А. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 10, с. 2293.
11. Гурман И. М., Гриневская Л. А., Гринева Н. С., Храмова Т. С., Фрейдин А. С., Шолохова А. В., Брандман Г. С., Акугин М. С., Шабадаш А. М., Слоним И. Я. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 14, с. 1803.
12. Hata N., Kumanatani J. *J. Appl. Polymer Sci.*, 1977, v. 21, № 5, p. 125.
13. Анискина Т. А., Смирнов Ю. Н., Штейнберг В. Г., Розенберг В. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 11, с. 2528.
14. Штейнберг В. Г., Ефремова А. И., Розенберг В. А. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 6, с. 1259.

Отделение Института химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
25.IX.1982.

УДК 541.64:536.7

#### ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ СМЕШЕНИЯ С ВОДОЙ ОЛИГООКСИПРОПИЛЕНПОЛИОЛОВ

*Медведь З. Н., Петрова Н. И., Тараканов О. Г.*

Смеси олигооксипропиленполиолов (ОПП) с водой являются компонентами реакционных систем для получения пенополиуретанмочевин, физико-химические свойства которых зависят от распределения мочевинных групп в сополимере, а последнее обусловлено распределением воды в олигоэфирах. Между тем в литературе практически отсутствуют сообщения об изучении термодинамических функций смешения ОПП с водой, особенно полиолов повышенной функциональности. Такие олигоэфиры применяются на практике для получения жестких пеноматериалов. Объектами изучения в работах [1, 2] были единичные образцы олигооксипропилендиолов (ОПД).

Цель данной работы — изучение термодинамических функций смешения и расчет параметра взаимодействия с водой ОПД с  $M=310, 620, 1020$  и олигооксипропилентриола (ОПТ) с  $M=920$ , содержание гидроксильных групп в котором равнялось их содержанию в диоле с  $M=620$ .

На рис. 1 представлены зависимости относительного давления паров воды от концентрации олигоэфиров. Как видно из рисунка, область низких концентраций олигоэфиров характеризуется положительными отклонениями давления пара от идеальности. С увеличением молекулярной массы ОПД положительные отклонения наблюдаются до все больших содержаний олигоэфира в растворе и для ОПД с  $M=1020$  они имеют место при любых концентрациях олигоэфира. Область высоких концентраций олигоэфиров, как правило, характеризуется отрицательными отклонениями дав-