

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СЕТЧАТЫХ ПОЛИЭПОКСИДОВ
НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДИАННЫХ ОЛИГОМЕРОВ
И ПОЛИАМИНОФЕНИЛЕНСУЛЬФИДА**

Сергеев В. А., Неделькин В. И., Тимофеева Г. А.,
Новиков В. У., Юферов А. М., Кочергин Ю. С.,
Кобзева Т. И., Лапицкий В. А., Ерж Б. В.

Недавно прямой поликонденсацией анилина с серой в массе нами синтезированы низкоплавкие полиаминофениленсульфиды (ПАФС) с первичными аминогруппами в боковой цепи [1, 2]. Учитывая доступность сырьевой базы и технологии для их промышленного выпуска, считали целесообразным использовать эти ароматические полiamины в качестве отвердителя эпоксидных олигомеров. С этой целью было проведено отверждение с помощью ПАФС эпоксидианового олигомера ЭД-20 и изучены некоторые свойства полученных сетчатых полизэпоксидов. Низкая температура размягчения ($60\text{--}90^\circ$) и растворимость ПАФС в ЭД-20 способствовали совмещению компонентов и получению внешне однородных образцов.

Свойства сетчатых полизэпоксидов на основе ЭД-20 и ПАФС

Полимер, №	Сульфидность в отвердителе %	Количество отвердителя на 100 в. ч. ЭД-20, вес. ч.	Содержание в отверженном полимере, %		Скорость звука в отверженном полимере, м/с	T_g	Тангенс угла механических потерь $\tan \delta$	Прочность		Твердость по Бринелю, кг/см ²
			серы	золь-фракции				на удар, кг·см/см ²	на изгиб, кг/см ²	
1	1,0	28,6	7,62	0,34	1460	310	206	0,53	2,60	550,5
2	1,5	32,3	8,42	0,20	1460	280	206	0,47	3,77	620,0
3	2,0	36,0	9,13	0,10	1510	217	196	0,72	4,15	903,4
4	3,0	43,4	10,44	0,35	1320	180	201	0,95	4,20	690,0

После заливки в форму и отверждения были получены монолитные прозрачные образцы сетчатых полизэпоксидов, физико-механические свойства которых приведены в таблице. Как видно, ПАФС довольно полно отверждает эпоксидиановый олигомер. Об этом свидетельствует низкое содержание золь-фракции (0,10–0,35%), а также отсутствие в ИК-спектрах полос поглощения в области 930 и 960 cm^{-1} , характерных для колебаний свободных эпоксициков.

По данным динамического ТГА на воздухе, 5%-ная потеря в весе у отверженных полизэпоксидов наблюдается при $\sim 300^\circ$. Согласно термо-механическим испытаниям, теплостойкость композиций мало зависит от количества отвердителя (деформация при 250° составляет 5–15%), и полученные сетчатые полизэпоксиды не размягчаются до температуры разложения (320–340°).

С увеличением количества отвердителя с 28,6 до 36,0 вес. ч. на 100 вес. ч. ЭД-20 прочность полизэпоксидов на удар и на изгиб возрастает с 2,6 кг·см/см² и 550 кг/см² у полизэпоксида 1 до 4,15 кг·см/см² и 903,36 кг/см² у полимера 3 (таблица). Дальнейшее увеличение количества отвердителя до 43,4 вес. ч. не ведет к повышению прочности полимера. Полученные сетчатые полизэпоксиды далее были исследованы акустическим методом.

На рис. 1 представлена температурная зависимость скорости звука C и тангенс угла механических потерь $\tan \delta$ для образцов эпоксидианового

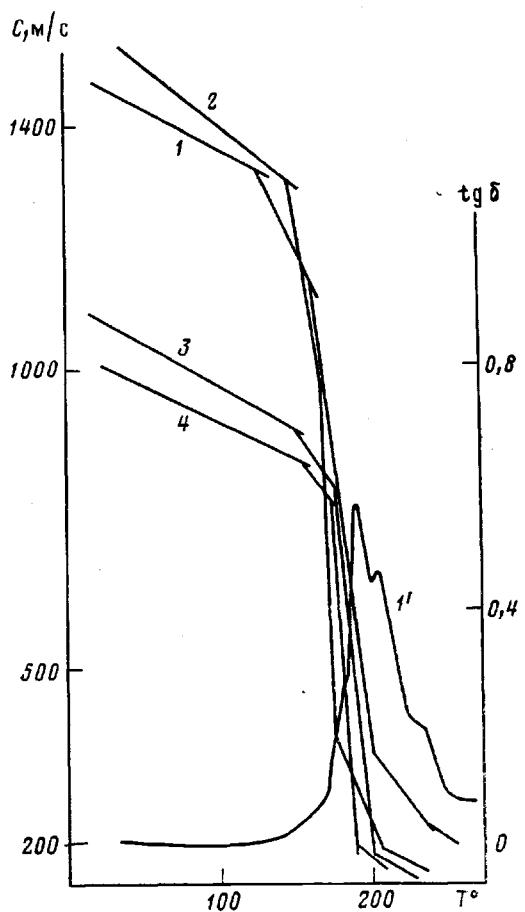


Рис. 1

Рис. 1. Температурная зависимость скорости звука (1–4) и тангенса угла механических потерь ($1'$) сетчатых полиэпоксидов. Номера кривых соответствуют номерам полимеров в таблице Рис. 2. Зависимость T_c от содержания серы в отверженных полиэпоксидах.

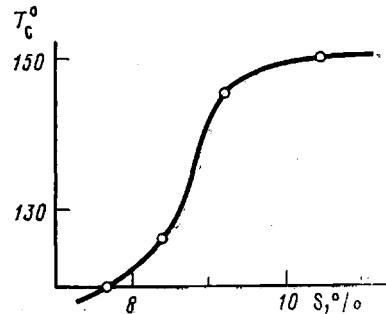


Рис. 2

олигомера с различным количеством отвердителя. На зависимости C_t наблюдаются два перегиба в области температур $130\text{--}180^\circ$, а на кривой $\text{tg } \delta$ наблюдаются два максимума, что свидетельствует о существовании двух релаксационных переходов, которые, по-видимому, относятся к различным структурным организациям в сетчатом полиэпоксиде. За температуру стеклования T_c принята точка первого излома кривой C_t , т. е. начала расстекловывания системы (результаты обработки кривых приведены в таблице). Вместе с тем температурное положение α -перехода T_α на температурной зависимости $\text{tg } \delta$ смещается в сторону пониженных температур с увеличением содержания отвердителя. Одновременно понижаются и упругие свойства в высокоэластическом состоянии (C_{520}), что указывает на понижение плотности сшивки полиэпоксида. В то же время T_c возрастает с увеличением содержания серы в отверженных образцах (рис. 2).

Ранее наблюдалось, что увеличение содержания серы в полиэпоксидах, отверженных олигофениленсульфидсульфон- α,ω -диамином, влечет за собой повышение T_c [3]. При этом максимальное значение T_c у полиэпоксидов, отверженных ПАФС и телехелевым олигомерным диамином с SO_2 -группой, примерно одинаково и равно $\sim 155^\circ$. Этот факт, по-видимому, указывает на то, что основное влияние на T_c полученных серосодержащих полиэпоксидов оказывают межмолекулярные взаимодействия за счет наличия серы, независимо от того, находится ли сера в виде сульфидных или SO_2 -групп.

Таким образом, ПАФС могут быть использованы в качестве отвердителей эпоксидных олигомеров, а полученные при этом сетчатые полизепоксиды имеют повышенную T_c , значение которой можно регулировать изменением содержания серы в отвердителе и соответственно в полизепоксидах.

Синтез, строение и свойства ПАФС описаны нами ранее [1]. Его брутто-формула $-[-C_6H_3(NH_2)S_x]_n-$. Расчет количества отвердителя в композиции с эпоксидным олигомером проводили, исходя из содержания первичных аминогрупп 9% по известной формуле [4]. Поскольку ПАФС содержит моно- и дисульфидные связи примерно в равном соотношении (сульфидность $x=1,5$), для определения влияния количества отвердителя на свойства сетчатых полизепоксидов значение x в формуле условно варьировали от 1 до 3, что изменяло расчетную ММ отвердителя и соответственно его содержание в композиции. Отверждение композиции проводили по режиму: 70° – 1 ч, 85° – 1 ч, 100° – 4 ч, 140° – 4 ч, 160° – 1 ч, 180° – 1 ч, хотя следует отметить, что система структурируется уже при 120°.

Физико-механические характеристики определяли на приборе «Динстарт» (ГДР) на образцах размером 10×15×4 мм. Твердость по Бринелю определяли на твердометре для пластмасс ТП-1. ТГА проводили на дериватографе МОМ (Венгрия) при нагревании на воздухе со скоростью 5 град/мин. Акустические свойства, термомеханические кривые, золь-фракцию и ИК-спектры определяли в описанных ранее условиях [3].

ЛИТЕРАТУРА

1. Сергеев В. А., Неделькин В. И., Тимофеева Г. А., Цыряпкин В. А., Юферов А. М., Кумсков Н. А., Лукьянова Л. К., Аккуратова О. Л., Пугина З. И. А. с. 1102794 (СССР). – Опубл. в Б. И., 1984, № 26, с. 59.
2. Сергеев В. А., Неделькин В. И., Тимофеева Г. А., Бахмутов В. И., Юферов А. М., Цыряпкин В. А. Высокомолек. соед. Б, 1985, т. 27, № 10, с. 740.
3. Сергеев В. А., Неделькин В. И., Новиков В. У. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 6, с. 1311.
4. Торопцева А. М., Белогородская К. В., Бондаренко В. М. Лабораторный практикум по химии и технологиям высокомолекулярных соединений. Л.: Химия, 1972, с. 242.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова
АН СССР

Поступила в редакцию
26.II.1985

УДК 541.64:539.3

ВЛИЯНИЕ АНГАРМОНИЗМА МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ СВЯЗЕЙ НА МЕХАНИЗМЫ НЕУПРУГОЙ ДЕФОРМАЦИИ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Козлов Г. В., Микитаев А. К.

В настоящей работе исследована зависимость вкладов основных механизмов неупругой деформации в ударную связь A_p от ангармонизма межмолекулярных связей при изменении размеров образцов ПММА.

Использован промышленный ПММА марки СОЛ (ГОСТ 15 809-70) в виде листа名义альной толщины 4 мм, из которого вырезаны образцы для ударных испытаний шириной 4 мм и толщиной D , изменяемой в пределах 3–10 мм. Испытания выполнены на маятниковом копре UT^{1/4}, оснащенном пьезоэлектрическим датчиком нагрузки. Полученные с помощью запоминающего осциллографа диаграммы нагрузки – время позволили рассчитать модуль упругости E [1]. Испытано три серии образцов: образцы без надреза, образцы с острым надрезом длиной $a \approx 0,1$ мм и образцы, у которых длина острого надреза варьировалась по мере изменения D так, чтобы выполнялось неравенство $a/D \geq 0,1$. Выполнение последнего неравенства необходимо для того, чтобы образцы третьей серии нагружались в условиях плоскодеформированного состояния [2], где единственным механизмом неупругой деформации является крейзование.

Испытания выполнены при 295 К. Каждая экспериментальная точка представляет собой усреднение 10 испытаний. Оценка абсолютных вкладов крейзования A_p^* и сдвига A_p^c в ударную вязкость A_p выполнена по методике работы [2].