

При получении полимеров из мономерного диэпоксида (ДГМФ), т. е. при дальнейшем увеличении густоты сетки, образуются значительно более теплостойкие полимеры, температуры стеклования которых даже при «холодном отверждении» диаминами лежат выше 100° (табл. 2).

Таблица 2

Термические свойства полимеров на основе ДГМФ и ДГЭ, отверженных различными аминами

Амин	T_c°	$T_{10\%}^\circ$	T_c°	$T_{10\%}^\circ$
	на основе ДГМФ		на основе ДГЭ	
Диэтилентриамин	100	240	75	—
<i>m</i> -Фенилендиамин	120	230	110	275
<i>o</i> -Фенилендиамин	115	210	100	230
4,4'-Диаминодифенилметан	115	250	—	—

Заметный вклад в теплостойкость вносит наличие в структуре ДГМФ полярной фосфорильной группы. Для сравнения у соответствующих полимеров на основе диглицидилового эфира (ДГЭ) — бесфосфорного аналога ДГМФ — температуры стеклования ниже на 10–20°, хотя густота сетки (число узлов в единице объема, рассчитанное по равновесному модулю высокозластичности) у полимеров на основе ДГЭ значительно выше, чем у образцов на основе ДГМФ, — соответственно $24,2 \cdot 10^{20}$ и $13,4 \cdot 10^{20}$ см⁻³.

ЛИТЕРАТУРА

1. Энтелис С. Г., Евреинов В. В., Кузнецов А. И. Реакционноспособные олигомеры. М.: Химия, 1985, с. 10.
2. Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров/Под ред. Коршака В. В. М.: Наука, 1980, с. 97.
3. Зуев Б. М., Губанов Э. Ф., Ризположенский Н. И., Кудрявцев Б. В., Степашкина Л. В., Диколенко Э. П. А. с. 794054 (СССР). — Опубл. в Б. И., 1981, № 1, с. 101.
4. Ризположенский Н. И., Бойко Л. В., Зверева М. А. Докл. АН СССР, 1964, т. 155, № 5, с. 1137.
5. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. М.: Энергия, 1973.

Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова КФАН СССР

Поступила в редакцию
4.IV.1986

УДК 541.64:536.7

**ДИАГРАММА ФИЗИЧЕСКИХ СОСТОЯНИЙ СМЕСЕЙ
СЕГМЕНТИРОВАННОГО ПОЛИЭФИРУРЕТАНА
С ТРИФЕНИЛФОСФАТОМ**

Петров В. И., Рабинович И. Б., Зарудаева С. С.

В последние годы для получения полимерных материалов с повышенной эластичностью и высокой морозостойкостью применяют смеси промышленных полимеров (ПВХ, ПЭ, производных целлюлозы) с ПУ и пластификаторами [1]. В связи с этим важно изучение пластификации самого ПУ. Ранее изучали свойства смесей этого полимера с диметилфталатом [2]. В данной работе исследованы пластификация сегментированного полиэфируретана (СПЭУ) трифенилфосфатом (ТФФ) и стеклование их смесей, получена диаграмма физических состояний системы СПЭУ — ТФФ.

Изучали СПЭУ марки «Витур Т-1413-85» (ТУ 6-05-221-526-82). Он представляет собой сополимер олигоэтиленбутиленгликольдипината (ОЭБА) с $M=2200$; 1,4-бутенгликоля и 4,4'-дифенилметандиизоцианата в мольном отношении 1 : 3 : 4. M_n СПЭУ составляла $4,5 \cdot 10^4$. При элементном анализе его найдено, %: C 61,9; H 7,0; N 3,4; O 27,7. Вычислено, %: C 61,5; H 6,9; N 3,2; O 28,4.

ТФФ (ТУ 6-05-1611-78) был дополнительно очищен методом молекулярной дистилляции. Суммарное содержание примесей в очищенном образце, определенное калориметрически по депрессии $T_{пл}$, составляло 0,3 мол. %.

Образцы смесей, содержащие <15 вес.% пластификатора, получали экструзионным методом. При большем содержании пластификатора образцы получали смешением компонентов, причем смеси выдерживали в термостате при 473 К в течение 4 ч. Методами исследования были адиабатная калориметрия и ДТА. Теплоемкость C_p в области 80–330 К изучали в вакуумном адиабатическом калориметре с погрешностью 0,5 %. Аппаратура и методика эксперимента подробно описаны в работе [3]. ДТА в области 150–520 К проводили на установке, сконструированной на базе про-

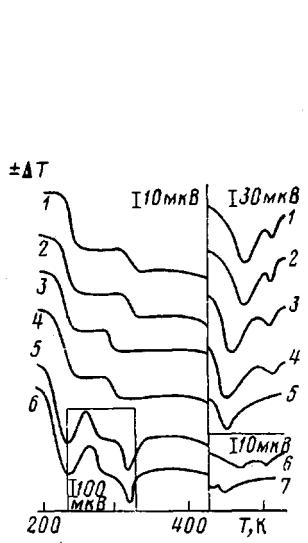


Рис. 1

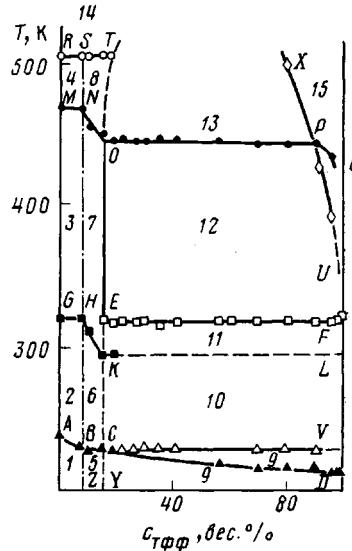


Рис. 2

Рис. 1. Кривые ДТА для СПЭУ (1) и его смесей с ТФФ, содержащих 7,0 (2); 15,0 (3); 18,9 (4); 69,7 (5); 79,5 (6) и 90,5 вес.% ТФФ (7)

Рис. 2. Диаграмма состояния системы СПЭУ – ТФФ. Пояснения в тексте

граммного регулятора температуры ПРТ-1000М [4]. Вес образцов 0,5–0,8 г, скорость нагревания 0,042 град./с. Температуру образца и разность температур между образцом и эталоном фиксировали комбинированной хромель-копелевой термопарой с погрешностью 1 %. Кривые ДТА записывали автоматически двухкоординатным самописцем. За T_c принимали температуру середины прямолинейного участка аномального хода дифференциальной кривой, а за $T_{пл}$ – температуру максимального эндотермического отклонения кривой ДТА от нулевого значения.

Использованный СПЭУ имеет доменную структуру, которая образована в результате микросегрегации гибких и жестких блоков полимера. Гибкие (мягкие) блоки СПЭУ, образованные участками цепей ОЭБА, полностью аморфны и их $T_c=237$ К (рис. 1, кривая 1). Для частично кристаллических жестких уретановых блоков $T_c=320$ и $T_{пл}=470$ К. При 506 К происходит термическая гомогенизация СПЭУ, т. е. взаимное растворение гибких и жестких блоков. Указанные температуры близки к соответствующим литературным данным для сегментированных ПУ, содержащих те же блоки [1, 5].

Термодинамические свойства ТФФ подробно изучены в работе [6]. На кривой ДТА в области 150–520 К проявляются расстеклование ($T_c=-212$ К), кристаллизация переохлажденной жидкости и последующее плавление ($T_{пл}=322$ К).

Калориметрически изучали смеси СПЭУ – ТФФ, содержащие 55,8 и 79,5 вес.% пластификатора, а методом ДТА исследованы 15 образцов композиций с концентрацией ТФФ от 4 до 98 вес.%. На кривых температурной зависимости теплопемкости C_p^0 , а также на кривых ДТА (рис. 1) всех изученных смесей проявляются расстекловывание аморфных областей гибких и жестких блоков (соответственно при 200–250 и 285–335 К), плавление кристаллических жестких блоков (при 410–495 К) и термическая гомогенизация блок-сополимера (при 506 К).

На кривых $C_p^0=f(T)$ смесей, содержащих ≥ 15 вес.% пластификатора, наблюдали кристаллизацию и плавление индивидуального ТФФ (из-за того что его содержание избыточно над растворимостью в СПЭУ). Для расчета растворимости пластификатора в полимере методом непрерывного ввода энергии в калориметр определили энталпию плавления кристаллов ТФФ, образовавшихся в образцах, содержащих 55,8 и 79,5 вес.% ТФФ. По отношению полученной величины к удельной энталпии плавления ТФФ [6] определили содержание кристаллов в каждом из образцов. Количество растворившегося в сополимере пластификатора определили по разности суммарного веса его в образце и веса закристаллизовавшейся части. По калориметрическим данным, растворимость ТФФ в СПЭУ составляет $14,5 \pm 1,0$ вес.% около температуры плавления ТФФ.

По результатам физико-химического анализа построена диаграмма физических состояний системы СПЭУ – ТФФ (рис. 2). На диаграмме $ABCV$ – линия стеклования раствора ТФФ в гибких блоках СПЭУ в условиях, при которых избыток ТФФ над его растворимостью в СПЭУ закристаллизован; CD – линия стеклования указанного раствора и избытка ТФФ над его растворимостью СПЭУ (наблюдается только одна область расстекловывания вследствие микрогетерогенного распределения данного раствора в стеклообразной матрице ТФФ при размерах частиц раствора до нескольких микрон); GH – линия стеклования аморфных жестких блоков СПЭУ (без пластификатора); HKL – линия стеклования растворов ТФФ в аморфных жестких блоках; EF – линия плавления фазы кристаллического ТФФ (избытка его над растворимостью в полимере); $MNOPQ$ – линия плавления кристаллических жестких блоков СПЭУ; RST – линия гомогенизации СПЭУ; EOT и UX – ветви бинодали смесей СПЭУ – ТФФ; ZS – линия, разделяющая области растворов ТФФ в мягких блоках СПЭУ и смесей этих растворов с растворами ТФФ в жестких блоках СПЭУ; линия $YCKEOT$ отделяет смеси, содержащие только растворы ТФФ в СПЭУ, от смесей, которые, кроме того, содержат кристаллический ТФФ (до 320 К) или раствор СПЭУ в ТФФ.

Из диаграммы видно, что при введении в СПЭУ до 7 ± 2 вес.% ТФФ он в основном растворяется в мягких блоках СПЭУ, снижая их T_c на 7 К, и не оказывает влияния на T_c и T_{pl} жестких блоков. При добавлении в смесь последующих 8 вес.% ТФФ (от 7 до 15) их растворение происходит уже преимущественно в аморфных жестких блоках. Это вызывает сравнительно резкое снижение их T_c (на 26 К), а также значительную депрессию T_{pl} кристаллических жестких блоков (на 26 К). T_c мягких блоков в интервале 7–14,5 вес.% ТФФ не изменяется (в пределах погрешности определения ее).

При содержании ТФФ в смеси $> 14,5$ вес.% его избыток находится в системе в виде отдельной фазы (кристаллической, стеклообразной или жидкого раствора полимера в ней, в зависимости от температуры и предыстории).

При концентрации ТФФ 14,5 вес.%, отвечающей его растворимости в СПЭУ, концентрационные зависимости T_c и T_{pl} жестких блоков проявляют отчетливый излом. С увеличением содержания ТФФ от 14,5 до 90 вес.% температуры физических переходов не изменяются. Однако при концентрации ТФФ 90 вес.% жидкий СПЭУ растворяется в ТФФ, вслед-

ствие чего происходит снижение $T_{\text{пл}}$ жестких блоков (участок PQ кривой $MNOPQ$).

Диаграмма физических состояний системы СПЭУ — ТФФ содержит 15 областей. Области 1—4 диаграммы отвечают раствору ТФФ в аморфных гибких блоках, кристаллическим (кроме области 4) и аморфным жестким блокам СПЭУ. В областях 5—8 наряду с аморфными растворами ТФФ в гибких и жестких блоках существуют кристаллические жесткие блоки (кроме области 8). В области 9 к фазам области 5 добавляется в зависимости от истории системы либо кристаллический, либо стеклообразный ТФФ. В областях 10 и 11 находятся аморфные растворы ТФФ в гибких и жестких блоках СПЭУ, кристаллические жесткие блоки СПЭУ и кристаллический ТФФ. В областях 12, 13 аморфные растворы ТФФ в гибких и жестких блоках СПЭУ сосуществуют с жидким раствором СПЭУ в ТФФ, а в области 12, кроме того, содержатся кристаллические жесткие блоки. Области 14 и 15 отвечают гомогенной смеси полиуретана и ТФФ. При этом в равновесии находятся только фазы высокоэластических растворов ТФФ в СПЭУ с жидким ТФФ и кристаллические жесткие блоки СПЭУ с их расплавом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Редмэн Р. П. В кн.: Композиционные материалы на основе полиуретанов/Под ред. Бюиста Дж. М.: Химия, 1982, с. 41.
2. Петров В. И., Рабинович И. Б., Зарудаева С. С. Высокомолек. соед. Б, 1985, т. 27, № 1, с. 29.
3. Лебедев Б. В., Литягов В. Я. В кн.: Термодинамика органических соединений. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1976, с. 89.
4. Практическое руководство по термографии/Под ред. Берга Л. Г., Бурмиштровой Н. П., Озеровой М. И., Цурикова Г. Г. Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1976. 222 с.
5. Teitelbaum B. Ya., Yagfarova T. A. J. Thermal. Anal., 1981, v. 22, № 1, p. 67.
6. Рабинович И. Б., Петров В. И., Зарудаева С. С., Овчинников Е. Ю. Журн. физ. химии, 1986, т. 60, № 3, с. 767.

Научно-исследовательский институт
химии при Горьковском государственном
университете им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
4.IV.1986

УДК 541.64 : 547.322

ЭФФЕКТ ОРИЕНТИРОВАННОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛИДЕНХЛОРИДА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ И С МЕТИЛАКРИЛАТОМ НА ВЫТЯНУТЫХ ПОЛИОЛЕФИНОВЫХ ПОДЛОЖКАХ

Власов А. В., Снимщикова А. А., Цетлин Б. Л.

Ранее было показано, что радиационная прививочная полимеризация из газовой фазы на вытянутых синтетических волокнах и пленках мономеров (мономеры первой группы), дающих полимерные цепи, способные принимать конформацию плоского зигзага, приводит к формированию ориентированных структур [1—3]. Наиболее четко выражен этот эффект в случае полимеризации винилиденхлорида (ВДХ), дающего легко кристаллизующийся полимер [4]. Позже аналогичный эффект был обнаружен и при других способах прививочной полимеризации ВДХ [5—7]. При полимеризации же мономеров (мономеры второй группы), из которых образуются полимерные цепи, вынужденные из-за стерических затруднений принимать конформацию спирали, эффект ориентированной полимериза-