

[1, 2]. Можно отметить, что характерной особенностью этих полимеров является образование ими при плавлении упорядоченной смектической фазы. Только при очень протяженных гибких развязках, содержащих 12–14 оксиэтиленовых звеньев и более, при плавлении полимеров осуществляется переход из частично кристаллического состояния непосредственно в нематическую фазу. У полимеров с ди- и триэтиленгликолевыми развязками вслед за $S_{упор}$ наблюдается переход в N-фазу, а у полимеров с более протяженными развязками за $S_{упор}$ следует неупорядоченная смектическая фаза $S_{неупор}$, а затем N-фаза. Изменение химического строения гибких развязок путем замены группы $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2$ на $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{CH}_2-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{CH}_2- \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ приводит к переходу $S_{упор}$ непосредственно в изотропную I-фазу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Григорьев А. И., Матвеева Г. Н., Пиранер О. Н., Лукасов С. В., Билибин А. Ю., Сидорович А. В. // Высокомолек. соед. А. 1991, Т. 33, № 6. С. 1301.
2. Bilibin A. Yu., Tenkovtsev A. V., Piraner O. N., Skorokhodov S. S. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1989, V. 10, № 9. P. 249.
3. Зуб В. В., Смирнова Г. С., Тарасова И. Н., Скорогодов С. С. // Высокомолек. соед. Б. 1989, Т. 31, № 10. С. 784.

Институт высокомолекулярных соединений
Российской академии наук,
Санкт-Петербург

Поступила в редакцию
10.02.92

УДК 541.64 : 539.2

© 1992 г. Р. Ц. Черкезова

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ГИДРОФИЛИЗОВАННОЙ ПОЛИЭФИРНОЙ СМОЛЫ

В результате взаимодействия щелочи, амиака или органических аминов с ненасыщенной полиэфирной смолой получены гидрофильные полиэфирные олигомеры, способные совмещаться с водорастворимыми карбамидными и другими смолами с образованием новых продуктов с улучшенными свойствами.

Известно, что ненасыщенные полиэфирные смолы (НПЭС) гидрофобны и разбавляются органическими растворителями [1], а также стиролом [2], метилметакрилатом и другими мономерами [3, 4]. Поэтому и нане-

сение смол на твердую поверхность в виде лака или клеевой прослойки связано с применением растворителей [5, 6]. Лиофильность смолы и использование органического растворителя ограничивают применение смол, особенно при нанесении на влажные поверхности.

Указанные свойства НПЭС накладывают отпечаток на структуру и свойства их смесей с другими полимерами. Так, известно образование взаимопроникающих сеток указанными НПЭС с полиуретановыми полимерами [7], сополимерами стирола [8], эпоксидными смолами [9], полиакриламидами [10], поливинилпиридином [11] и другими полимерами. Все указанные системы гидрофобны.

В настоящей работе удалось решить проблему гидрофилизации НПЭС, не снижая при этом их способности к адгезии и отверждению, путем обработки смол веществами щелочного характера типа NaOH , Na_2CO_3 , NH_3 , органическими аминами или их смесями. При такой обработке карбоксильные группы смолы переходят в соли (что существенно ионизирует молекулу смолы) за счет диссоциации солевых групп и делают смолу гидрофобной.

Обработку НПЭС производили при комнатной температуре и интенсивном перемешивании смолы со щелочным соединением. Преимущество метода состоит прежде всего в том, что требуются незначительные количества щелочного соединения, избыток которого может быть нейтрализован в конце реакции еще до стадии применения полученной гидрофильной смолы. Одновременно с нейтрализацией может быть произведено разбавление смолы водой до нужной концентрации.

Можно привести следующий пример. НПЭС типа Виналкод-550 с кислотным числом 30 в количестве 200 г обрабатывали при интенсивном перемешивании 25%-ным аммиачным раствором, который добавляли по каплям в количестве 4,5 см³. Приготовлена композиция на основе НПЭС в следующем составе: смола – 200 г; малеиновый ангидрид – 56,42; фталевый ангидрид – 49,42; 1,2-пропиленгликоль – 32,64; стирол – 61,76; нафтенат кобальта – 3,54; перекись циклогексанона – 8,38. После отверждения материал имеет прочность на изгиб 28 ± 2 МПа и ударную вязкость $41,5 \pm 5$ Н. Та же смола после указанной выше обработки и приготовления композиции указанного состава содержит дополнительно 4,04 г 25%-ного раствора аммиака. В этом случае прочность на изгиб составляет 75 ± 3 МПа, а ударная вязкость 25 ± 2 Н.

Следует отметить, что в качестве щелочных агентов можно применять природную минеральную (минерализованную) воду, минеральные грязи и т. п.

Гидрофильность смол позволяет получать смеси с водными эмульсиями других гидрофильных смол, таких, как мочевиноформальдегидные и меламиноформальдегидные. Такие смеси отверждаются смесью отвердителей, селективных по отношению к обеим смолам смеси. Так, смесь гидрофильной НПЭС с карбамидоформальдегидной смолой отверждается смесью перекись циклогексанона – нафтенат кобальта с фосфорной кислотой.

Структура таких селективно отверженных композиций является, естественно, взаимопроникающей сеткой двух компонент. Полученные смеси исследовали на торсионном маятнике в режиме свободных колебаний [12], что позволяет установить наличие структуры типа взаимопроникающей сетки по температурной зависимости компонент динамического модуля G' и G'' [13, 14]. Этот метод особенно удобен в данном случае смеси аморфных полимеров, где традиционные ДТА и рентгеноструктурный анализ неприменимы.

Оказалось, что исходная НПЭС (как и гидрофильная) содержит микронеоднородности структуры, которые обусловливают появление ряда пиков

потерь на кривой $G''(T)$. Еще более сильная гетерогенность проявляется в ряде смесей гидрофильной НПЭС с карбамидоформальдегидной смолой. Однако в такой смеси состава 70 : 30 возникает очень однородная структура и на кривой $G''(T)$ наблюдается только один, хотя и размытый максимум. Сравнение электронно-микроскопических снимков сколов НПЭС и указанной смеси также подтверждает возникновение в смеси новой, весьма однородной структуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бениг Г. В. Ненасыщенные полизэфиры. Строение и свойства. М., 1968.
2. Faust M. G. // Plast. Reinfor. Fibres Verre Text. 1980. V. 19. № 1. P. 13.
3. Reaville E. T., Streicher G. M. Pat. 4097994 USA. 1978.
4. Михайлова З. В., Маркина Р. В., Сапожникова Е. Л. // Итоги науки и техники ВИНТИ. Химия и технология высокомолекулярных соединений. 1983. Т. 18. С. 46.
5. Frirdman M. L. // Plast. Des. Forum. 1984. V. 9. № 1. P. 65.
6. Никифорова Г. Г., Роговина Л. З., Слонимский Г. Л. // Тез. докл. Всесоюз. конф. «Синтез, структура и свойства сетчатых полимеров». Звенигород, 1988. С. 87.
7. Jeffrey T., Lee L. J. // J. Appl. Polym. Sci. 1987. V. 33. № 3. P. 793.
8. Park J. H., Lee L. J., Kim S. C. // Polym. Bull. 1981. V. 10. № 3/4. P. 126.
9. Караганова Л. В. // Тез. плен. и стенд. докл. III Всесоюз. конф. по химии олигомеров. Одесса; Черноголовка, 1986. С. 264, 158.
10. Dror M., Eleabee M. Z., Berry G. S. // J. Appl. Polym. Sci. 1981. V. 26. № 6. P. 1741.
11. Joseph Z. J., Swedo R. J. Pat. 4095483 USA. 1987.
12. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. Изд. 2-е. Нью-Йорк; Лондон, 1970.
13. Matveev M. // Механика композит. материалов. 1985. Т. 4. № 2. С. 226.
14. Matveev M. IUPAC Macromolecules. 1978. V. 30. № 4. P. 273.

Медицинская Академия,
Варна, Болгария

Поступила в редакцию
11.03.92