

В этой связи становится понятным факт некоторого снижения температуры стеклования СЭПГ: длинные боковые ответвления, образованные вхождением гексена в полимерную цепь, увеличивают флюктуационный свободный объем и облегчают проявление молекулярной подвижности. Таким образом, существенный вклад в вязкоупругие свойства наряду с известными данными о влиянии ММ, ММР и других характеристик вносит композиционная неоднородность макроцепи полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бартенев Г. М., Алигулиев Р. М., Хитеева Д. М., Ботуров К. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 11. С. 2355.
2. Салов С. Ф., Шеин В. С., Погорельская В. П., Коновалова Г. Н. // Каучук и резина. 1987. № 6. С. 18.
3. Сейдов Н. М. Новые синтетические каучуки на основе этилена и олефинов. Баку, 1981. 192 с.
4. Сейдов Н. М., Гусейнов Ф. О., Ибрагимов Х. Д., Абасов А. И., Эфендиев М. А. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 7. С. 1523.
5. Сейдов Н. М., Алигулиев Р. М., Абасов А. И. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 10. № 9. С. 2107.
6. Эфендиева Т. З., Ибрагимов Х. Д., Гусейнов Ф. О., Портянский А. Е. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 10. С. 2392.
7. Киссин К. Б., Ловчиков В. А., Миронюк В. Н., Романихин В. Б. // Каучук и резина. 1981. № 6. С. 5.
8. Погорельская В. П., Салов С. Ф., Галил-оглы Ф. А., Донцов А. А. // Каучук и резина. 1981. № 6. С. 10.
9. Привалко В. П. Молекулярное строение и свойства полимеров. Л., 1986. 240 с.
10. Бартенев Г. М., Алигулиев Р. М., Хитеева Д. М. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 9. С. 2003.
11. Берштейн В. А., Егоров В. М., Емельянов Ю. А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2451.
12. Алигулиев Р. М., Ованесова Г. С., Хитеева Д. М., Оганян В. А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 7. С. 1452.
13. Аскеров В. М., Сейдов Н. М., Абдулаев Р. Д. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 4. С. 932.

Всесоюзный научно-исследовательский
технологический институт по получению
и переработке олефинов

Поступила в редакцию
15.02.89

УДК 541(64+15)

© 1989 А. В. Лукашов, В. В. Феофанов, В. Н. Соловьев,
И. И. Перепечко

РАДИАЦИОННЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИАРИЛАТА И СШИТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

Акустическим методом в интервале 100–500 К определены температурные зависимости скорости звука и тангенса угла механических потерь полиарилата диана изо- и терефталевой кислот, а также его спицтой композиции с ЭД-22, отверженной анигидридом. Исследовано влияние γ -облучения до доз 10 МГр на вязкоупругие свойства и степень спшивания материала. Обсуждается соотношение процессов радиационного спшивания и деструкции.

При применении полиарилатов в условиях радиационных нагрузок важным является вопрос о влиянии ионизирующего излучения на их динамические свойства в широком интервале температур эксплуатации. Динамические механические свойства полиарилатов и полимерных систем на их основе исследовали достаточно широко [1–6]. Определены темпе-

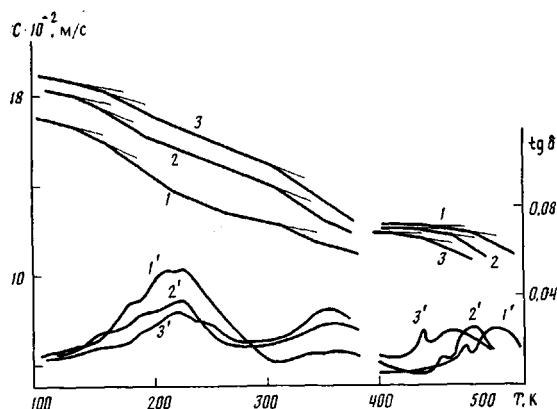


Рис. 1. Температурные зависимости скорости звука (1–3) и механических потерь (1'–3') в полиарилате, облученном на воздухе. Доза облучения 0 (1, 1'), 3 (2, 2') и 10 МГр (3, 3')

ратурные интервалы работоспособности этих материалов, охарактеризованы наблюдаемые процессы молекулярной релаксации. Вопросам радиолиза полиарилатов посвящен ряд работ [7–10]. В частности, в работах [9, 10] установлены механизмы радиационной деструкции и структурирования полиарилатов на основе терефталевой кислоты, фенолфталеина и фенолфлуорена при облучении в вакууме и на воздухе.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния облучения на молекулярную подвижность, процессы молекулярной релаксации и динамические свойства полиарилата и эпоксиполиарилатной композиции, используемых в качестве изоляционного материала [12], в широком интервале температур эксплуатации.

Исследовали полиарилат на основе диана и эквимольной смеси дихлорангидридов изофталевой и терефталевой кислот (пленка толщиной 100 мкм), а также сшитый материал, полученный смешением 100 вес. ч. полиарилата, 98 вес. ч. эпоксидного олигомера ЭД-22, 50 вес. ч. изометилтетрагидрофталевого ангидрида и 5 вес. ч. воды с последующим отверждением при 370 К в течение 2 ч. Облучение образцов проводили на воздухе и в вакууме γ -квантами ^{60}Co при мощности поглощенной дозы 0,6 Гр/с. Температура облучения не превышала 310 К. Измерение вязкоупругих параметров проводили резонансным методом на установке, аналогичной описанной в работах [6, 13] в интервале 95–480 К при частотах 20–2000 Гц. Погрешность в определении динамического модуля упругости E' и тангенса угла механических потерь $\text{tg } \delta$ не превышала 5%, скорости звука с 1%. Измерения проводили на двух частотах, отличающихся в ~ 6 раз, что позволило рассчитать значения энергии активации обнаруженных релаксационных процессов с погрешностью 10–15%.

Проведенные акустические исследования полиарилата (рис. 1) показали, что в рассматриваемом интервале температур наблюдается ряд релаксационных процессов, фиксируемых по изменению температурного коэффициента скорости звука. Переходы, обнаруженные в низкотемпературной области, обусловлены локальной подвижностью малых кинетических элементов. Положение низкотемпературных переходов и сравнительно высокие значения энергии активации соответствующих релаксационных процессов (160 К, 75 кДж/моль; 126 К, 44 кДж/моль) позволяют связать их с размораживанием локальной подвижности фенильных колец диана [5]. Этим переходам соответствует развитый двойной максимум $\text{tg } \delta$ при 210–217 К. При 318 К наблюдается температурный переход на зависимости $c=f(T)$, которому соответствует слабый максимум $\text{tg } \delta$ при 350–370 К. Этот переход может быть обусловлен размораживанием подвижности отдельных сегментов макромолекул. Энергия активации этого процесса составляет 400 кДж/моль.

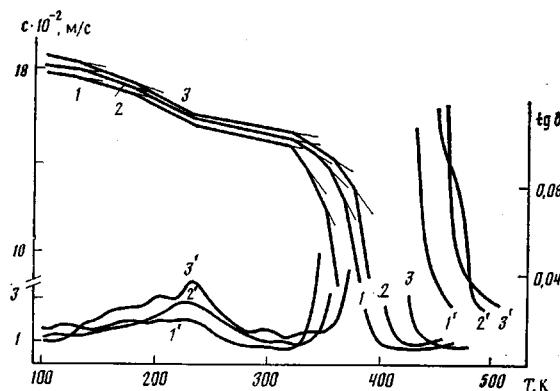


Рис. 2. Температурные зависимости скорости звука (1–3) и механических потерь (1'–3') в спитом эпоксиполиарилатном материале, облученном в вакууме. Доза облучения 0 (1, 1'); 1,5 (2, 2') и 5,5 МГр (3, 3')

В высокотемпературной области исследования пленочных образцов проводили с использованием стальной подложки (80 мкм). В области стеклования на зависимостях $c=f(T)$ наблюдается два перехода (рис. 1). Высокотемпературный переход связан с развитием кооперативной сегментальной подвижности в более упорядоченных областях — кластерах и отождествляется с процессом стеклования $T_c=478$ К. Другой переход T' при 446 К обусловлен развитием кооперативной сегментальной подвижности в менее упорядоченной матрице полимера.

Облучение полиирилата на воздухе до доз 1 МГр не приводит к изменениям температурных зависимостей c и $\text{tg } \delta$. При дальнейшем облучении происходит ограничение мелкомасштабной молекулярной подвижности. Низкотемпературные пики механических потерь значительно уменьшаются. Переход на зависимости $c=f(T)$ при 126 К смешается в сторону повышенных температур. Энергия активации этого процесса увеличивается до 70 кДж/моль при дозе облучения 10 МГр. В то же время у облученного полиирилата облегчается сегментальная подвижность. Переход при 318 К смешается в сторону пониженных температур. Значительно возрастают механические потери при 350–370 К. Энергия активации этого процесса с дозой не изменяется. T_c снижается с дозой и составляет 438 К при 10 МГр. Снижается также температура перехода, предшествующего стеклованию. Разность температур двух указанных переходов составляет 30 К и мало изменяется с дозой облучения. Таким образом, при облучении материала. При этом процессы деструкции происходят в равной мере как в кластерах, так и в межкластерных областях.

Результаты акустических исследований спитой эпоксиполиарилатной композиции представлены на рис. 2. В низкотемпературной области наблюдается два перехода на зависимости $c=f(T)$ при 136 К (50 кДж/моль) и при 194 К (70 кДж/моль), которые могут быть обусловлены размораживанием локальной подвижности фенильных колец диана цепи полиирилата. Данным переходам соответствует слабый максимум $\text{tg } \delta$ при 220–230 К. Мелкомасштабная подвижность в спитом эпоксиполиарилатном материале значительно ограничена. При 318 К на зависимости $c=f(T)$ наблюдается переход, связанный с подвижностью отдельных сегментов макромолекул. Энергия активации этого процесса составляет 400 кДж/моль. В области стеклования на температурной зависимости скорости звука имеются два перехода. Высокотемпературный переход обусловлен развитием кооперативной сегментальной подвижности в кластерах $T_c=350$ К. Другой переход вызван кооперативной сегментальной подвижностью в менее упорядоченной матрице полимера $T'=330$ К. Выше T_c наблюдается плато высококо-

**Акустические параметры эпоксиполиарилатной композиции
в области высокоэластического состояния**

Доза облучения, МГр	T_c , К	C_0 , м/с	M_c	v , м^{-3}	T_c , К	C_0 , м/с	M_c	v , м^{-3}
	воздух				вакуум			
0	350	82,0	1560	790	—	—	—	—
0,012	—	—	—	—	350	82,8	1530	806
0,24	350	85,7	1440	852	—	—	—	—
1,5	364	99,3	1160	1060	367	110,0	921	1340
5,5	372	91,6	1350	910	375	100,5	1190	1030
10,0	382	71,9	2209	557	—	—	—	—

эластичности. Кинетическая теория высокоэластичности связывает значения равновесной скорости звука C_0 , измеренные при T_0 , соответствующих области плато с плотностью пространственной сетки зацеплений полимера v [13]

$$M_c = \frac{3RT_0}{C_0^2}, \quad v = \rho/M_c,$$

где ρ — плотность полимера; M_c — ММ участка цепи между двумя соседними зацеплениями. Рассчитанные значения v и M_c для спитого эпоксиполиарилатного материала представлены в таблице.

При облучении спитого эпоксиполиарилатного материала на воздухе и в вакууме происходит увеличение $tg \delta$ в низкотемпературной области. Переход при 194 К смещается в сторону пониженных температур. Облегчается мелкомасштабная локальная подвижность. T_c увеличивается с дозой при облучении образцов как на воздухе, так и в вакууме, что может быть обусловлено радиационным сшиванием материала. Температура перехода, предшествующего стеклованию, также возрастает. При этом разность температур двух переходов составляет 10–15 К и с дозой не изменяется. Это свидетельствует о том, что радиационные сшивки образуются в равной мере в различных областях аморфного полимера, различающихся по степени упорядоченности. Исследования акустических параметров в области высокоэластического состояния в наибольшей степени характеризуют соотношение процессов радиационного сшивания и деструкции. Значения C_0 экстремальным образом зависят от дозы облучения (таблица). При облучении эпоксиполиарилатной композиции до доз 1,5 Гр плотность пространственной сетки возрастает. В указанном интервале доз преобладают процессы радиационного сшивания. Эффективность сшивания при облучении в вакууме выше, чем при облучении на воздухе. Дальнейшее облучение приводит к преобладанию процессов деструкции, и величина v уменьшается. Наличие кислорода воздуха изменяет соотношение процессов радиационного сшивания и деструкции в пользу последнего.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Слонимский Г. Л., Аскадский А. А., Коршак В. В., Виноградова С. В., Грибова И. А., Чумаевская А. Н., Краснов А. П., Молдабаева М. К. // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 6. С. 1109.
2. Нурмухаметов Ф. Н., Аскадский А. А., Слонимский Г. А., Коршак В. В., Салазкин С. Н., Выгодский Я. С., Виноградова С. В. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 4. С. 812.
3. Никольский О. Г., Аскадский А. А., Слонимский Г. Л. // Механика композитных материалов. 1980. № 5. С. 901.
4. Аскадский А. А. Структура и свойства теплостойких полимеров. М., 1984. 320 с.
5. Никольский О. Г., Аскадский А. А., Салазкин С. Н., Слонимский Г. Л. // Механика композитных материалов. 1983. № 6. С. 963.
6. Лукашов А. В., Феофанов В. В., Сафонов Г. П., Перепечко И. И. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 8. С. 625.

7. Чжао Сян-цзунь, Валецкий П. М., Виноградова С. В., Глазунов П. Я., Коршак В. В., Рафиков С. Р., Цетлин Б. Л. // Химические свойства и модификация полимеров. М., 1964. С. 126.
8. Родз В. В., Коршак В. В., Ляшевич В. В., Егоров Б. Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1970. № 5. С. 1436.
9. Коршак В. В., Ляшевич В. В., Родз В. В., Тимофеева Г. И. // Высокомолек. соед. 1975. Т. 17. № 8. С. 1684.
10. Ляшевич В. В., Коршак В. В., Родз В. В., Тимофеева Г. И. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 5. С. 1150.
11. Лукашов А. В., Феофанов В. В., Перепечко И. И. // Тез. докл. конф. «Проблемы физики прочности и пластичности полимеров». Душанбе, 1986. С. 24.
12. Сафонов Г. П., Гринь Е. Л., Каплунов И. Я. // Тр. ВНИИЭМ. Т. 54. М., 1978. С. 15.
13. Перепечко И. И. Акустические методы исследования полимеров. М., 1973. 296 с.

Московский инженерно-строительный
институт им. В. В. Куйбышева

Поступила в редакцию
27.02.89

УДК 541.64:542.954

© 1989 В. В. Михеев, Р. М. Гарипов, Н. Г. Гафиатуллин

СИНТЕЗ ЭПОКСИУРЕТАНОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ ПО РЕАКЦИИ ОЛИГОЭПОКСИДОВ С УРЕТАНГЛИКОЛЯМИ

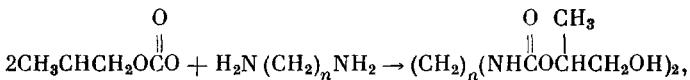
Реакцией низкомолекулярных диановых эпоксидных олигомеров с уретансодержащими гликолями, являющимися продуктами взаимодействия пропиленкарбоната с этилен- или гексаметилендиамином, синтезированы эпоксиуретановые олигомеры.

Эпоксиуретановые полимеры, сочетающие в себе положительные качества эпоксидных и полиуретановых соединений, привлекают большое внимание исследователей. Одним из направлений модификации эпоксидов уретанами является получение эпоксиуретановых олигомеров (ЭУО), представляющих собой соединения, внутри молекул которых имеются уретановые фрагменты, а на концах — глицидилуретановые группы. Синтез таких соединений осуществляется в две стадии: получение макродиизоцианатов и их последующее взаимодействие с глицидолом [1–3].

Для получения ЭУО указанным способом необходимы дизоцианаты. Однако высокая стоимость, токсичность и чувствительность дизоцианатов к влаге воздуха затрудняют их использование при производстве полимеров. В связи с этим весьма актуальна проблема синтеза ПУ без применения дизоцианатов [4, 5].

Данная работа посвящена получению ЭУО неизоцианатным способом, заключающимся во взаимодействии низкомолекулярных диановых эпоксидных олигомеров (ЭО) с уретансодержащими гликолями (УГ).

Использовали ЭО марок ЭД-20 и Э-40 (содержание эпоксидных групп соответственно 22,6 и 15,4%), а также УГ, полученные взаимодействием пропиленкарбоната с этилендиамином (УГ-1) или гексаметилендиамином (УГ-2) при мольном соотношении 2 : 1 по схеме



где $n=2$ или 6.

При получении УГ смесь исходных компонентов выдерживали при 80–90° в течение 3–4 ч. УГ представляют собой бесцветные вещества с т. пл. 44 (УГ-1) и 70° (УГ-2).

Контроль за ходом реакции ЭО и УГ осуществляли методом ИК-спектроскопии по уменьшению интенсивности полосы поглощения эпоксидной группы (910 cm^{-1}).

При синтезе ЭУО учитывали полученные ранее [6] данные о том, что гидроксильные группы в β -уретаноспиртах обладают по отношению к эпо-