

Из вышеизложенного следует, что соотношение Марка — Куна с постоянным значением a в применении к жесткоцепным полимерам является грубым приближением, оправданным только в узком интервале изменения M . При этом величина экспоненты a существенно зависит отоперечных размеров молекулярной цепи, что необходимо учитывать при анализе экспериментальных данных. Соотношение Марка — Куна является чисто эмпирической зависимостью и не может служить основой для далеко идущих выводов о структуре изучаемого полимера, что не всегда учитывается при его использовании.

ЛИТЕРАТУРА

1. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1965.
2. Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 5, с. 944.
3. Yamakawa H., Fuji M. Macromolecules, 1974, v. 7, № 1, p. 128.
4. Yamakawa H., Yoshizaki T. Macromolecules, 1980, v. 13, № 3, p. 633.
5. Цветков В. Н., Штенникова И. Н., Битовская М. Г., Рюмцев Е. И., Пекер Т. В., Гетманчук Ю. П., Лавренко П. Н., Бушин С. В. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 3, с. 566.
6. Цветков В. Н. Успехи химии, 1969, т. 28, № 11, с. 1674.

Институт физики при Ленинградском
государственном университете
им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
26.IV.1982

УДК 541.64:542.954:547.288.15

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ ЧЕТЫРЕХЪЯДЕРНОГО ОЛИГОМЕРА ГЕКСАМЕТИЛЕНТЕТРАМИНОМ

*Баярстанова Ж. Ж., Курбангалиева Г. В., Ерденова Ш. Е.,
Серебрякова Т. В.*

Изучение процессов взаимодействия углеводородфенолформальдегидных олигомеров с гексаметилентетрамином (ГМТА) представляет определенный интерес. Содержание значительных количеств ароматических структур в составе углеводородфенолформальдегидных олигомеров улучшает физико-механические и теплофизические свойства изделий из них. Вместе с тем за счет уменьшения количества фенольных гидроксилов по сравнению с фенолформальдегидными смолами повышается стойкость к воде и улучшаются диэлектрические свойства резитов на основе феноформолитов.

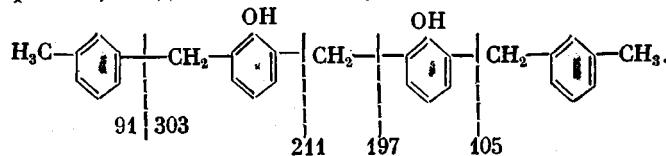
В данной работе исследовали четырехъядерный олигомер, образующийся с выходом 60% при фенолизе *n*-диксилилформала — одного из основных продуктов конденсации толуола с формальдегидом в кислой среде [1]. При взаимодействии с ГМТА четырехъядерный олигомер может переходить в неплавкое и нерастворимое состояние.

Цель настоящей работы — изучение процесса взаимодействия ГМТА с четырехъядерным олигомером при различных условиях отверждения.

Отверждение олигомера проводили в температурном интервале 140–200°; количество ГМТА варьировали в пределах 5–15%. Неотверженную часть экстрагировали в аппарате Сокслета смесью спирт: ацетон в соотношении 1:1. Продукты отверждения изучали по данным элементного анализа, ИК-спектроскопии. Кривые ДТА и ТГА снимали на дериватографе при скорости нагревания 7 град/мин. Навеска вещества 100 мг. ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-20 по стандартной методике. Масс-спектры записаны при ионизирующем напряжении 70 В на приборе МИ-1305.

Пуск вещества осуществляли из стеклянной ампулы, помещенной в керамическую трубку источника ионов.

Четырехъядерный олигомер по данным элементного анализа и по величине $M=410$ имеет эмпирическую формулу $C_{29}H_{28}O_2$. На основании данных масс-спектрометрии олигомер представляет собой молекулу, состоящую из двух концевых толильных ядер и двух расположенных в середине ядер фенола, соединенных между собой метиленовыми мостиками



Цифры под формулой — значения m/e .

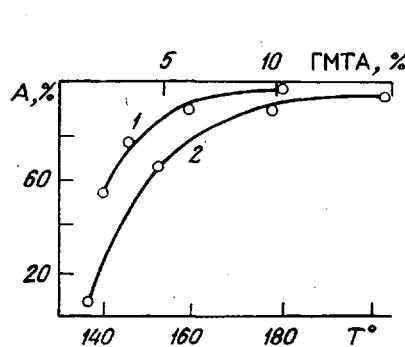


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость степени отверждения A четырехъядерного олигомера от температуры (1) и от количества ГМТА (2)

Рис. 2. ИК-спектры исходного (1) и отверженного (2) четырехъядерного олигомера

Увеличение температуры до 180° и количества ГМТА до 15% (рис. 1) повышает степень отверждения продукта до 98%. Установлено, что количество образующихся при этом летучих (аммиака) пропорционально количеству отвердителя. Кроме того, в состав отверженного продукта входит до 40–50% введенного с ГМТА азота, причем с увеличением взятого для отверждения ГМТА повышается содержание азота в отверженном продукте, а повышение температуры понижает содержание азота. При температуре отверждения 200° в течение 2 ч в присутствии 10% ГМТА остается 3% азота. Время отверждения при 160° составляет 300 с, а при 180° — 160 с.

Высокая степень отверждения четырехъядерного олигомера (97–98%) достигается при 160 – 180° с 10–15% ГМТА.

На рис. 2 представлены ИК-спектры исходного и отверженного при 160° олигомера с 10% ГМТА. Появление в спектре отверженного продукта пиков, соответствующих четырехзамещенным бензольным ядрам в области 1480 и 860 cm^{-1} , свидетельствует о прохождении процесса отверждения. Усиливается также интенсивность полос в области 1440 и 2960 cm^{-1} из-за увеличения количества CH_2 -групп в процессе сшивания. Наряду с этим уменьшается интенсивность полос 1510 , 770 и 830 cm^{-1} , что соответствует уменьшению доли двух- и трехзамещенных бензольных колец. О внедрении азота в полимерную цепь свидетельствует появление новой полосы поглощения в области 1640 cm^{-1} , соответствующей деформационному колебанию вторичной аминогруппы, и слабого пика в области 1000 cm^{-1} , присущего валентным колебаниям связей $\text{C}-\text{N}$ чистого ГМТА [2]. С увеличением количества ГМТА наблюдается постепенное увеличение интенсивности поглощения в области 1640 cm^{-1} .

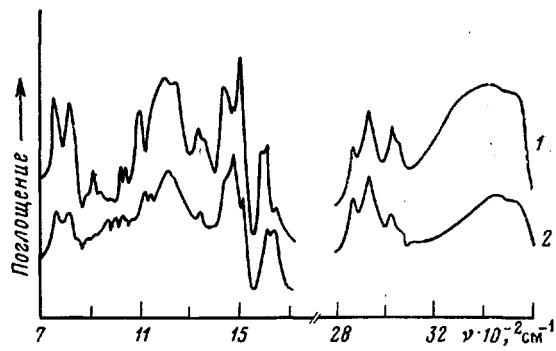


Рис. 2

Образование метиленаминных группировок — одна из промежуточных стадий процесса спивания, а уменьшение содержания азота свидетельствует о том, что с повышением температуры метиленаминные группировки переходят в метиленовые.

На рис. 3 представлены кривые ТГА и ДТА четырехъядерного олигомера с 10% ГМТА. Начало потери в весе происходит при 140–180° с максимумом при 160°. На термограммах исходного олигомера термиче-

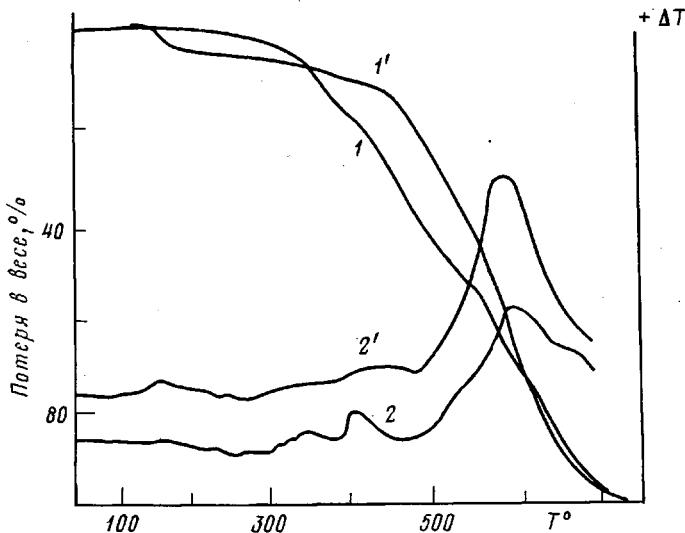


Рис. 3. Кривые ТГА (1, 1') и ДТА (2, 2') исходного (1, 2) и отверженного (1', 2') четырехъядерного олигомера

ские эффекты в этом температурном интервале отсутствуют. На кривой ДТА смеси олигомера с ГМТА имеется небольшой эндотермический пик при 130°, связанный с разрушением валентных связей С—N в молекуле ГМТА, распад которого сопровождается выделением аммиака и образованием диметиленаминных и метиленовых радикалов; затем идет экзотермический процесс присоединения диметиленаминных и метиленовых радикалов к фенольному ядру [3].

Далее идет процесс доотверждения (в температурном интервале 280–350°), а при дальнейшем нагревании начинаются процессы термоокислительной деструкции.

Потери в весе при 300, 400 и 500° соответствуют 5, 11 и 23%. Термостойкость отверженного продукта выше исходного.

ЛИТЕРАТУРА

1. Баярстанова Ж. Ж., Ерденова Ш. Е., Серебрякова Т. К., Баймуханова С. Х. Пласт. массы, 1978, № 6, с. 11.
2. Аламинов Хр. Аз., Маркова Г. Кр., Димова И. А. Химия и индустрия, 1976, т. 48, № 1, с. 6.
3. Каменский И. В., Кузнецов Л. Н., Кочнов И. Н., Жердов Ю. В. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 1, с. 216.

Институт химических наук
АН КазССР

Поступила в редакцию
14.V.1982