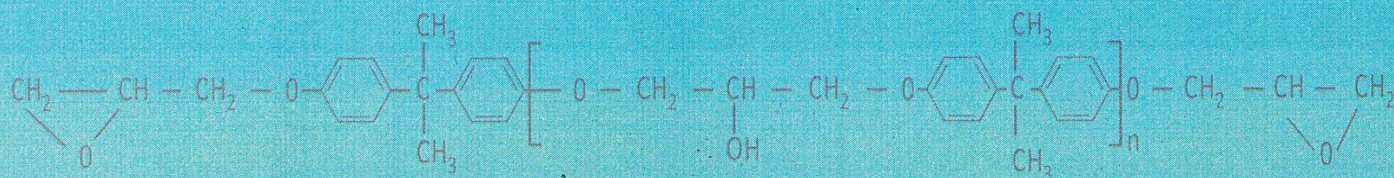
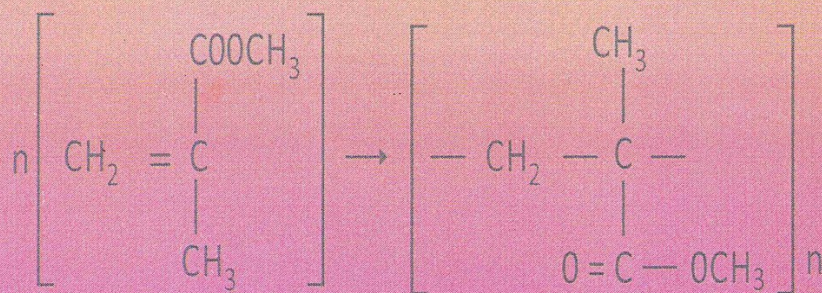


КАЛИМУЛЛИН Р.Х.



СПЕКТРОСКОПИЯ ЭПОКСИДНЫХ И АКРИЛОВЫХ ПОЛИМЕРОВ



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУК РФ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
БАШКИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. М. АКМУЛЛЫ

Калимуллин Р.Х.

**СПЕКТРОСКОПИЯ
ЭПОКСИДНЫХ И АКРИЛОВЫХ
ПОЛИМЕРОВ**

Уфа 2013

УДК 541.64
ББК 24.7
К17

Печатается по решению редакционно-издательского совета Башкирского государственного педагогического университета им. М. Акмуллы

Калимуллин, Р.Х. Спектроскопия эпоксидных и акриловых полимеров. [Текст]: Монография /Р.Х. Калимуллин. - Уфа: Изд-во БГПУ, 2013. – 176 с.

В книге представлены результаты спектроскопических исследований эпоксидных и акриловых полимеров. Показано, что использование инфракрасной спектроскопии позволяет непрерывно регистрировать изменения происходящие с компонентами реакционной смеси при отверждении эпоксидных олигомеров. В работе представлен ИК спектроскопический способ оценки водостойкости эпоксидных полимеров. Изучены оптические свойства окрашенных акриловых полимеров. Проведено экспериментальное исследование и математическое обоснование зависимости отражательной способности порошкообразного окрашенного полиметилметакрилата от размеров частиц.

Монография предназначена для аспирантов, магистров, бакалавров, преподавателей, научных сотрудников, занимающихся в области физико-химии полимеров.

Рецензенты:

Борисов И.М. – д.х.н., проф. зав. кафедрой химии БГПУ им. М. Акмуллы
Штейнберг В.Э. – д.п.н., к.т.н., проф. кафедры педагогики БГПУ им. М.Акмуллы

ISBN 978-5-87978-866-2

©КалимуллинР.Х.,2013
©Издательство БГПУ им. М.Акмуллы, 2013

Посвящается моим учителям

Ахиярову Камиллю Шаехмурзиновичу, член-корреспонденту Российской Академии образования, д.п.н., профессору Башкирского государственного педагогического университета им. М.Акмуллы за мудрые советы к нам - призёрам школьных олимпиад естественно-научного цикла, в период его работы ректором Бирского государственного педагогического института и раскрывшему горизонты науки педагогики с 1964 г. - по настоящее время.

Десяткину Александру Николаевичу, учителю физики и математики Казанцевской восьмилетней школы Республики Башкортостан, привившему любовь к естественным наукам с 1959 по 1961 гг.

Кильметову Ралифу Файзиевичу, заслуженному учителю школы Башкирской АССР, учителю физики Бураевской средней школы РБ, развившему творческие способности по физике с 1961 по 1964 гг.

Леплянину Геннадию Викторовичу, докт. хим. наук, профессору, зав. лабораторией радикальной полимеризации Башкирского филиала АН СССР, привившему творческий интерес к экспериментальной работе по химии полимеров и к внедрению научных результатов в производственных условиях по получению полиметилметакрилата (органического стекла), медицинского клея «Сульфакрилат», полиэтиленовой плёнки «Полисветан» и др. с 1995 г. по настоящее время.

Носкову Александру Михайловичу, к.х.н, старшему научному сотруднику Уральского научного центра АН СССР, научившему проводить экспериментальные кинетические исследования в области синтеза эпоксидных полимеров с 1981 по 1990 гг.

Савельеву Геннадию Даниловичу, зам.заведующего кафедрой философии Челябинского политехнического института, моему Учителю по жизни, сориентировавшему меня на занятие наукой с 1964 по 1988 гг.

Сутягиной Римме Ильиничне, преподавателю Челябинского политехнического института, вдохновителю моих первых шагов в научно-исследовательской лаборатории по молекулярной спектроскопии с 1965 г. по настоящее время.

Тульгибаевой Надежде Николаевне, докт.пед. наук, профессору, зав. кафедрой педагогики Челябинского государственного педагогического университета, привившей интерес к преподавательской деятельности с 1966 г. по настоящее время.

Фомину Николаю Андреевичу, докт. биол. наук, профессору, проректору Челябинского государственного педагогического института, научившему менеджерским навыкам в хозяйственной деятельности в период моей работы начальником научно-исследовательского сектора Челябинского государственного педагогического института с 1983 по 2000 гг.

Хамитову Эдуарду Шайхулловичу, докт. пед. наук, профессору Башкирского государственного педагогического университета им. М.Акмуллы, являющемуся примером служения педагогической науке с 2000 г. по настоящее время.

Швемеру Владимиру Готфридовичу, к.п.н, доценту, проректору по научной работе Челябинского государственного педагогического института моему научному руководителю, раскрывшему интегративность науки педагогики с 1996 по 2000 гг.

Шереметьеву Григорию Демьяновичу, профессору, проректору по научной работе Челябинского государственного педагогического института, ученику Президента АН СССР С.И.Вавилова, за пример беззаветной преданности науке и по отечески относившемуся ко мне, являясь моим научным руководителем в научно-студенческом обществе, в аспирантуре, открывшему путь в науку с 1964 по 1980 гг.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА I. ИК – СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ	
1.1. Структура и свойства эпоксидных полимеров	12
1.2. Спектроскопическое исследование оптимизации концентрации отвердителей эпоксидных смол.....	23
1.3. Малеиновый ангидрид карбоновой кислоты как индикатор водостойкости эпоксидных полимеров.....	33
1.4. Изучение прямых и обратных реакций системы «малеиновый ангидрид – моноэфир малеиновой кислоты» методом ИК спектроскопии.....	41
ЛИТЕРАТУРА ПО ГЛАВЕ	51
ГЛАВА II. ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АКРИЛОВЫХ ПОЛИМЕРОВ	
2.1. Свойства и характеристики акриловых полимеров.....	61
2.2. Способы получения окрашенного полиметилметакрилата.....	74
2.3. Исследование взаимодействия органических красителей с инициаторами радикальной полимеризации полиметилметакрилата.....	82
2.4. Влияние дисперсности частиц окрашенного полиметилметакрилата на его оптические свойства.....	89
ЛИТЕРАТУРА ПО ГЛАВЕ.....	115
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	120

ВВЕДЕНИЕ

Полимеры находят широкое применение в промышленности, медицине, строительстве, в сельском хозяйстве, в сфере обеспечения жизнедеятельности человека и во многих других областях. Полимеры синтезируют из различных химических веществ а также получают посредством выделения из природных объектов (в основном, растений и живых организмов).

Принято подразделять полимеры по трём основным классам: природные полимеры, выделенные из природных объектов, синтетические полимеры, и искусственные полимеры, получаемые посредством химических реакций.

В Советском энциклопедическом словаре приводится следующее понятие о полимерах: полимеры (от поли...и греч. meros – доля, часть), вещества, молекулы которых (макромолекулы) состоят из большого числа повторяющихся звеньев; молекулярная масса полимеров может изменяться от нескольких тысяч до многих миллионов [121].

Среди большого количества физико-химических методов исследования органических и неорганических веществ приоритетное место занимает спектроскопический метод исследования [110,18,71,26,24, 153,7, 12,49,149,18,4].

Метод инфракрасной спектроскопии является универсальным физико-химическим методом, который применяется в исследовании структурных особенностей различных органических и неорганических соединений. Метод основан на явлении поглощения группами атомов испытуемого объекта электромагнитных излучений в инфракрасном диапазоне. Поглощение связано с возбуждением молекулярных колебаний квантами инфракрасного света. При облучении молекулы инфракрасным излучением поглощаются только те кванты, частоты которых

соответствуют частотам валентных, деформационных и вибрационных колебаний молекул. Инфракрасная спектроскопия имеет ряд преимуществ перед спектроскопией в видимой и ультрафиолетовой областях, так как позволяет проследить изменение всех основных типов связей в молекулах исследуемых веществ.

При использовании инфракрасной спектроскопии для определения качественного и количественного состава природных смесей не происходит разрушение веществ, что позволяет применять их для последующих исследований.

Поглощение органических веществ в различных участках инфракрасного диапазона определяется входящими в состав молекулы химическими группировками, а точнее образующими их связями, поэтому метод позволяет суммарно определить родственные вещества, по характеристическим зонам поглощения [120,75,9,47,51].

Химические методы [54,124,70,125,126,77,114,17,1], регистрируют начальные и конечные результаты и о промежуточных стадиях реакции исследователю приходится только догадываться. Такими же возможностями располагают следующие методы: хроматография [29], дифференциальная сканирующая калориметрия, измерение вязкости [43,58,23], теплопроводности [77,122], механических [63,25,146,67] и диэлектрических [63,74] свойств.

Спектроскопический метод изучения реакций взаимодействия реагентов позволяет непрерывно регистрировать весь ход реакции.

Наиболее широко применяемыми полимерами в промышленности, в технических областях, в быту являются эпоксидные и акриловые полимеры.

Более половины производимых в мире полимеров получают на основе радикальной полимеризации. К типичным представителям радикальной полимеризации акриловых полимеров относится полиметилметакрилат.

Радикальная полимеризация проходит несколько стадий. Первая стадия характеризуется образованием в системе первичных радикалов, являющихся иницирующим фактором. Источником радикалов при этом служат специально добавляемые в систему вещества (инициаторы), распадающиеся под действием нагревания, фотоинициаторы, образующие радикалы в результате фотовоздействия на полимеризующуюся систему. Последующая стадия представляет инициирование полимеризации. При этом первичные радикалы взаимодействуют с молекулами мономера с передачей ей свободного радикала. На третьей стадии происходит рост цепи, и в дальнейшем наблюдается завершение роста цепи [5].

В практической деятельности, полиметилметакрилат, выпускаемой в виде листового материала носит название «органическое стекло».

Органическое стекло имеет широкое применение в разных областях в авиа-, автомобиле- и судостроении, в строительстве, в медицине, в сельском хозяйстве. В силу высокой прозрачности полимерных материалов возникает спрос и потребность в получении окрашенных материалов и изделий.

Окрашивание производят разными способами: окрашивание в массе предусматривает растворение красителя, пигмента в мономере и последующую радикальную полимеризацию, с получением окрашенного материала; поверхностное окрашивание осуществляется посредством смешения бесцветных гранул полимера с красителями, пигментами и тщательного размешивания состава до получения однородной окрашенной массы; окрашивание в растворе предусматривает помещение бесцветного изделия в раствор с красителем, выдержке определённого времени при комнатной или выше комнатной температуры. Окрашивание осуществляется и посредством химического взаимодействия красителя с полимерной цепью, с получением так называемого структурно-окрашенного полимера.

В связи с тем, что радикальная полимеризация происходит с участием инициаторов полимеризации и различных добавок, то в некоторых случаях красители влияют на свойства полимера в связи с возможной реакцией как с инициаторами, так и добавками, используемыми для улучшения качеств полимера [30].

Акриловые полимеры по многим показателям имеют ряд достоинств по сравнению с другими полимерами [155]: легкость, стойкость к атмосферным воздействиям, высокая устойчивость к старению, хорошие диэлектрические свойства, невысокая электропроводность, его механические свойства не меняются заметным образом даже при многолетних неблагоприятных атмосферных воздействиях, ударопрочность, светопроницаемость, пропускание света равно до 93% видимого света и 90% лучей ультрафиолета, влагоустойчивость, прекрасно обрабатывается, подходит для остекления самолетов, судов, изготовления аквариумов, имеет отличную адгезию со всеми видами виниловых самоклеящихся пленок, невосприимчивость к воздействию разнообразных газов, присутствующих в городской атмосфере, сырости, всевозможных микроорганизмов, бактерий, экологически чистый вид материала, не продуцирует каких-либо токсических веществ, при горении не испускает каких-либо токсичных газов. К основным сферам применения акриловых полимеров относятся авиационная и автомобильная промышленность, строительство, бытовая техника и оборудование, медицина: вспомогательные приспособления для лабораторной диагностики.

Недостатки присущие акриловым полимерам могут быть успешно заменены полимерами, относящимися к классу эпоксидных полимеров.

Отрасли применения эпоксидных полимеров включают в себя [80] электротехническую и радиоэлектронную промышленность, авиа-, судо- и машиностроение, а также в строительство, где они используются как

компонент заливочных и пропиточных компаундов, клеев, герметиков, связующих для армированных пластиков.

Эпоксидные полимеры характеризуются высокой адгезией к металлам, стеклу, бетону и другим материалам, механической прочностью, тепло-, водо- и химической стойкостью, хорошими диэлектрическими показателями.

Отличительной особенностью эпоксидных смолы является способность отверждаться при комнатной температуре, при низкой температуре и при повышенных (+60...+80 °C) температурах.

В качестве отвердителей обычно используются полиамины, многоосновные кислоты и их ангидриды, многоатомные фенолы, третичные амины. Важной составляющей при получении эпоксидных полимеров является их экологическое достоинство, заключающееся в том, что при отверждении практически не выделяется летучие вещества в окружающее пространство.

Эпоксидные смолы используют как основу высокопрочных связующих, клеев, заливочных и пропиточных электроизоляционных компаундов, герметиков, лаков, пенопластов.

Исходным продуктом эпоксидных полимеров являются эпоксидные смолы, представляющие собой олигомеры, содержащие эпоксидные группы и способные под действием отвердителей образовывать сшитые полимеры.

Наиболее распространенные эпоксидные смолы — продукты поликонденсации эпихлоргидрина с фенолами, чаще всего — с бисфенолом А. Эпоксидные смолы (олигомеры) — это простые эфиры, имеющие боковые гидроксильные группы и две концевые эпоксидные группы. Число ОН-групп в молекуле олигомера соответствует коэффициенту "n". Основные области применения эпоксидных смол приведены в таблице 1.

			Строительство	Отрасль применения
Связующие для стекло- и углепластиков	Покрытия (лакокрасочные, порошковые, водно- дисперсионные)	Полимер-бетоны, компаунды, клеи		Основные виды эпоксидных материалов
Ремонт железобетонных конструкций, дорог, аэродромов. Склеивание конструкций мостов и др. Вытяжные трубы и ёмкости хим. производств.	Декоративно- облицовочные и защитные функции	Разметочные полосы дорог, плиты для полов, наливные бесшовные полы		Основное назначение
Атмосферостойкость , Химстойкость, Прочность, Теплостойкость	Малая усадка, химическая стойкость	Физико-механические показатели, износо- химстойкость, беспыльность, высокая адгезия		Преимущественные показатели
		от 3 до 29		Экономический эффект применения, отнесенный к стоимости материала

Машиностроение, в т.ч. автомобилестроение	Синтактические пенопласты	Покрyтия из жидких ЛКМ и порошков	Судостроение	Электромашинно-строение и радиотехника
Компаунды, Лакокрасочные материалы, клеи	Связующие для стеклопластиков	Компаунды, связующие для армированных пластиков, покрытия, прессматериалы, пенопласты		
Ремонт и заделка дефектов литевых изделий, формы, штампы, оснастка, инструмент (модели, копии и т.д.)	Сосуды для газов и топлива	Судовые гребные винты, лопатки компрессоров		Герметизация изделий, электроизоляционные материалы (стеклопластик и др.). Заливка трансформаторов и др. Эл. изоляционные и защитные покрытия.
Прочность, твердость, износостойкость, размерная стабильность	Прочность, кавитационная стойкость	Водо-, химстойкость, абразивная стойкость		Радиопрозрачность, высокие диэлектрические показатели, малая усадка при отверждении, отсутствие летучих продуктов отверждения
От 3,1 до 15,0	75	От 0,1 до 7,0; 300-800 (электроника)		

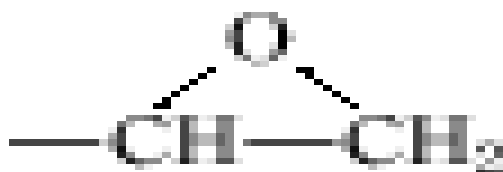
	Авиа-и ракетостроение				
Покрытия защитные	Связующее для армированных стекло-и органопластиков	Прессматериалы и порошки	Связующие для армированных пластиков	Полимербетоны	
Лопасти вертолета, топливные баки ракет, корпус реактивного двигателя, баллоны для сжатых газов	Силовые конструкции и обшивки крыльев, фюзеляжа, оперения, конуса сопел и статоры реактивных двигателей	Подшипники и др. антифрикционные материалы, пружины, рессоры из эпоксидных пластиков, электропро - водящие материалы	Емкости, трубы из стеклопластиков «мокрой» намотки	Направляющие металлорежущих станков, станины прецизионных станков	
Стойкость к действию топлива	Высокая удельная прочность и жесткость, радиопрозрачность, абляционные свойства (теплозащитные)		Химстойкость Ударопрочность	Теплостойкость, высокая адгезия к подложкам и наполнителям, функциональные и	320 (тяжелые станки)

ГЛАВА I. ИК – СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ

1.1. Структура и свойства эпоксидных полимеров

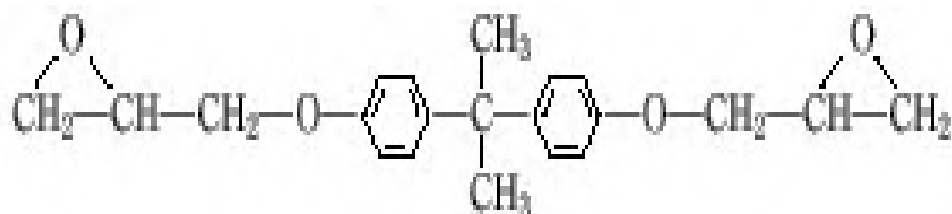
Эпоксидные полимеры получают на основе отверждения эпоксидных смол. Эпоксидные смолы - олигомеры, содержащие в молекуле одну или более глицидиловых либо эпоксидных групп способны под действием отвердителей превращаться в сшитые (сетчатые) полимеры [50].

Эпоксидные смолы содержат реакционноспособную оксирановую структуру, которую обычно называют эпоксидной функциональной группой.

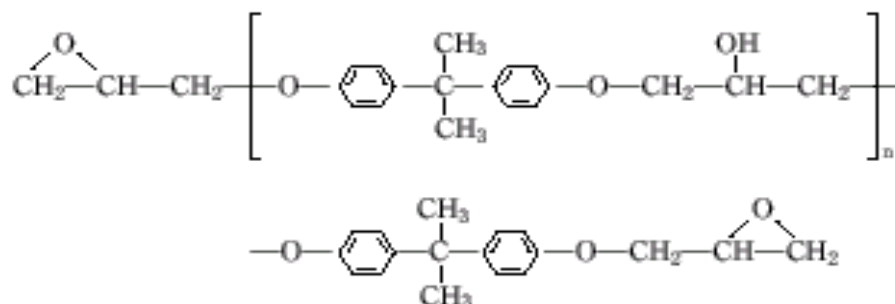


Благодаря этим химически активным центрам жидкие эпоксидные смолы превращаются в жесткие, нерастворимые и неплавкие твердые материалы.

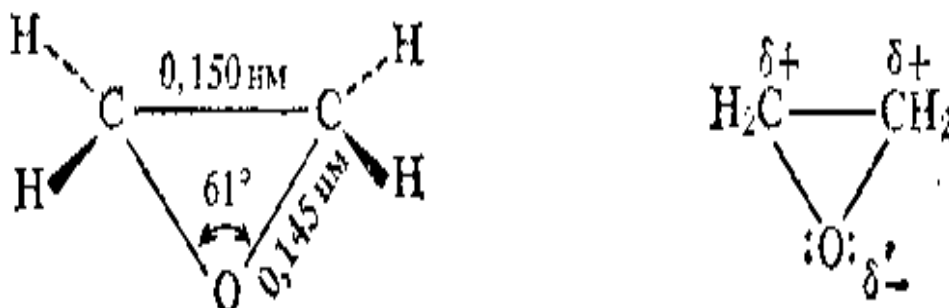
Наиболее простой эпоксидной смолой, получаемой в результате взаимодействия бисфенола А и эпихлоргидрина, является (2,2-бис[4-(2'3'-эпоксипропоксифенил) пропан), обычно называемый диглицидиловым эфиром бисфенола А (ДГЭБА).



Члены этого гомологического ряда с более высоким молекулярным весом имеют следующее теоретическое строение [80]:



Эпоксидный цикл представляет собой почти правильный треугольник со значительно деформированными валентными углами ($\approx 60^\circ$). Поэтому происходит только частичное перекрывание атомных орбиталей и энергия связей уменьшается:



Эпоксидная группировка полярна и имеет дипольный момент $\mu=6,28$ 10⁻³⁰ Кл м (1,88 D).

Причинами этого являются полярность связей С—О и небольшой угол СОС, тогда как в обычных простых эфирах угол СОС равен 109 - 120 и $\mu=4-10-30 \dots 4,3-10-30$ Кл м (1,2. . . 1,3D) [80].

В качестве примера приведём технические характеристики широко используемой эпоксидной смолы ЭД - 20 .

Технические характеристики эпоксидной смолы ЭД-20 [152] рассмотрены в таблице 2.

Химические превращения эпоксидов определяются тем, что в молекуле имеются полярные связи С—О и атом кислорода с неподелёнными парами электронов. Связь С—О в эпоксидах разрывается легко, особенно в условиях кислотного катализа.

Технические характеристики	Показатели
	Высший сорт
Внешний вид	Вязкая, прозрачная
Цвет по железо-кобальтовой шкале, не более	3
Массовая доля эпоксидных групп, %	20 - 22.5
Массовая доля иона хлора, %, не более	0.001
Массовая доля омыляемого хлора, %, не более	0.3
Массовая доля гидроксильных групп, %, не более	1.7
Массовая доля летучих веществ, %, не более	0.2
Динамическая вязкость, Па·сек, при $(25 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ при $(50 \pm 0.1)^\circ\text{C}$	13-20 -
Температура размягчения по методу «кольцо и шар», $^\circ\text{C}$, не выше	-
Время желатинизации, час., не менее	8

Для горячего отверждения эпоксидных смол используют ангидриды дикарбоновых кислот, например фталевый, метилтетрагидрофталевый, гексагидрофталевый, малеиновый и др. Отверждение проводят при 120—180 С в течение 24—12 ч. обычно в присутствии 0,1-2% катализатора отверждения, например диметилбензиламина, триэтанолamina, диметиланилина или 2,4,6-трис (диметиламинометил) фенола.

Информативность возрастает, если изучение кинетики процесса

осуществлять непосредственно в кюветном отделении прибора.

В ряде работ [99] для этого применялись обогреваемые камеры - приставки к ИК спектрофотометру. Важно соблюдать идентичность условий камеры - приставки, где находится изучаемый образец и камеры - приставки, где находится образец сравнения. Устройство такой приставки, которую использовал автор, приведено в работе [99]. Исследование отверждения эпоксидных олигомеров непосредственно в кювете спектрофотометра затруднено вследствие реакции между изучаемым раствором и окнами кюветы [57,150]. Имеются работы, когда авторы использовали вместо кюветных окон прессованные таблетки из бромистого калия. Данная методика встречает, однако, значительные экспериментальные трудности, вызванные хрупкостью и влагопоглощением прессованных пластин.

Авторы [72] применяли полиэтиленовую пленку для предотвращения взаимодействия изучаемого раствора с окнами кюветы.. В работах [117] для предотвращения склеивания окон применялось разбавление смеси ЭО - отвердителя растворителями, что усложняет понимание спектров и исключает возможность изучения кинетики отверждения.

В работе [102] предложена конструкция кюветы, с окнами, защищенными фторопластовой пленкой толщиной 5 мкм. Такая пленка химически инертна при изучении взаимодействия эпоксидных олигомеров с отвердителями эпоксидных смол. В своих исследованиях по взаимодействию ангидридов карбоновых кислот с эпоксидными олигомерами в качестве защиты окон кювет мы использовали фторопластовую плёнку. Применение фторопластовой пленки вместо полиэтиленовой удобнее и в спектроскопическом отношении, так как в средней ИК области здесь проявляется только одна узкая полоса поглощения с максимумом около 1300 см^{-1} , что даёт возможность фиксировать полосы поглощения, относящиеся к ангидридам и эпоксидам, которые расположены далеко от данной полосы.

ИК спектроскопическое описание процесса аминного отверждения ЭО

затрагивает изменение эпоксидных и гидроксильных групп. Длительная выдержка реакционной смеси не приводит к появлению новых химических групп [63,70].

В качестве полосы поглощения, ответственного за колебания С-О группы эпоксидного кольца была выбрана полоса 917 см^{-1} свободной от наложения других полос изучаемой системы.

Применение метода ИК спектроскопии в кинетическом варианте позволило установить, что взаимодействие эпоксидных олигомеров с аминами имеет конформационную природу и осуществляется в три стадии, причем глубина конечной стадии - структурирования, зависит от скорости первичной реакции раскрытия эпоксидного цикла.

Механизм отверждения эпоксидных смол, когда в качестве отвердителей выступают амины, рассмотрена в ИК спектроскопических исследованиях [101].

Рассмотрим механизм отверждения эпоксидных олигомеров при использовании аминных отвердителей. О присоединении молекулы амина к эпоксидной группе можно судить по возникновению интенсивной полосы асимметричных валентных колебаний вторичной спиртовой группы [106,96,97,9, 88].

Известно [54,88], что первичной спиртовой группе соответствует полоса валентных колебаний С-О вблизи 1050 см^{-1} , а вторичной – 1100 см^{-1} . Таким образом, данные ИК спектроскопии подтверждают, что при взаимодействии ЭО с аминами возникают цепи, содержащие вторичные спиртовые группы, то есть происходит исключительно α -присоединение. На второй стадии полимеризации существенную роль играет взаимодействие между эпоксидными и вторичными спиртовыми группами [117,96,97,99,100,16].

Образующаяся структура содержит значительное количество С-О-С-групп, полоса асимметричных валентных колебаний которых также

находится при 1110 см^{-1} [106,117,96]. Поэтому возрастание интенсивности полосы 1110 см^{-1} в процессе отверждения ЭО происходит благодаря суммарному увеличению количества вторичных спиртовых и С-О-С-групп [96].

Помимо рассмотренных выше изменений, в ИК спектре отверждаемого ЭО появляется интенсивная полоса в области $3200\text{--}3700\text{ см}^{-1}$, возникновение которой обусловлено образованием в эпоксидном полимере водородносвязанных циклов. При использовании в качестве отвердителей первичных и большинства вторичных аминов данное поглощение маскируется полосами валентных колебаний аминогрупп. Это затрудняет изучение природы водородной связи в ЭО и объясняет причину того, что в некоторых работах изучение данного вопроса, не базируется на достаточном экспериментальном материале.

В работах [99,100] проведено спектроскопическое изучение кинетики отверждения ряда диглицидиловых эфиров, которое показало, что кривые конверсии ЭГ при оптимальных температурах имеют ступенчатый характер, показывающий, что взаимодействие эпоксидных олигомеров с аминами имеет конформационную природу. Протяженность площадок на кривых и время, соответствующее началу их образования, уменьшается с ростом температуры.

Композиции эпоксидных смол с ангидридными отвердителями используют главным образом для получения электроизоляционных компаундов, а также как связующие для армированных пластиков.

Соотношение ангидридных и эпоксидных групп близко к 1 при наличии катализатора и составляет около 0,8, если он отсутствует. Обычно же ангидрид берут в количестве 50—100% от массы смолы.

Продукты отверждения отличаются хорошими диэлектрическими свойствами, термо- и влагостойкостью. Практическое получение эпоксидных полимеров представлено в [84].

Реагенты, используемые для синтеза эпоксидных полимеров в лабораторных условиях представлены в таблице 3.

Таблица 3

Исходные вещества и реагенты	Количество вещества и реагента
Дифенилолпропан	0,15 моля
эпихлоргидрин	0,3 моля
едкий натр	0,3 моля (в виде 15%-ного раствора)
фталевый ангидрид	по расчету
Полиэтиленполиамид	8% к весу смолы.
Стеклоткань, краситель	
Исходные вещества и реагенты	Количество вещества и реагента
Дифенилолпропан	0,15 моля
эпихлоргидрин	0,3 моля
едкий натр	0,3 моля (в виде 15%-ного раствора)
фталевый ангидрид	по расчету
Полиэтиленполиамид	8% к весу смолы.
Стеклоткань, краситель	

Рассмотрим основные этапы синтеза полимера. Оборудование: трехгорлая колба с мешалкой и обратным холодильником, водяная баня, термометр, стакан на 100 мл, делительная воронка, стеклянная палочка, кисточка. Описание лабораторной установки [84].

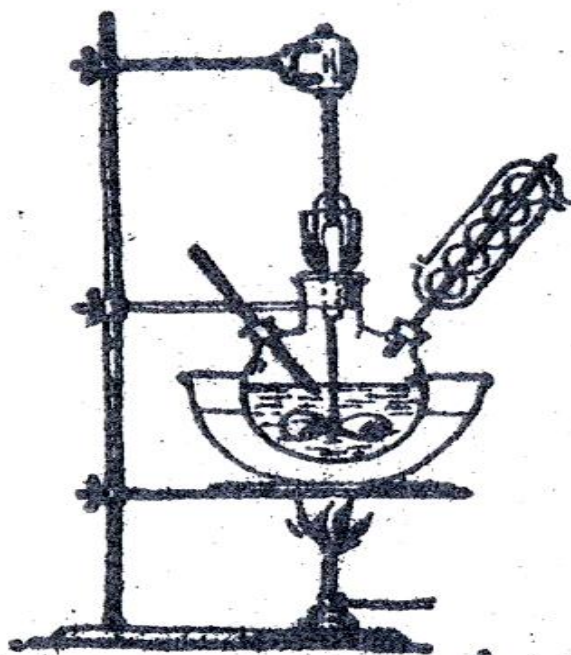


Рис.1. Экспериментальная установка синтеза эпоксидной смолы 1 – трехгорлая колба, 2 – термометр, 3 – мешалка с приводом и гидрозатвором, 4 - обратный холодильник.

В трехгорлую колбу загружают дифенилпропан, затем эпихлоргидрин. Содержимое колбы перемешивают при нагревании до получения однородного раствора. Затем содержимое колбы охлаждают и из капельной воронки постепенно при температуре не выше 25°C приливают 15%-ный раствор едкого натра (около половины рассчитанного количества).

Поликонденсацию проводят при температуре $60-65^{\circ}\text{C}$ в течение 1 часа, после чего добавляют половину оставшейся щелочи и продолжают реакцию при $60-70^{\circ}\text{C}$ в течение двух часов.

Затем вводят оставшуюся щелочь и нагревают при температуре 70-75⁰С в течение 45 минут. По окончании поликонденсации смолу отделяют от водно-солевого слоя и сливают в фарфоровую чашку, отмывают от едкого натра и хлорида натрия горячий дистиллированной водой (температура воды 70—80⁰С) при интенсивном перемешивании палочкой. Промывку повторяют несколько раз до исчезновения в водном слое иона хлора (проба с азотнокислым серебром) в нейтральной реакции (по фенолфталеину).

После промывки смолу сушат на песчаной бане при температуре 120-130⁰С до тех пор, пока она не станет прозрачной. Определяют выход смолы и анализируют на содержание эпоксидных групп.

Методика определения эпоксидных групп в смоле.

Навески смолы (по 0,2-0,3 г) помещают в две колбы на 200-250 мл с пробкой, приливают 25 мл рабочего раствора, приготовленного из 60 мл ацетона и 1,5 мл концентрированной HCl, и периодически перемешивают содержимое колб.

Параллельно ставят контрольный опыт без навески. По истечении двух часов пробы оттитровывают 0,1Н водным раствором КОН в присутствии фенолфталеина.

Расчет содержания эпоксидных групп по формуле

$$X = \frac{(a - b) \cdot 0,0057 \cdot F \cdot 100}{g}$$

где а - количество раствора КОН, израсходованного на титрование HCl в контрольном опыте, мл;

в - количество раствора КОН, израсходованного на титрование HCl в исследуемом образце, мл;

F- поправка к титру 0,1Н раствора КОН

g - навеска вещества, г, 0,0057 — количество эпоксидных групп, соответствующее 1 мл 0,1Н раствора КОН, г.

За результат принимается среднее значение двух определений.

Методика изготовления стеклопластиков на основе эпоксидной смолы методом холодного отверждения. Взвесить полосы стеклоткани, чтобы соотношение стеклоткани к связующего по весу составляло 1:1 (5 слоев стеклоткани).

В фарфоровой чашке смешивают эпоксидную смолу с полиэтиленполиамином (отвердителя берется 8% к весу смолы). Поверхность стекла равномерно покрывают разделительным слоем, который высушивают в течение 0,5 часа при комнатной температуре.

В результате образуется антиадгезионная пленка. Затем кисточкой наносят слой рабочего раствора эпоксидной смолы на стекло и контактным способом наформовывают слои стеклоткани до достижения необходимой толщины изделия. Отверждение производят при комнатной температуре. По окончании отверждения полосы стеклопластика распиливают на образцы для механических испытаний в соответствии с методикой “Механические испытания пластмасс”.

Методика изготовления стеклопластиков на основе эпоксидной смолы методом горячего отверждения.

Взвесить полосы стеклоткани, чтобы соотношение стеклоткани к связующему по весу составляло 1:1. В фарфоровой чашке при нагревании на песочной бане до температуры 120⁰С смешивают эпоксидную смолу и мелко измельченный фталевый ангидрид. Содержимое перемешивают до полного растворения отвердителя (производить под тягой).

Расчет отвердителя горячего отверждения

$$g = \frac{m}{43} \cdot K$$

где g - количество отвердителя в граммах на 100 г смолы;

m - молекулярный вес отвердителя;

43 - молекулярный вес эпоксидной группы;

K - эпоксидное число

Поверхность стекла равномерно покрывают слоём разделительной пленки, которой высушивают в течение 0,5 часа при комнатной температуре. В результате образуется антиадгезионная пленка. Затем кисточкой наносят слой рабочего раствора эпоксидной смолы на стекло и контактным способом наформовывают слои стеклоткани до достижения необходимой толщины изделия. Отверждение производят в термошкафу при температуре 120⁰С в течение 24 часов.

Таким образом, для практического применения смолы нужен отвердитель. Отвердителем может быть полифункциональный амин или ангидрид, иногда кислоты. Также применяют катализаторы отверждения — кислоты Льюиса и третичные амины и т.д.

Наиболее широкое применение имеют полимеры, полученные с использованием ангидридов карбоновых кислот в качестве отвердителя эпоксидных смол.

1.2. Спектроскопическое исследование оптимизации концентрации отвердителей эпоксидных смол

Среди промышленных полимеризационно-способных олигомеров особое место занимает олигомеры, содержащие эпоксидные группы, благодаря ценному сочетанию технологических и эксплуатационных свойств. Широкое и эффективное применение эпоксидных олигомеров находят в качестве связующего композиционных материалов (армированных пластиков, компаундов, прессматериалов и т.д.) и

пленкообразующего в защитных и изоляционных покрытиях. Свойства таких материалов определяются химической природой, структурной иерархией, а так же фазовым состоянием полимерной матрицы. Очень часто эпоксидные материалы эксплуатируются в условиях воздействия жидких агрессивных сред (как правило, водных) и их работоспособность прямо зависит от сопротивления диффузной проницаемости низкомолекулярных веществ [112].

Для определения водопоглощения используются разные физико - химические методы [8,12,130,152,80,151,152,71].

Сорбционно - десорбционный метод.

Сущность метода заключается в определении кинетики сорбции (десорбции) и величин равновесной сорбции, которые устанавливаются по изменению веса образца или его контакте с парами сорбита. В настоящее время существуют различные варианты аппаратного оформления метода – автоматический контроль изменения веса, применение радиоизотопов ЭПР и др. авторами использован классический вариант вакуумно-сорбционный метод с пружинными кварцевыми весами конструкции Мак-Бэна [159].

Чувствительность пружинных весов 1 мг/мм. За удлинением спирали следили с помощью катетометра КМ-6. Сорбционные измерения проводились при температуре 25-70 °С. Испытуемый образец термостатировался с точностью $\pm 0,05$ °С. Давление паров воды задавалось термостатированием сосуда с водой с точностью $\pm 0,1$ °С. Перед испытанием образца вся система термостатировалась и откачивалась до остаточного давления 10в –4 тор. Источник паров воды предварительно тщательно дегазировался. Точность измерений $\pm 5\%$ (Статистическая обработка результатов, полученных при описанных выше условиях проведения опыта показала, что точность измерения $\pm 5\%$).

В работе [22] использовалась интервальная методика проведения сорбции, осуществляемая постепенным повышением давления паров воды

при постоянном перепаде давления. Толщина пленки значительно меньше длины и ширины образца и можно пренебречь диффузией с торцов (диффузия перпендикулярно поверхности образца).

Метод с использованием электронной микроскопии.

Метод электронной микроскопии был использован в качестве прямого структурного метода, позволяющего получить информацию о надмолекулярной и фазовой структуре исследуемых образцов эпоксидных полимеров. Для выявления структурно морфологических особенностей строения были использованы методы низкотемпературного скола и травления в плазме ВЧ кислородного разряда [16,81,82]. Поверхность образцов после разрушения и протравливания исследовали с помощью одноступенчатых угольно-платиновых реплик на электронном микроскопе УЭМВ-100К. Время травления варьировалось от 20 до 60 минут. Скорость травления определяли гравитационным методом [144].

Термомеханический метод.

Данный метод использовался для изучения пластифицированного действия модифицированных добавок и характеристики степени отверждения полимеров по температуре стеклования T_g .

Термомеханические кривые записывались на двухкоординатном потенциометре ПДС -021 М при постоянной скорости нагрева $3,3 \times 10^{-2}$ град/сек и нагрузке 0,1 Мпа [133].

Дилатометрические измерения

Одним из способов определения свободного объема является использование соотношения Симхи – Бойера [159] связанного свободный объем расширения с температурой стеклования и коэффициентами объёмного теплового расширения в стеклообразном и высокоэластичном состоянии.

Определение плотности.

Плотность исследуемых сетчатых образцов определялась следующим образом. Подбиралась инертная жидкость – водный раствор NaNO_3 , концентрацию которого изменяли до выравнивания его плотности с плотностью образца полимера. Плотность раствора определяли пикнометрическим методом [135] для чего определяли «Водные числа», т.е. массу воды в объеме пикнометра при 20 °C .

$m = m_2 - m_1$, где

m_2 – масса пикнометра с водой

m_1 – масса пустого пикнометра

Сухой и чистый пикнометра с установленным «водным числом» заполнялся используемым раствором.

После этого пикнометр термостатировали и взвешивали с точностью 0,0002 г.

Относительную плотность исследуемого полимера рассчитывали по формуле $(m_3 - m_1) / m$, где

m_3 – масса пикнометра с исследуемым раствором

m_1 – масса пустого пикнометра

m – «водное число» пикнометра

Интерференционный микрометод.

Полимер приводится в контакт растворителем. В результате взаимного проникновения компонентов в ячейке возникает градиент концентрации и, следовательно, градиент оптической плотности. Лучи света при прохождении через такую среду вступают с ней во «взаимодействие», претерпевают изменение, которое и регистрируется интерференционным методом.

Метод основан на явлении многолучевой интерференции от двух поверхностей пластинки [145].

Для исследования полимеров с водой Ченборисова Л.Я. с сотрудниками использовала метод релаксационной спектроскопии [147] и метод калориметрии [148].

Эксплуатация полимеров в условиях повышенной влажности и в различных агрессивных средах отражается на физических свойствах используемых материалов [10,20,21,31,37,23,80,83,138,154].

Полимеры используются в качестве электроизоляционных, конструкционных, электропроводящих материалов в промышленности и разнообразных областях техники.

Для достижения долговечности электрической аппаратуры, защиты от воздействия климатических условий широкое применение находят эпоксидные полимерные пленки. Влажность влияет на физико-механические свойства полимерных материалов в некоторых случаях даже значительнее, чем действие повышенной температуры [60,143,156].

Эпоксидные полимеры, используемые в качестве диэлектрических плёнок, в частности в трансформаторах, приводит к невозможности применения таких плёнок в качестве диэлектрика.

Возникает необходимость исследование водопоглощения эпоксидных полимеров, полученных с использованием ангидридов, используемых в качестве отвердителя эпоксидной смолы.

Необходимо было выяснить причину разрушения целостности эпоксидных плёнок, используемых в электропромышленности под воздействием влаги. Показателем, характеризующим степень прочности полимеров может служить водостойкость, являющаяся обратной величиной водопоглощения. На практике находит практическое применение способ определения водопоглощения путем измерения диэлектрической проницаемости исходного и увлажненного образца. В данном способе изменение диэлектрической проницаемости связано с уровнем водопоглощения образца [89,134]. Недостатком данного способа является

низкая точность измерения водопоглощения эпоксидных полимеров, обусловленная низкой чувствительностью измерения диэлектрической проницаемости увлажненного образца, поскольку при воздействии воды структура полимера не меняется. Известен способ определения водопоглощения, включающий высушивание образца при 50 °С в течение 24 часов, взвешивание, последующую его выдержку в кипящей дистиллированной воде до температуры 21-23 °С, взвешивание образца и вычисление водопоглощения по формуле (ГОСТ 4650-65):

$$X = [(m_1 - m_0) : m_1] \times 100\%$$

m_1 – масса образца после выдержки в воде, кг

m_0 – масса высушенного образца, кг

Недостатком является низкая точность измерения водопоглощения, а, следовательно, и водостойкости эпоксидных полимеров, обусловленная тем, что под воздействием воды не вступивший в реакцию полимеризации ангидрид легко превращается в соответствующую кислоту, которая выходит из образца, что приводит не к увеличению, а наоборот - уменьшению массы образца.

Возникает необходимость устранить отмеченные недостатки, т.е. повысить чувствительность и точность измерения водостойкости эпоксидных полимеров.

Поставленная цель может быть достигнута использованием возможностей ИК спектроскопии, посредством записи инфракрасных спектров в области ангидридного поглощения исследуемого и прокипяченного образца и вычисления водостойкости по формуле:

$$\gamma = (D_0 : D_1) \times 100\%$$

D_1 – оптическая плотность максимума полосы ангидридного поглощения прокипяченного образца.

D_0 – оптическая плотность максимума полосы ангидридного поглощения исходного образца.

Определение водостойкости по инфракрасным спектрам позволяет учесть влияние ангидридов, не вступивших в реакцию полимеризации, и вследствие этого определить величину водостойкости.

Малеиновый ангидрид - бесцветные кристаллы с ромбической решеткой. Растворяются в воде с образованием малеиновой кислоты (44,1% при 25 °С); растворимость (г в 100 г растворителя при 25 °С): в ацетоне - 227, бензоле - 50, этилацетате - 112, диоксане - 182.

Предполагаемый способ включает запись инфракрасных спектров исследуемого образца в области ангидридного поглощения (1700-1900 см⁻¹), выдержку образца в кипящей воде в течение 30 мин, запись инфракрасных спектров прокипяченного образца в области ангидридного поглощения, определение оптической плотности максимума полосы ангидридного поглощения для исследуемого и прокипяченного образца и вычисления водостойкости. Показатель водостойкости γ может быть определен из выражения

$$\gamma = 1 - x,$$

где x – водопоглощение.

Учитывая, что $x = [(D_1 - D_0) / D_1] \times 100\%$ получаем

$$\gamma = (D_0 / D_1) \times 100\%$$

Предлагаемый способ проверен в лабораторных условиях на эпоксидном полимере, полученном отверждением эпоксидного олигомера ЭД-20 малеиновым ангидридом.

Получение эпоксидного полимера в виде пленки толщиной 18 мкм проводили в обогреваемой пресс форме при 140 °С в течение 6 часов. В качестве отвердителя использовали малеиновый ангидрид, его исходная концентрация составляла 35% по массе.

Запись инфракрасных спектров образца осуществляли на спектрофотометре ИР-20 в области 1700-1900 см⁻¹. После выдержки образца в кипящей дистиллированной воде в течение 30 мин провели запись инфракрасного спектра в той же области спектра. Инфракрасные спектры поглощения исследуемого (1) и прокипяченного образца (2) показали, что аналитическая полоса малеинового ангидрида свободна от суперпозиции соседних полос поглощения является полоса 1860 см⁻¹. Оптическую плотность максимума полосы 1860 см⁻¹ находили из известного выражения $D = \ln 1/T$, она составила:

Для исходного образца $D_1 = 0,20$, а для прокипяченного – $D_0 = 0,18$

Водостойкость определяли по формуле:

$$\gamma = (D_0/D_1) \times 100\%$$

Значение водостойкости для исследуемого образца составило $\gamma = 90\%$.

В таблице 4. приведены результаты сравнительных испытаний по предлагаемому и известному способам.

Анализ таблицы показывает, что предлагаемый способ по сравнению с прототипом, являющимся одновременно и базовым объектом, т.к. этот способ наиболее эффективен из известных позволяет повысить точность измерения водостойкости, так относительная ошибка уменьшилась в 10 раз для образцов, полученных с малым содержанием отвердителя (35-40%) и в 2 раза – при больших концентрациях (50-60%).

Результаты анализа эпоксидного полимера, отвержденного малеиновым ангидридом, по данным взвешивания и методом инфракрасной спектроскопии.

Таблица 4.

	<i>Известный способ</i>				<i>Предлагаемый способ</i>			
Содержание отвердителя, % по массе	Масса высушенного образца, $\times 10^{-6}$ кг	Масса образца после выдержки в воде, $\times 10^{-6}$ кг	Водопоглощение X, %	Водостойкость γ %	Оптическая плотность полосы 1860 см^{-1} , до воздействия воды	Оптическая плотность максимума полосы 1860 см^{-1} после воздействия воды	Водостойкость γ , %	Относительная ошибка $\Delta \gamma$ в %
35	63,9	63,5	0,6	99,4	0,20	0,18	90,0	2,5
39	61,9	60,9	1,6	98,4	0,25	0,19	76,0	2,0
52	65,2	61,3	6,0	94,0	0,54	0,35	64,8	0,9
65	61,7	55,8	9,6	90,4	0,58	0,20	34,5	0,8

Таблица 5

Содержание ангидрида в смоле до полимеризации		Содержание ангидрида в смоле после полимеризации, найденный методом инфракрасной спектроскопии, $\times 10^{-6}$ кг	Изменение массы отвержденной смолы после воздействия воды по результатам взвешивания, $\times 10^{-6}$ кг
% по массе	Масса, $\times 10^{-6}$ кг		
35	2,2	1,4	0,4
39	2,4	1,7	1,0
52	3,4	1,8	3,9
65	4,0	2,4	5,9

Таким образом разработанный способ предусматривает запись спектров поглощения в инфракрасной области пленок, полученных отверждением эпоксидных олигомеров ангидридами кислот.

Он заключается в измерении полосы поглощения валентных колебаний карбонильной группы ангидрида в области 1860 см^{-1} до и после воздействия воды и последующего расчета на основании этих данных величины водостойкости.

Новым в способе является применение метода инфракрасной спектроскопии, позволившего осуществить избирательное определение избыточного количества ангидрида, остающегося в образцах после завершения полимеризации.

Лабораторные испытания предлагаемого способа показали, что при сравнении с известным способом определения водостойкости γ по изменению массы образцов, он позволяет повысить точность определения

при малых концентрациях отвердителя (около 30%) в 10 раз, а при больших (около 60%) - в 2 раза. Результаты определения γ для эпоксидных пленок, полученных отверждением олигомера ЭД-20 малеиновым ангидридом при различном при содержании последнего предлагаемым и известным способом даны в таблице.

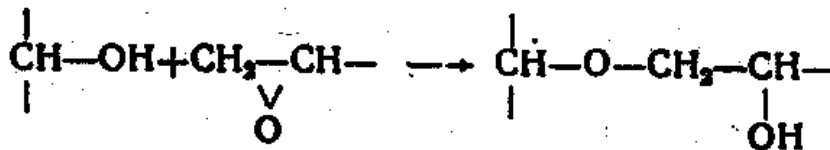
Отверждение проводилось при 140°C в течение 6 часов.

Из полученных данных следует, что повышение точности определения остающего после завершения полимеризации ангидрида, при использовании предлагаемого нами способа позволяет рекомендовать проведение процесса при пониженном содержании ангидрида. Так, вместо применяемого обычного для данного состава содержания – 52%. Таким образом, предлагаемый способ позволяет снизить расход данного отвердителя на 17%.

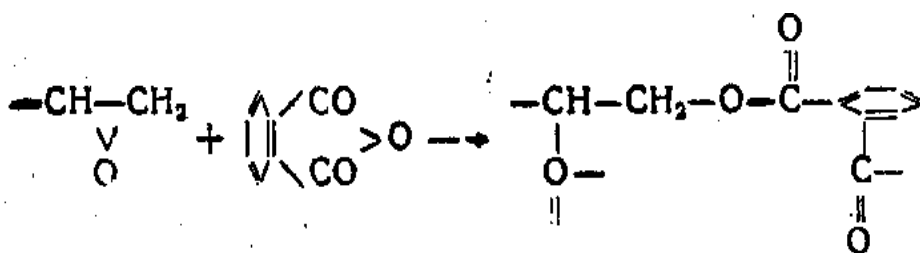
1.3. Малеиновый ангидрид карбоновой кислоты как индикатор водостойкости эпоксидных полимеров

Отверждение эпоксидных смол ангидридами карбоновых кислот показывают, что реакция отверждения имеет свои специфические особенности [90].

Так, например, при добавлении малеинового ангидрида, к смоле ЭД-5 процесс отверждения идёт следующим образом: до 35% смесь полностью отверждается при 100° за 60 часов, все эпоксидные группы и весь малеиновый ангидрид вступают в реакцию (по инфракрасным спектрам). При более низких температурах даже за 200—300 час. не наблюдается полного исчезновения эпоксидных групп и малеинового ангидрида. В пределах $50\text{—}100^{\circ}$ не наблюдается взаимодействия гидроксильной и эпоксидной групп смолы по схеме:



Видимо, эта реакция может протекать при температурах, превышающих 100°. Было также показано, что эпоксидные группы смолы могут реагировать непосредственно с ангидридом с образованием полиэфиров по следующей схеме:



В присутствии третичного амина эпоксидные группы смолы реагируют с ангидридом уже при 70—100 °С. Указанная реакция лучше всего проходит с фталевым, гекса- и тетрагидрофталевым ангидридами. Малеиновый ангидрид в смеси с третичным амином темнеет, янтарный ангидрид реагирует медленно и также образует темные продукты.

В России наибольшее применение в качестве отвердителя нашли малеиновый и фталевый ангидриды.

Фталевый ангидрид имеет высокую температуру плавления (130,8 °C), что затрудняет его смешение с эпоксидной смолой, а малеиновый ангидрид (Т пл. 53 °C) имеет сильную летучесть и токсичность.

Поэтому в последнее время предложен метилтетрагидрофталевого ангидрид, легко получаемый из изопрена и малеинового ангидрида. Он плавится при 64 °C и обладает гораздо меньшей летучестью, чем малеиновый ангидрид. Свойства эпоксидных композиций, отвержденных метилтетрагидрофталевого ангидридом, являются хорошими.

Применение ангидридов кислот в качестве отвердителей эпоксидных олигомеров позволяет получать сшитые полимеры с высокой термостойкостью. В проведенной нами работе [52] изучались реакции малеинового ангидрида с фенилглицидиловым эфиром, диглицидиловым эфиром дифенилолпропана и техническим олигомером ЭД-20 при температурах 120—180°C.

Запись спектров проводилась в обогреваемой камере - приставке к спектрофотометру.

Кинетические кривые конверсии эпоксидной группы и полос сложноэфирной группы малеинового ангидрида регистрировались непрерывно в течение 10 часов с интервалом 10 минут.

Характер записанных кривых и рассчитанные на их основе кинетические параметры позволили предложить механизм взаимодействия малеинового ангидрида с глицидиловыми эфирами.

Получены оптимальные условия данных реакций, которые обеспечивают высокие физико-химические параметры отвержденных эпоксидных олигомеров. Эпоксидные компаунды, отвержденные ангидридами кислот, используются для изготовления деталей электрической аппаратуры, работающей, как правило, в условиях повышенной влажности. Влияние влаги ухудшает физические свойства эпоксидных полимеров [90,138,6,152].

Поэтому изучение природы влагопоглощения данных полимеров представляет определенный интерес. Нами было проведено изучение влагостойкости эпоксидного олигомера марки ЭД-20, отвержденного малеиновым ангидридом. Характеристика олигомера ЭД-20 приведена в работе [103]. Малеиновый ангидрид очищали перегонкой по известной методике [136]. Эпоксидный олигомер и малеиновый ангидрид смешивали до полного совмещения (3—5 мин) в керамическом стакане при 60 °С.

В качестве объектов исследования служили пленки толщиной 50 мкм, приготовленные в обогреваемой пресс-форме [104]. При 140°С в течение 6 ч. Толщину пленок измеряли ИК-спектрофотометром [104]. Пленки кипятили 2 ч в дистиллированной воде в конической колбе с обратным холодильником. Значение рН экстрактов определяли на приборе рН-340. Спектры в видимой области получали на спектрофотометре СФ-10. ИК-спектры записывали в обогреваемой камере - приставке к спектрофотометру VR=20 [105].

Предварительное изучение показало, что водный экстракт эпоксидных пленок с перманганатом калия и бромной водой дает положительную реакцию на содержание непредельных соединений. Потенциометрическое титрование свидетельствует о наличии в растворе слабой двухосновной кислоты. Эти факты позволяют предположить наличие малеиновой кислоты в экстракте. Увеличение кислотности экстрактов эпоксидного олигомера в зависимости от увеличения содержания малеинового ангидрида подтверждается методом спектроскопии в видимой области спектра.

Поскольку в электронном спектре малеиновой кислоты отсутствует максимум кривой поглощения, в экстракт вводили индикатор — 2 %-ный раствор метилоранжа, имеющего полосу поглощения при $\lambda = 465$ нм.

Индикатор, как известно [85], изменяет окраску при увеличении кислотности среды. При возрастании содержания малеинового ангидрида в эпоксидном олигомере происходит батохромное смещение данной полосы.

Максимум кривой поглощения эпоксидного олигомера, содержащего 52% малеинового ангидрида, смещается в длинноволновую область на 15 нм, при содержании малеинового ангидрида 65 % — на 40 нм.

Значения рН водных экстрактов эпоксидных пленок, имеющих различное исходное содержание малеинового ангидрида указывает на увеличение концентрации малеиновой кислоты с ростом содержания малеинового ангидрида в компаунде.

ИК-спектры эпоксидных олигомеров, имеющих различное исходное содержание ангидрида, подтверждают предположение о том, что рассчитываемое по общепринятой формуле [152] содержание ангидрида завышено, в результате чего после окончания полимеризации в продукте остается значительное количество отвердителя, не вступившего в реакцию. Так, для изучаемого эпоксидного олигомера расчетное количество ангидрида составляет 52%. В ИК-спектре данного полимера полосы ангидридного поглощения 890 , 1790 и 1860 см^{-1} не исчезают после полной конверсии полосы поглощения эпоксидной группы в области 917 см^{-1} . При оптимальном содержании ангидрида (35%) в ИК-спектре отвержденного олигомера полосы ангидридного и эпоксидного поглощения исчезают одновременно.

При дальнейшем уменьшении содержания малеинового ангидрида в спектре отвержденного эпоксидного олигомера отсутствует полоса ангидридного поглощения, но полоса эпоксидной группы полностью не исчезает, указывая на незавершенность полимеризации.

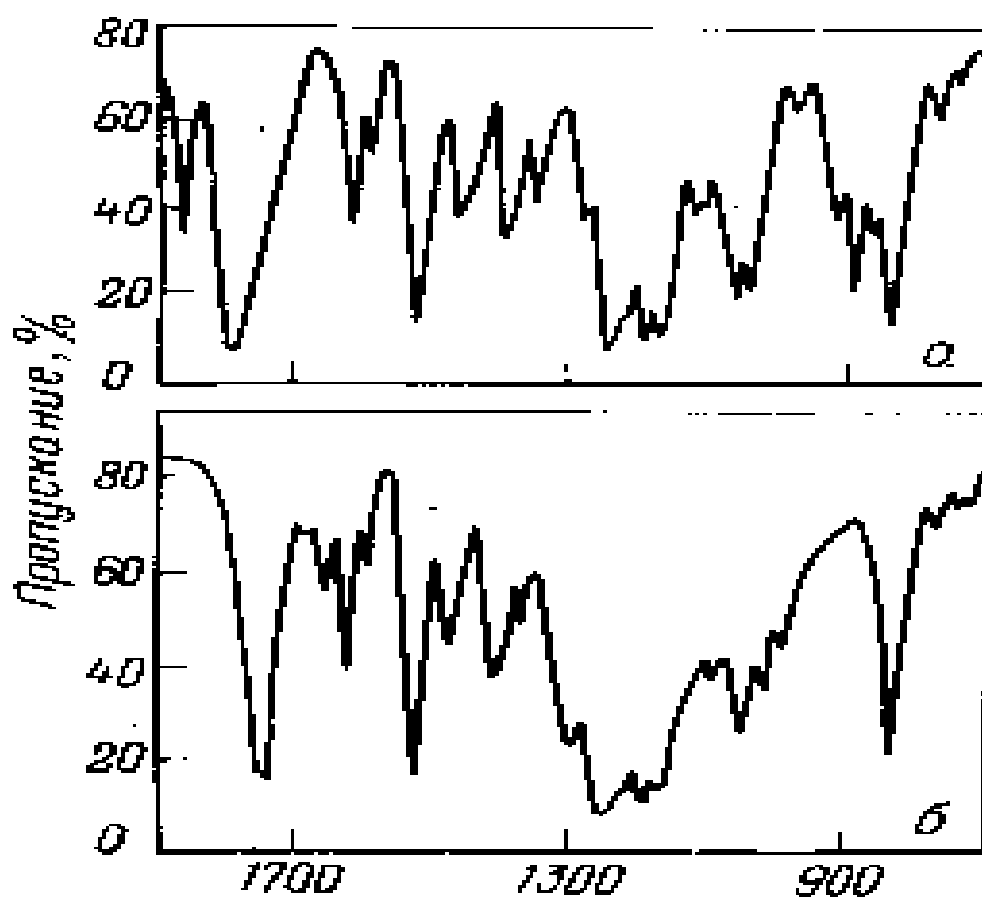


Рис.2 ИК-спектры эпоксидного олигомера марки ЭД-20, содержащего 35 % малеинового ангидрида (а), после 6 ч отверждения при 140°C (б).

Присутствующий в эпоксидной пленке свободный ангидрид под действием влаги переходит в соответствующую кислоту. Это нарушает однородность пленок и снижает их физические характеристики. Проекционные фотографии пленок из эпоксидного олигомера, имеющего различное исходное содержание малеинового ангидрида, показывают, что увеличение размера образующихся пор пропорционально количеству ангидрида в исходной системе.

Образование крупных пор указывает на склонность малеинового ангидрида к коагуляции.

При использовании способа фотографической проекции эпоксидных пленок после кипячения в дистиллированной воде можно получить сравнительную характеристику их влагостойкости (γ) посредством измерения максимального размера образующихся пор. Однако для количественной оценки γ данных полимеров более удобен ИК-спектроскопический способ, основанный на измерении конверсии одной из полос С-О-групп ангидрида. Наиболее известный способ оценки γ эпоксидных пленок основан на измерении разности масс исходного и прокипяченного в воде образцов (ГОСТ 4650—65). Данный способ дает большую погрешность в измерениях, поскольку наряду с поглощением влаги образующаяся кислота частично удаляется из полимера, что приводит к потере его массы.

Влагостойкость эпоксидных пленок *

Таблица 6

Содержание малеинового ангидрида, %	Метод взвешивания			ИК – спектроскопи- ческий метод		
	Масса сухого образца $\times 10^{-3}$ г	Масса обводненного образца $\times 10^{-3}$ г	N	D ₀	D	N
39	61,9	60,9	0,98	0,25	0,19	0,76
52	65,2	61,3	0,94	0,54	0,35	0,65
65	61,7	55,8	0,90	0,58	0,20	0,34
70	-	-	-	0,64	0,21	0,32

* Данные, представленные в таблице, — среднеарифметические значения измерений 8 пленок каждого состава.

Используя ИК-спектроскопический способ [318], γ определяли по следующему уравнению: $\gamma = 1 - x$, где x — показатель влагопоглощения; $x = (D_1 - D_0) / D_1$, где D_0 и D_1 — оптическая плотность максимума аналитической полосы в спектрах исходной пленки и пленки, подверженной обработке в течение 30 мин в кипящей дистиллированной воде, соответственно. В качестве аналитической выбрана полоса валентных колебаний C = O-группы ангидрида в области 1860 см^{-1} . Для измерения использовали эпоксидные пленки постоянной толщины (20 мкм). Кроме того, мы определяли γ пленок из эпоксидного олигомера (толщина — 50 мкм) весовым способом. Наблюдается существенная разница значений γ при большом содержании малеинового ангидрида в олигомере, определенных весовым и ИК-спектроскопическим методом (таблица 6).

Значение Ph экстрактов малеинового ангидрида

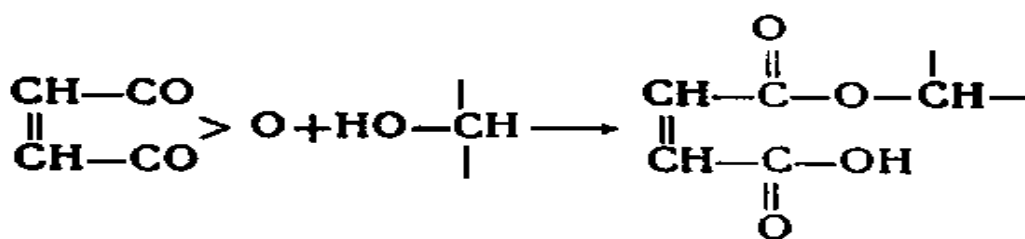
Таблица 7

Содержание малеинового ангидрида, %	Ph
20	5,75
29	4,50
35	4,35
52	3,80
65	3,10

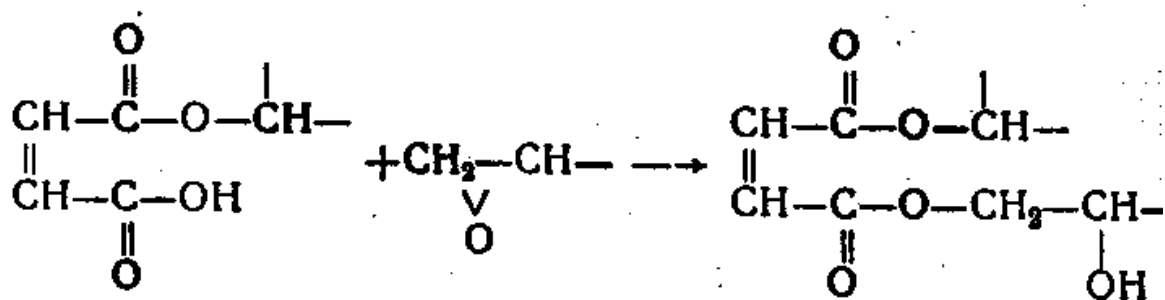
Таким образом, для определения γ эпоксидных олигомеров, отвержденных малеиновым ангидридом, рекомендуется использовать ИК-спектроскопический способ.

1.4. Изучение прямых и обратных реакций системы «малеиновый ангидрид – моноэфир малеиновой кислоты» методом ИК спектроскопии

Для изучения отверждения эпоксидных смол применяют разные химические методы. Однако наиболее информативным методом является использование возможностей ИК спектроскопии [89]. В данных работах авторы утверждают, что процесс отверждения определяется в основном двумя реакциями. Сначала ангидрид реагирует с ОН-группой эпоксидной смолы; при этом раскрывается кольцо ангидрида и образуется карбоксильная группа:



А затем карбоксильная группа раскрывает эпоксидное кольцо другой молекулы смолы:



Вновь образовавшаяся гидроксильная группа взаимодействует с молекулой ангидрида и т.д. В результате таких реакций образуется твердая смола трехмерной структуры.

Экспериментально по инфракрасным спектрам было обнаружено, что изменение концентрации малеинового ангидрида при отверждении эпоксидных смол имеет нелинейный характер. Представляло изучить изменение происходящие с малеиновым ангидридом на модельных соединениях. Композиционные материалы на основе эпоксидиановой смолы ЭД-20 находят широкое применение в различных отраслях народного хозяйства. Они используются в качестве защитных коррозионностойких, атмосферостойких, герметизирующих, клеевых составов и связующих для композиционных материалов [62,107,112].

Эпоксидные полимеры широко используют в технических целях, так как эпоксидные смолы под действием отвердителей легко переходят из плавкого и растворимого состояния в неплавкое и нерастворимое. В качестве отвердителей эпоксидиановых смол широко применяют различные аминосодержащие соединения, так и ангидриды карбоновых и других органических кислот [120,131,2,65].

Рассмотрим результаты исследования по отверждению эпоксидной смолы ЭД-20 ангидридами алициклических тетракарбоновых кислот аддуктов бензола (АБ) и изопропилбензола (АИПБ) [3].

Процесс отверждения эпоксидных смол ангидридами карбоновых кислот достаточно изучен [2,21,65,120].

Реакцию отверждения ангидридами кислот можно проводить в присутствии третичного амина (в качестве инициатора) для образования свободных ОН-групп в результате раскрытия эпоксидного кольца.

Авторы [3] показали, что скорость отверждения в значительной степени зависит от температуры и от природы отвердителя. Скорость реакции удобно наблюдать на основе изменения ИК спектров. Исходная эпоксидиановая смола характеризуется двумя полосами деформационных колебаний эпоксидного кольца в диапазонах $917\text{--}907\text{ см}^{-1}$ и $864\text{--}830\text{ см}^{-1}$, имеющие среднюю или высокую интенсивность, а также полоса средней или малой интенсивности в области 1260 см^{-1} , характерная валентным колебаниям эпоксидного кольца.

Вместе с тем, на ИК-спектрах полученных продуктов исчезает полоса поглощения, характерная для эпоксидной группы в области $917\text{--}907\text{ см}^{-1}$ и $864\text{--}830\text{ см}^{-1}$ и появляется новая широкая полоса поглощения в области $3100\text{--}3300\text{ см}^{-1}$, соответствующая ОН-группе вследствие раскрытия эпоксидного кольца и образования гидроксильной группы. Моноэфиры карбоновых кислот (МЭ) образуются при взаимодействии ангидридов со спиртами [93,90,135,160].

Поскольку эти реакции встречаются в процессах полимеризации [80], их изучение представляет определенный интерес.

Реакции циклизации МЭ, приводящие к образованию ангидридов, исследованы недостаточно, однако по аналогии с более известным переходом малеиновый ангидрид (МА) - малеиновая кислота полагают, что они являются обратимыми и равновесными [113].

Методом ИК спектроскопии нами [91] проведено изучение термopевращений ряда МЭ. МА после перегонки имел $T_{\text{пл}} = 53,8\text{ }^{\circ}\text{C}$, $d_4^{20} = 0,935$. МЭ синтезировали согласно методикам, описанным в работе [151].

Физико-химические параметры образцов для исследования были следующие:

монометилмалеинат — $d_4^{20} = 1,1939$, $n_D^{20} = 1,4472$,

монопропилмалеинат — $d_4^{20} = 1,0566$, $n_D^{20} = 1,4365$,

моногептилмалеинат — $d_4^{20} = 1,0392$, $n_D^{20} = 1,4280$,

монометилсукцинат — $T_{пл} = 67^\circ\text{C}$

монометилфталат — $T_{пл} = 83^\circ\text{C}$.

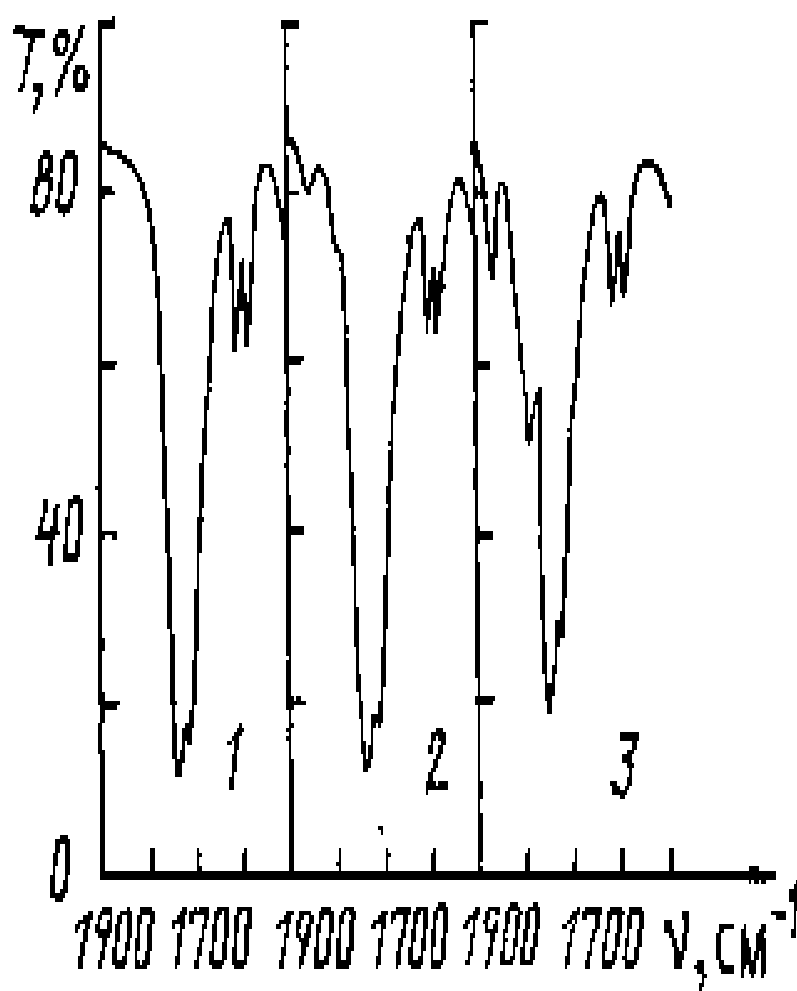


Рис. 3. ИК спектры монометилфталата. $T=90$ (1), 120 (2) и 170°C (3)

ИК спектры МЭ получали без растворителя в обогреваемой кювете с окнами из бромистого калия, которые для исключения взаимодействия образца с материалом окон защищались тонкой фторопластовой пленкой [104].

МА перед измерением растворяли в кипящем при высокой температуре нормальном спирте в молярном отношении 1:1. Спектры записывали непрерывно, одновременно с подъемом температуры. Оптимальная скорость повышения температуры, обеспечивающая высокое разрешение спектров, была определена экспериментально и составляла 160 °С в час.

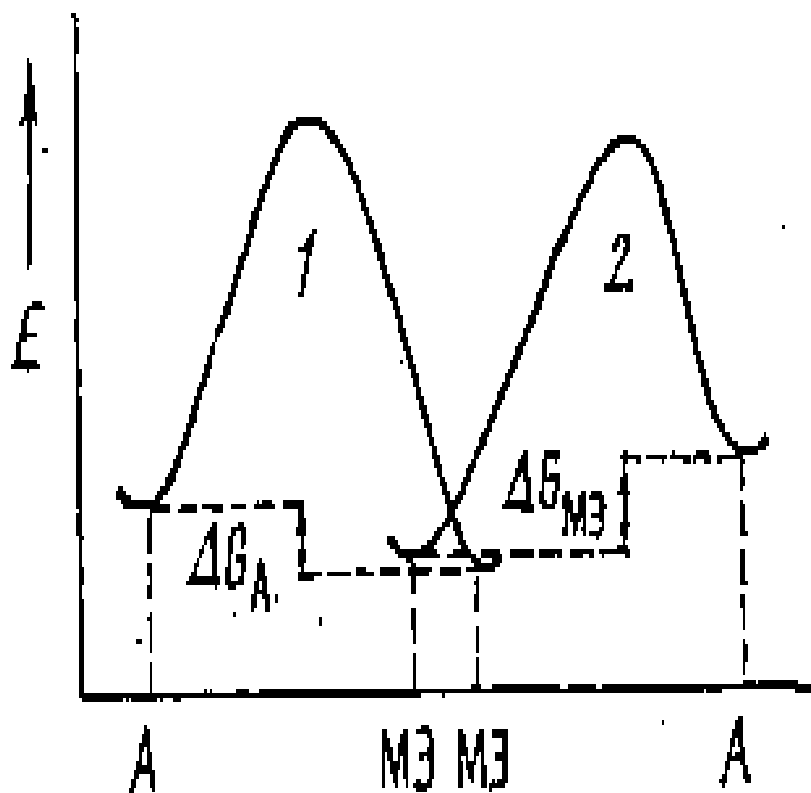
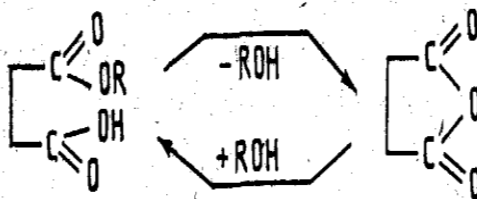


Рис. 4. Диаграммы изменения энергии при термопревращении:

1 — малеиновый ангидрид (А), 2 — моноэфир малеиновой кислоты (МЭ)

Значение свободной энтальпии ΔG переходов

Таблица 8

Значения свободной энтальпии ΔG переходов

Соединение	Структурная формула	R	Добавка (нормаль- ный спирт)	Температура начала пере- хода, К	T ₁ , К	T ₂ , К	T ₃ , К	ΔG , кДж/ моль	$\Delta(\Delta G)$, кДж/ моль
Моноэфир малеинно- вой кисло- ты		CH ₃	—	—	418	428	438	4,6	0,4
		C ₃ H ₇	—	403	428	438	448	5,6	0,5
		C ₇ H ₁₅	—	—	428	438	448	6,9	0,8
Моноэфир янтарной кислоты		CH ₃	—	438	443	453	463	7,5	0,8
Моноэфир фталевой кислоты		CH ₃	—	388	423	433	443	4,2	0,5
Малеиновый ангидрид		—	C ₈ H ₁₃ OH	328	333	353	378	2,6	0,3
			C ₈ H ₁₇ OH	—	333	353	378	2,7	0,2

Рост температуры в камере сопровождается возникновением в спектре МЭ двух полос $C = O$ -групп ангидрида при 1790 и 1860 см^{-1} (см. рис. 3).

С другой стороны, нагревание ангидрида обуславливает появление полосы при $\gamma\ 1740\text{ см}^{-1}$, принадлежащей $C = O$ -группам МЭ. Наблюдаемые изменения спектров позволяют вычислить разности энергий устойчивого состояния компонентов данного перехода (свободная энтальпия реакции ΔG).

Используемая для расчета формула получена на основании известной зависимости константы равновесия от температуры и постулата о пропорциональности оптических плотностей полос, принадлежащих определенной химической группе, содержащейся в структуре различных компонентов преобразования, их молярным долям [35]. Вычисление свободной энтальпии проводилось при трех температурах с помощью выражения

$$\Delta G = \left[\frac{RT_1T_2T_3}{T_1T_2 + T_3(T_2 - T_1)} \right] \left[\ln \left(\frac{D_1}{D_2} \right)_{T_1} + \ln \left(\frac{D_1}{D_2} \right)_{T_2} - \ln \left(\frac{D_1}{D_2} \right)_{T_3} \right].$$

Здесь R — универсальная газовая постоянная;

D_1 и D_2 — оптические плотности аналитических полос поглощения $C = O$ -групп МЭ

($\gamma = 1740\text{ см}^{-1}$) и ангидрида ($\gamma = 1790\text{ см}^{-1}$). Результаты показывают, что величина ΔG реакции МА — моноэфир малеиновой кислоты вдвое ниже свободной энтальпии обратной реакции. Эти расчеты, а также то, что до температуры 130°C моноэфир малеиновой кислоты остается устойчивым, в то время как превращение МА начинается уже при 55°C ,

позволяет представить энергетические диаграммы данных переходов (рис. 4).

Таким образом, проходящее в области температур 55—130 °С преобразование МА — моноэфир малеиновой кислоты является необратимым.

Циклизация моноэфиров малеиновой кислоты начинается при температуре выше 130 °С, причем с ростом радикала R в молекуле эфира свободная энтальпия реакции увеличивается. Данные таблицы указывают также на то, что значение ΔG зависит от строения изучаемого МЭ.

Результаты работы свидетельствуют о перспективности применения ИК спектроскопии для расчета термодинамических характеристик процесса циклизации эфиров карбоновых кислот.

Таким образом, взаимопревращения малеинового ангидрида, регистрируемые методом ИК спектроскопии позволяют оптимизировать используемую концентрацию малеинового ангидрида как отвердителя эпоксидной смолы. Отверждаемые ангидридами эпоксидные компаунды широко используются в качестве конструкционных деталей.

При эксплуатации они подвергаются воздействию влаги и повышенной температуры. Эти факторы снижают диэлектрическую прочность данных компаундов. Особо важным показателем является водостойкость снижение, которого приводит к резкому ухудшению диэлектрических характеристик. Размер пор (3 мм) соответствующий, найденному методу ПК спектроскопии, оптимальной концентрации МА выбран как предельно допустимой.

Метод заключается в ИК спектроскопическом нахождении оптимального содержания ангидрида и получении проекционной фотографии с пленки данной концентрации.

После этого измеренный максимальный размер пор является критерием отбора качественных пленок при соблюдении исходного состава композиции.

Ангидрид испытывает склонность к коагуляции, поэтому даже для одной концентрации ангидрида размер пор может отличаться.

Коагуляция ангидрида может привести к снижению количества ангидрида необходимого для реакции отверждения, а это в свою очередь понизит механические и электрические характеристики полимера.

Регистрация концентрации малеинового ангидрида позволяет достичь повышения водостойкости эпоксидных компаундов, что служит необходимым условием при эксплуатации эпоксидных полимерных плёнок для электроизоляции в электрических приборах и установках.

Предлагаемый способ является экспресс методом контроля за качеством совмещения отверждаемой системы, обеспечивая повышение точности измерения водостойкости эпоксидных полимеров на основе записи спектров поглощения в инфракрасной области пленок, полученных отверждением эпоксидных олигомеров ангидридами кислот.

Отличительной особенностью предлагаемого метода повышения водостойкости эпоксидных полимеров, полученных отверждением ангидридом карбоновых кислот, является в измерении полосы поглощения валентных колебаний карбонильной группы ангидрида в области 1860 см^{-1} до и после воздействия воды и последующего расчета на основании этих данных величины водостойкости.

Новым в данном способе является применение метода инфракрасной спектроскопии, позволившего осуществить избирательное определение избыточного количества ангидрида, остающегося в образцах после завершения полимеризации. Лабораторные испытания предлагаемого способа показали, что при сравнении с известным способом определения водостойкости γ по изменению массы образцов, он позволяет повысить точность определения при малых концентрациях отвердителя /около 30% - в 10 раз, а при больших /около 60% , - в 2 раза.

Результаты определения γ для эпоксидных пленок, полученных отверждением олигомера ЭД-20 малеиновым ангидридом при различном содержании последнего предлагаемым и известным способом приведены в работе. Отверждение проводилось при 140 °С в течение 6 часов.

Из полученных данных следует, что повышение точности определения ангидрида методом ИК спектроскопии, используемого при отверждении эпоксидных полимеров, позволяет рекомендовать проведение процесса отверждения при пониженном содержании ангидрида, что позволит значительно снизить расход данного отвердителя.

Таким образом, в работе показано, что использование ИК спектроскопии позволяет определять водостойкость эпоксидных полимеров по следующему уравнению: $\gamma = 1 - x$, где x — показатель влагопоглощения; $x = (D_1 - D_0) / D_1$, где D_0 и D_1 — оптическая плотность максимума аналитической полосы в спектрах исходной пленки и пленки, подверженной обработке в течение 30 мин в кипящей дистиллированной воде, соответственно. Полученные данные сравнивали с известным способом определения водостойкости по весовому методу.

ИК спектроскопические исследования показали, что ангидриды карбоновых кислот, используемые при отверждении эпоксидных полимеров, могут превращаться в соответствующие моноэфиры (МЭ), которые посредством циклизации способны образовывать ангидриды. В работе показано, что взаимопревращения являются необратимыми. Циклизация моноэфиров малеиновой кислоты начинается при температуре выше 130 °С, причем с ростом радикала R в молекуле эфира свободная энтальпия реакции увеличивается. Результаты работы свидетельствуют о перспективности применения ИК спектроскопии для изучения процессов, происходящих при реакции отверждения эпоксидных полимеров.

ЛИТЕРАТУРА ПО I ГЛАВЕ

1. Алкаев Ф.И., Спиридонова Н.В. Влияние этилсиликатов на глубину отверждения эпоксидной смолы ЭД-20.- ЖПХ, 1977, т.50, №2. – С.444-445.
2. Асланов Т.А., Ищенко Н.Я. Отверждение ЭД-20 диангидридом и эфирами ангидрида 2-сульфотерефталевой кислоты //Пласт. Массы. 2004, № 2. – С. 21–22
3. Ауэзова Г.А., Биримжанова Д.А. Отверждение эпоксидиановой смолы ЭД-20 диангидридами алициклических тетракарбоновых кислот. Вестник КазНТУ №3, 2005 – С.77-80
4. Бабушкин А. А. и др. Методы спектрального анализа. - М.: Высшая школа, 1962. – 235 с..
5. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. М., Наука 1966 - 300 с.
6. Баев В. А., Маслов В. В. Вестник электронной промышленности, 1959, № 9 – С. 72.
7. Бахшиев Н.Г. Введение в молекулярную спектроскопию. - Л.: ЛГУ, 1987. – 327 с.
8. Безрук Л.И., Липатов Ю.С. Электронно-микроскопическое исследование структуры полимерных материалов. - ВМС, 1971 сер А, т.13, № 8 – С. 1905-1912;
9. Беллами А. Инфракрасные спектры сложных молекул .- :Мир,1963. – 590 с.
10. Белокурова А.П., Борисова Е.Ю., Владычина С.В., Койфман О.И. Владопроницаемость и физико-механические свойства бинарных смесей термопластического полиуретана с сополимером бутадиена с цианэтил-метакрилатом. //Пласт массы – 1997, № 3 - С. 3-5;
11. Белошенко В.А., Козлов Г.В., Липатов Ю.С. Механизм стеклования сетчатых полимеров. // Физика твердого тела.- 1994.- т.36,в. 10.-С. 2903-2906.
12. Бенуэл К. Основы молекулярной спектроскопии. - М.: Мир, 1985. - 417с.
13. Белкин И.М. Ротационные приборы. Измерение вязкости и физико-механических характеристик материалов /И.М. Белкин, Г.В. Виноградов, А. И. Леонов. – М. : Машиностроение, 1968. – 272 с.
14. Белокурова А.П., Владыгина С.В., Макаров А.С., Койфман О.И. Владопроницаемость термопластичных полиуретанов и их смесей с поливинилхлоридом //Пласт массы – 1996, № 3 – С. 9-10;
15. Белокурова А.П., Койфман О.И., Романова М.Б. Влияние химического строения полимеров на владопроницаемость. //Пласт массы – 1996, № 3 – С.13-14;

16. Благоднарова А.А., Непомнящий А.И. Лаковые эпоксидные смолы. - М.: Химия, 1970 - 267 с.
17. Богданова Л.М., Домашнева Г.С., Иржак В.И., Сапожникова Е.М., Розенберг Б.А. Кинетика формирования сетки при взаимодействии диглицидиловых эфиров с диаминами.- Высокомол. соедин., 1976, Т.А18, №5. С.1100-1104.
18. Бранд Дж. Эгlington Г. Применение спектроскопии в органической химии. / Пер. с англ. М.:Мир, 1967 - 279с.
19. Васенин Р.М., Чернов И.В. Исследование кинетики сорбции паров метилового спирта, полиамидом. – ВМС, 1964, сер. А т.6, № 10 – С. 1763-1767.
20. Веденяпина Н.С., Кузнецова В.Н. Исследование взаимодействия эпоксидного кольца со связью -Н на модельной реакции ФГЭ с анилином. //Изв. АН СССР.- 1976.- № 9.- С. 1956-1962.
21. Влияние молекулярной массы полиметилметакрилата на молекулярную подвижность и комплекс физико-механических характеристик. /И.Д. Симонов-Емельянов, В.А. Ломовской, Е.Н. Полыванная, А.И. Трофимов, Н.Л. Шембель // Пластические массы. – 2008. – № 12. – С. 9–13.
22. Вода в полимерах. / Под ред С. Роулэнд М.: Мир 1984 -555 с.;
23. Волосков Г.А., Липская В.А., Бабич Г.С., Солокицина В.А. Влияние режима отверждения на механические свойства эпоксидных полимеров.- Пласт, массы, 1981, №6. –С.42-43.
24. Гиллем А., Штерн Е. Электронные спектры поглощения органических соединений. / Пер. с англ, под ред. Л. А. Блюменфельда. - М.: ИЛ, 1957.- 386 с.
25. Голубенкова Л.И., Коварская Б.М., Левантовская И.И., Акутин М.С. О механизме отверждения эпоксидных смол аминами.- Высокомол. соедин., 1959, т.1, №1. – С.103-106.
26. Гольденберг А. Л., Пирожная Л. Н., Попова Г. С., Тарутин Л. И. Молекулярная спектроскопия. - Л.: ЛГУ, 1960. - 144 с.
27. ГОСТ 10587-84., Гост 4650-65; Смолы эпоксинодиановые неотвержденные. Технические условия. – Взамен ГОСТ 10587-76 : введ. 01.01.1985. – М. : Изд-во стандартов, 1989. – 24 с.
28. Григорьев А.П., Федотова О.Я. Лабораторный практикум по технологии поликонденсационных пластических масс. М.: Высшая школа, 1971, с. 103-117
29. Гроздов А.Г., Степанов Б.Н. К вопросу об изучении кинетики отверждения эпоксидных смол методом газовой хроматографии.- Высокомол. соедин., 1980, Т.А22. С. 11-15.
30. Гудимов М.М., Перов Б.В. Органическое стекло.- М.: Химия, 1981 – 215 с.
31. Гуль В.Е. Структура и прочность полимеров. 3-е изд., перераб. и доп.- М., Химия, 1978. 327 с.

32. Дашевский В.Г. Конформации органических молекул.—М.: Химия, 1974.— 432 с.
33. Дедовец Г.С., Барановская Н.Ф., Филимоненко Л.Т. Светопрозрачные полимерные материалы за рубежом.- М.: НИИТЭХИМ.-1979.- 14 С.
34. Дедов А.В., Медова Т.В. Сорбция воды и ее растворов полимерами, наполненными диспергированным терморасширенным графитом. // Пласт массы 1999 № 9 – С.35-36;
35. Дехант И. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия. 1976.- 232с.
36. Ефремов Г.А., Князева Н.М., Маликов В.А., Моторный А.В., Ольхова М.Б., Трубицына О.А. Влажностные характеристики композиций на основе эпоксиакрилатного олигомера ЭАС – 20. // Пласт массы – 1991, № 3 – С.25-26;
37. Евтушенко Ю.М., Иванов В.М., Зайцев Б.Е. Избирательные аналитические реакции эпоксидных групп в присутствии ненасыщенных карбоновых кислот, ароматических аминов и изоцианатов. //Пласт. массы. 2003. № 5. - С. 24–28.
38. Жердев Ю.В. Влияние окружающей среды на процессы старения изоляции на основе термореактивных полимеров. М., Информэлектро, 1973, 40 с.
39. Жердев Ю.В., Королев А. Я. — Пласт, массы, 1968, № 10, с. 66—68.
40. Жердев Ю.В. Применение электронного микроскопа для исследования стеклопластиков. М., ГОСИНТИ, 1966, № 18-66-592/37. 32с.
41. Жердев Ю.В., Кравченко Л. Я.— Пласт, массы, 1966, № 4, с. 47—49.
42. Жердев Ю.В., Королев А. Я., Лезнов Н. С.—Пласт, массы, 1965, № 1, с. 36-37.
43. Жердев Д.В., Кориндясова М.Ю., Татаренко Г.С. Зависимость времени желатинизации эпоксидных смол от состава и температуры.- Пласт, массы, 1969, №4. – С.21-23.
44. Журков С.Н., Рыскин Г.Я. Метод определения коэффициента диффузии в полимерах. Ж. технич еская физика 1954, т24, с 797-801
45. Зайцев Ю.С., Кочергин Ю.С., Пактер М.К., Кучер Р.В. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции.- Киев: Наук, думка, 1990.-С. 200.
46. Инфракрасная спектроскопия bestreferat.ru/referat-100744.html
47. Инфракрасные спектры поглощения полимеров и вспомогательных веществ. / Под ред. В. М. Чулановского.- Л.:Химия, 1969. - 356 с.
48. Иоффе Б.В. Рефрактометрические методы химии.- Л.: Химия, 1983.- 352 С.
49. Иоффе В.В. и др. Новые физико-химические методы исследования органических соединений. - Л.: ЛГУ, 1981. - 384 с.
50. Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопан Н.С. Сетчатые полимеры - синтез, структура и свойства. – М.: Наука, 1979. - 250 с.

51. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. – М.: Высшая школа, 1971 – 259 с.
52. Калимуллин Р.Х., Носков А.М., Кандалов В.П. Влагостойкость эпоксидных олигомеров, отвержденных ангидридами карбоновых кислот.// Пластические массы, 1983, № 7- С.12-14.
53. Кандырин Л.Б., Копырина С.Е., Кулезнев В.Н. //Пластические массы. – 2001. – № 4. – С. 20–23.
54. Канебли Г. К вопросу о кинетике отверждения эпоксидных смол.- ХТП, 1958, - С.52-58.
55. Карпинос Д.М., Олейник В.И. Полимеры и композиционные материалы на их основе. Киев, Наука Думка 1981 – 129 с.
56. Кастерина Т.Н., Калинина О.П. Химические методы исследования синтетических смол пласти-ческих масс. – М.: Госхимиздат, 1963, с. 216-232
57. Кесслер И. Методы ИК спектроскопии в химическом анализе.- М.: Мир, 1964 – С.286 с.
58. Киль Т.А., Аксенов А.И., Китухина Г.С. Кинетика отверждения эпоксидных смол низкомолекулярными полиамидами,- Пласт, массы, 1972, №3 – С. 15-17.
59. Клебанов М.С. Эпоксидные смолы и материалы на их основе. // Пласт. Массы. 2003, №11, - С. 26–27.
60. Козлов Г.В., Белошенко В.А., Кузнецов Э.Н., Липатов Ю.С. Изменение молекулярных параметров эпоксиполимеров в процессе их сшивания. // Доп. НАН УкраУни.- 1994.- №. 12.- С. 126-129.
61. Колодяжный А.А. Свойства и структура покрытий на основе эпоксидно-ангидридных композиций. //Лакокрасочные материалы и их применение.1997, № 6. - С. 5–8
62. Колышкин В.А. Изучение влияния содержания ускорителя на свойства клеевой композиции на основе эпоксидной смолы ЭД-22 и дициандиамида. /В.А. Колышкин, М.Л. Кербер, И.Ю. Горбунова // Пластические массы. 2005. № 7. С. 18-20.
63. Комаров Б.Н., Алтшиц И.М. Определение времени желатинизации эпоксидных смол.- Пласт.массы,1973, №1 –С.67-68.
64. Корецкая Л.С. Атмосферостойкость полимерных материалов.– Минск: Наука, техника, 1993-206 с;
65. Коршак В.В. Технология пластмасс. – М.: Химия, 1972, с. 416-436
66. Котляр Н.А., Задонцев Б.Г. Композиционные материалы на основе эпоксидных олигомеров и ненасыщенных олигоэфиров.- М.: НИИТЭХИМ, 1980.- 23 С.138
67. Кочетов Д.П. Регулирование свойств эпоксидных полимеров.- Высокомол. соедин., 1980, Т.Б22, № 7. – С.522-525.

68. Кочергин Ю.С. Клеевые композиции на основе модифицированных эпоксидных смол. /Ю.С. Кочергин, Т.А. Кулик, Т.И. Григоренко //Пластические массы. 2005. № 10. С. 9-15.
69. Кочнова З.А. Эпоксидные смолы и отвердители: промышленные продукты. /З. А. Кочнова, Е. С. Жаворонок, А. Е. Чалых. – М.: Пэйнт-Медиа, 2006. – 200 с.
70. Крылова Л.П. Методы анализа эпоксидных смол. /Лакокрасочные материала со специальными свойствами: - М, 1974. С.127-129.
71. Кузнецов Е.В., Дивгун С.М., Бударина Л.А, Аввакумова Н.И., Куренков В.Ф. Практикум по химии и физике полимеров — М.:Химия, 1977. — 256 с.
72. Кузнецов В.В., Китухина Г.С., Антонова О.И., Орлов В.А., Покровский Л.И. Отверждение в тонком слое наполненных эпокидных композиций. – Пласт. Массы, 1976, № 11. – С.71-72.
73. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. / В. Н. Кулезнев. – М.: Химия, 1980. – 286 с.
74. Кучер В.В., Ткачук Т.В., Мощинский Л. Я., Евтушенко Е.Г. Кинетическая модель процесса отверждения эпоксидных смол ангидридами кислот,- Укр.хим.журнал, 1977, т.43, №1- С.525-532.
75. Кросс А., Введение в практическую инфракрасную спектроскопию, пер. с англ., М.: ИЛ, 1961 – 146 с.
76. Лейтнер П., Коулмен М., Кениг Л. Теория колебательной спектроскопии. Приложение к полимерным материалам. М., Мир. 1986.- 148 с.
77. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам.- М.: Энергия, 1973.-475 с.
78. Липатова Т.Э., Иващенко В.К., Безрук Л.И. О надмолекулярных структурах сетчатых полиуретанов. – ВМС, 1971, сер А, т 13, № 7 С. 170-1706
79. Липатов Ю.С. Роль межфазных явлений в возникновении микрогетерогенности в многокомпонентных полимерных системах. //Высокомол. след.- 1975.- т. 17А, № 10.- С. 2358-2365.
80. Лисовский В.В., Кудина Е.Ф., Тюрина С.И. О влиянии некоторых технологических параметров приготовления жидкостекольных целлюлозо-содержащих композиций на водостойкость. //Пласт массы – 1997, №4 – С. 23-25
81. Лосев И.П., Тростянская Е.Б. Химия синтетических полимеров.- М.: Химия, 1971.-615 С.
82. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1967 – С.164
83. Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузию и вязкость полимеров. Методы измерения М, Химия 1979, - 303 с.
84. Маркевич М.А., Берлин А.А., Роговина С.З., Непомнящий А.И.,

Ениколопян Н.С. Образование сшитых полимеров в результате вторичных реакций в эпоксидных смолах.- Докл.АН СССР, 1978, т.241, №5, С.П28-П31.

85. Маслов В.В.Влагостойкость электрической изоляции М.:Энергия, 1973.- С. 114

86. Молдавский Б.Л., Кернос Ю.Д. Малеиновый ангидрид и малеиновая кислота.— Л.: Химия, 1976.— 84 с.

87. Мошинский Л.Я. Научно технические основы отверждения эпоксидных олигомеров и разработка отвердителей как полупродуктов для пластмасс. /Авторефер. дисс. докт. хим. наук.- Л., 1985.- 50 С.

88. Наканиси К. ИК спектры и строение органических соединений.- М.: Мир, 1965. – С.38.

89. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии.—М.: Химия, 1969, т. 1.— 340 с.

90. Николаев А.Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. – М.;Л.: Химия, 1964. – С. 660-696

91. Носков А.М., Калимуллин Р.Х. Изучение циклизации моноэфиров карбоновых кислот методом ИК спектроскопии. // Журнал прикладной спектроскопии. т.XLII,1985 – С.142 – 144; Калимуллин Р.Х, Носков А.М. Изучение взаимодействия малеинового ангидрида с эпоксидными олигомерами методом ИК-спектроскопии. /Перспективы развития исследований по естественным наукам на западном Урале в свете решений XXVI съезда КПСС (секция химии и физики). – Пермь: Пермский госуниверситет, естественнонаучный институт,1981 – С.152.

92. Носков А. М., Новиков Н. И. Пласт, массы, 1981, № 7 – С. 58.

93. Носков А.М. ЖПС, 1975, т.23, №6, - С. 1067

94. Носков А.М. Гоголев В.Н. ЖПС, 1974, т.20, №1, - С. 88

95. Носков А.М. ИК-спектроскопическое изучение молекулярных ассоциатов в отвержденных аминами эпоксидных олигомерах. //Журнал прикл. спектроскопии.- 1975.-т. 22, № 2.- С.246-250.

96. Носков А.М. ИК спектроскопическое изучение взаимодействия эпоксидных соединений с фенилендиаминми.- Ж. прикл. спектр., 1975, т.22, №1. – С.74-79.

97. Носков А.М. ИК спектроскопическое изучение взаимодействия глицидиловых эфиров с дифенилгуанидином,- Ж.прикл. спектр., 1976, т.25, №6. – С.1017-1022.

98. Носков А.М. ИК спектроскопическое изучение кинетики отвержения эпоксидных олигомеров третичными аминами,- Минск, 1975 - 16 с.- Рукопись представлена редакцией Ж. прикл. спектр. Деп. в ВИНТИ 28 июля 1975. №3503-75.

99. Носков А.М. Изучение кинетики реакций диглицидиловых эфиров с аминами с помощью ИК спектроскопии.- Минск, 1977.-17 с.- Рукопись

представлена редакцией Ж.прикл. спектр., Деп. В ВИНТИ 5 мая 197v №2211-77.

100. Носков А.М. Изучение механизма структурирования эпоксидных олигомеров методом ИК спектроскопии.- Минск, 1978.-12 с.- Рукопись представлена редакцией Ж.прикл. спектр., Деп. в ВИНТИ 22 марта 1978. №1494-78.

101. Носков А.М. Применение инфракрасной спектроскопии для изучения механизма отверждения эпоксидных олигомеров аминами и устойчивости образующихся полимеров к внешним воздействиям. – Свердловск: УНЦ АН СССР, 1983. – 80 с.

102. Носков А.М., Гоголев В.Н. Изучение кинетики отверждения эпоксидных смол методом, исключаяющим их взаимодействие с материалом кювет,- Ж. прикл. спектр., 1974, т.20, №1. – С.88-91,

103. Пакен А.М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. Л.: Госхимиздат, 1962.- 964 с.;

104. Пахомов П.М. Конформационная структура и механика полимеров. Тверь, ТвГУ. 1999. - 376 с.

105. Петько И.П. Эпоксидные связующие для малоэнергоемких технологий получения композиционных материалов. /И.П. Петько, О.И. Петько, Е.В. Петько и др. // Пластические массы. 2004. № 8. С. 32-34.

106. Пирожная Л.Н. Изучение методом ИК спектроскопии взаимодействия фенилглицидилового эфира и эпоксидной смолы с третичными аминами.- Высокомол. соед., 1970, Т.А12, №11. – С.2446-2448.

107. Плакунова Е.В., Татарничева Е.А., Панова Л.Г. Модифицированные эпоксидные смолы. //Пласт. массы. 2003, № 2, - С. 39–40

108. Полянский А.А. Исследование процессов диффузии и сорбции воды в эпоксидных полимерах. Автореф дисс канд. тех. Наук. Казань 1980. – 18с.

109. Потапов В.М. Стереохимия.— М.: Химия, 1976.— 695 с.

110. Применение спектроскопии в химии. / Под ред. В. Веста.— М.: Изд-во иностр. лит., 1959.— 560 с.

111. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. М., Мир. 1983. – 432 с.

112. Рейтлингер С.А. Проницаемость полимерных материалов. М, Химия 1974, - 296 с.

113. Роджерс К. «Проницаемость и химическая стойкость полимеров ВКН «Конст-ие св-ва пл-сс» М, Химия 1967, С. 97-103

114. Розенберг Б.А. Кинетика и механизм отверждения эпоксидных полимеров. //Композиционные полимерные материалы.- Киев: Наукова думка, 1975,- С. 39-59.

115. Розенберг Б.А., Олейник Э.Ф., Иржак В.И. Связующие для композиционных материалов. // ЖВХО им. Менделеева.- 1976.- № 3.- С. 278-284.
116. Сандитов Д.С., Бартенев Г.М. Физические свойства неупорядоченных структур.- Новосибирск: Наука, 1982.- 256 С.
117. Сидякин П.В. ИК спектроскопическое исследование процесса отверждения эпоксидов аминами,- Высокомол. соедин., 1972, Т.А14, №5. – С.979-988
118. Скороходова О.Н., Казакова Е.Е., Казеннов И.В., Меньшиков В.В., Сорокин В.П. Эпоксидные покрытия, отвержденные аддуктами ДАП-11 и ДАП-12. //Лакокрасочные материалы и их применение. 1998, № 6. -С. 3–4
119. Смехов Ф.М. Водопоглощение и водопроницаемость лакокрасочных пленок. Лакокрасочные материалы и их применение. 1973, №6, - С.7-40
120. Смит А. Прикладная ИК спектроскопия. М., Мир. 1982. – 328 с.
121. Советский энциклопедический словарь. / Гл. редактор А.М. Прохоров. М.: Советская энциклопедия, 1987 – С. 1028.
122. Сокольникова И.Н., Гурман Н.И., Севергин Ю.М., Акутин М.С. Кинетика отверждения эпоксисоединений диаминами.- Пласт, массы, 1967, №9. – С.32-34.
123. Сорокин М.Ф., Шодэ Л.Г. О процессе отверждения эпоксидных смол третичными аминами. //Лакокрасочные материалы и их применение.- 1966.- № 2.- С. 1-6.
124. Сорокин М.Ф., Лялюшко К.А. Реакции простых арилглицидиловых эфиров с ароматическими аминами.- Изв. вузов, сер. хим и хим. технол., 1960, №1 – С.115-118.
125. Сорокин М.Ф., Шодэ Л.Г. Реакции фенилглицидилового эфира с третичными аминами в растворе фенола.- ЖОрХ, 1968, т.4, №4. –С.666-669.
126. Сорокин М.Ф., Шодэ Л.Г., Штейнпресс А.Б. О механизме полимеризации эпоксидных соединений в присутствии третичных аминов.- Высокомол. соедин, т.Б 11, №3. – С. 172-173.
127. Справочник по пластическим массам Изд. 2-е т.2 под ред. Катаева ВМ, Попова В.А. , Сажина БИ, М., «Химия» 1975, 568 с..
128. Суменкова О.Д., Осипчик В.С., Лебедева Е.Д., Шлокин Ю.П., Дорофеева И.С. Композиционные материалы на основе эпоксидианового олигомера. // Пласт. массы. 2003, № 1 - С. 23–25;
129. Тарутина Л.И., Позднякова Ф.О. Спектральный анализ полимеров. Л., Химия. 1986. -436 с.
130. Термомеханический метод исследования полимеров: Методические указания к лабораторному практикуму по химии и физике олимеров. /ГОУ ВПО Иван. гос. хим.-технол. ун-т.; Сост. А.П. Белокурова, В.А. Бурмистров, Т.А. Агеева. – Иваново, 2006. - 36 с.

131. Ткачук Т.В. Исследование процесса отверждения эпоксидных смол ангидридами с привлечением модельных систем.: Автореф. Дис. Канд.хим.наук.-Донецк, 1976.- 23 с.
132. Торопцева Л.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М., Лабораторный практикум по химии и технологии ВМС. /под ред. проф. Николаева А.Ф. Л.: Химия, 1976 415 с.
133. Тростянская Е. Б., Пойманов А. М., Носов Е. Ф. Высокомол. соедин., 1973, сер. А, т. 15. № 3, с. 612-620.
134. Филатов И.С. В кн.: Диэлектрические свойства полимерных материалов в различных климатических условиях. Новосибирск: Наука, 1979- С. 12.
135. Филатов И.С. Климатическая устойчивость полимерных материалов. – М.: Наука, 1983 -216 с.;
136. Физические свойства вязкоупругих полимеров. – Свердловск, 1981. – С. 65–68.
137. Характеристика реологического поведения наполненных полимеризующихся систем на основе метилметакрилата. /Л.Б. Кандырин, Л. К. Щеулова, С. М. Гринберг, В. Н. Кулезнев //
138. Хозин В.Г. Физико химическая модификация эпоксидных и фурановых полимеров и разработка композиций на их основе ./Авт дисс. докт. техн. наук.- Казань, 1980.- 370 С.
139. Хозин В.Г. Усиление эпоксидных полимеров. - Казань: Изд-во ПИК «Дом печати», 2004. - 446 с.
140. Хорохордина С.М., Л.М. Козаков, Л.А. Столянова, В.П. Акатьева Влияние повышенной влажности и температуры на физико-механические свойства фрикционного материала. – Пласт массы 1983 № 7- С.58.
141. Чалых А.Е., Петрова И.И., Лукьянович В.М. Электронно-микроскопическое исследование надмолекулярной структуры полимеров Ж. физ. Химии, 1972, т 46, - С. 1175-1181
142. Чалых А.Е., Васенин Р.М. Интерференционный микрометод. Сб. научных трудов МТИЛП, вып 30 1964, С. 202-205
143. Ченборисова Л.Я., Бурдыгина Г.И., Маклаков А.И., Козлов В.В. Изучение состояния воды в желатине методом ЯМР // ВМС. 1978, А12, С.2805 -2810.
144. Ченборисова Л.Я. Исследование диэлектрических свойств фено – и эпоксипластов в зависимости от структуры полимера и состава пластификатора авт. Лис. К.х.н., М.: МАТИ 1976 – 19 с.
145. Черняк К.И. Эпоксидные компаунды и их применение.- Л.: Судостроение, 1967.-399 С.
146. Чернин И.З. Отверждение полиамидноэпоксидных композиций. Пласт, массы, 1967, №8. – С.30-32.

147. Чернин И.З., Смахов Ф.М., Жердев Ю.В. Эпоксидные полимеры и их композиции.- М.: Химия, 1982.- 232 С.
148. Чмыхова Т.Г., Штаркман Б.П. Полиметилметакрилат с пониженным водопоглощения. //Пласт массы – 1999 № 6 – С. 9;
149. Чулановский В. М., Введение в молекулярный спектральный анализ, 2 изд., М.-Л., 1951. - 427 с.
150. Шабадаш А.Н., Пшеницина В.П., Матюхина О.С., Гришина Г.А. О влиянии кристаллической поверхности пластин бромистого калия на структуру и ИК спектры некоторых органических соединений,- Ж. прикл. спектр., 1973, т.18, №3 – С.498-502.
151. Шварц А.Г., Динзбур Б.Н. Совмещение каучуков с пластиками и синтетическими смолами. М. Химия, 1972 – 236 с.
152. Шодэ Л.Г., Сорокин М.Ф., Глазман Ф.Б. Модификация эпоксидных смол амидами. //Лакокрасочные материалы и их применение.- 1973. №6.- С. 19-22.
153. Штерн Э., Тиммонс К. Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии. / Пер. с англ, под ред. Ю. А. Пентина. / М.:Мир, 1974.- 295 с.
154. Эллиот Г.А. Инфракрасные спектры и структура полимеров. М., Мир. 1972. - 293 с.
155. Энциклопедия полимеров. Т. 2 Под ред. Кабанова В.А. – М.: Советская энциклопедия, 1974 – С. 203, 504
156. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции. /Зайцев Ю.С., Кочергин М.К., Пактер Р.В. – Киев: Наук. Думка, 1990. – 200 с.
157. Эпоксидные смолы и материалы на их основе. / Каталог.- Черкассы: НИИТЭХИМ, 1985.- 44 С.
158. Watt I.G. Sorption and diffusion of vapours in polymers. J appl. polim. Sci. 1964, V8 – p. 2835 – 2839
159. Simha P, Boyer R. On a general relation in volving the glass temperature and coefficients of expansion of polymers / - J/ Chtm. Phys. 1962, V. 37, №5 - p. 1003-1007
160. Pollas L., Sagarra R. Afunided, 1973, V. 30, № 303 - p. 13—21.

ГЛАВА II. ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АКРИЛОВЫХ ПОЛИМЕРОВ

2.1. Свойства и характеристики акриловых полимеров

Акриловые полимеры широко используются благодаря их превосходным свойствам, таким как прозрачность, прочность, химическая устойчивость и атмосферостойкость. К ним относятся полимеры, содержащие в структуре акриловые и метакриловые сложные эфиры наряду с другими винильными ненасыщенными соединениями. Они могут быть как термопластичными, так и термореактивными, причем при получении последних в рецептуру включают мономеры с дополнительными функциональными группами, способными после образования исходного полимера к дальнейшим реакциям с образованием сшивок. Большое значение имеет сополимеризация винильных и акриловых мономеров, так как в этом случае имеются намного большие возможности, чем при поликонденсации, управлять строением полимера и придавать ему специальные свойства [37].

Полиакрилаты — это полимеры на основе эфиров акриловых и метакриловых кислот общей формулы $[-CH_2 - CH(COOR)-]$, устойчивые к действию кислорода и света, которые нашли широкое применение в отечественной и зарубежной практике. Акрилаты (эфиры) представляют собой бесцветные жидкости, способные к быстрой полимеризации. Промышленный синтез осуществляется в результате реакции акриловой кислоты и спирта [76].

В энциклопедии полимеров отмечается, что широкое распространение получили полиметакрилаты с $R = C_1 - C_3$ — аморфные стеклообразные полимеры, с $R = C_2 - C_{14}$ — эластичные, с $R > C_{14}$ — воскообразные полимеры. При $R > C_{10}$ вследствие упаковки алкильных

цепей полиметакрилаты кристаллизуются, при этом температуры плавления растут с увеличением длины цепи.

При одинаковых заместителях R температуры стеклования полиметакрилатов выше, чем у полиакрилатов. С увеличением длины цепи R возрастает эластичность и морозостойкость, а плотность, прочность, твердость и температуры стеклования аморфных полимеров уменьшаются.

Полиакрилаты и полиметакрилаты растворимы в собственных мономерях, сложных эфирах, ароматических и хлорированных углеводородах (дихлорэтан или раствор полиметилметакрилата в дихлорэтаноле используется для склейки органического стекла), низшие полиакрилаты растворимы в ацетоне, нерастворимы в неполярных растворителях, растворимость повышается с ростом длины цепи спиртового остатка R, что ведет к снижению бензо- и маслостойкости.

Полиакрилаты и полиметакрилаты устойчивы к воздействию солнечного света, атмосферного кислорода, воды, разбавленных щелочей и кислот. При 80-100°C полиакрилаты и полиметакрилаты гидролизуются растворами щелочей до полиакриловой и полиметакриловой кислот.

Полиметилметакрилат (органическое стекло, плексиглас) - синтетический полимер с хорошими оптическими свойствами, нашедший массовое применение в качестве конструкционного материала, заменяющего стекло в авиастроении и других отраслях промышленности [13,14,76, 46].

На основе полиакрилатов производятся различные полимерные композиции, в частности акриловые краски и лаки, базирующиеся на водных дисперсиях полиакрилатов или их сополимеров, которые при высыхании образуют стойкую плёнку [19].

Большую часть полиакрилатов и полиметакрилатов получают радикальной полимеризацией. Приведём наиболее распространённый

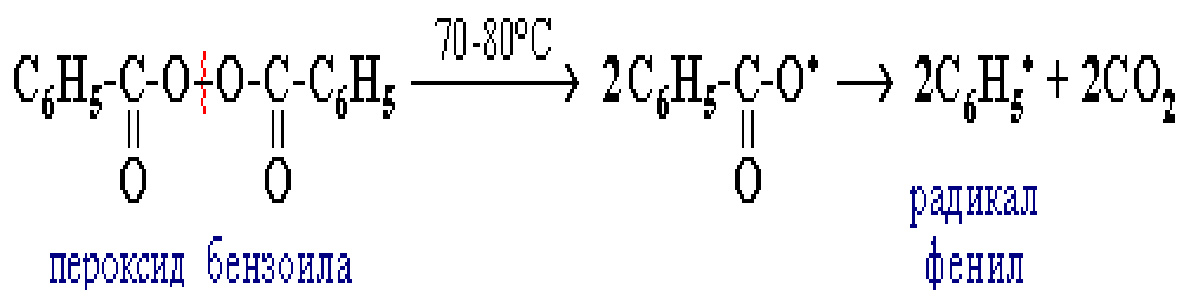
механизм полимеризации метилметакрилата с инициатором полимеризации- перекись бензоила [1,3,4, 11, 37, 69, 72].

I стадия: инициирование (превращение части молекул мономеров в свободные радикалы). Эта стадия включает две реакции.

1. Распад инициатора.

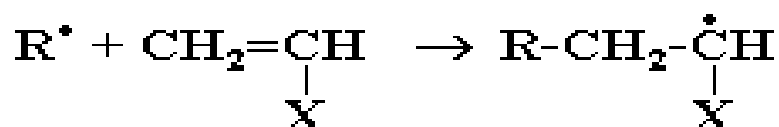
Инициаторы типа R-O-O-R при небольшом нагревании разлагаются с симметричным (гомолитическим) разрывом неполярной связи O-O и образованием свободных радикалов R-O• или R•.

Например:



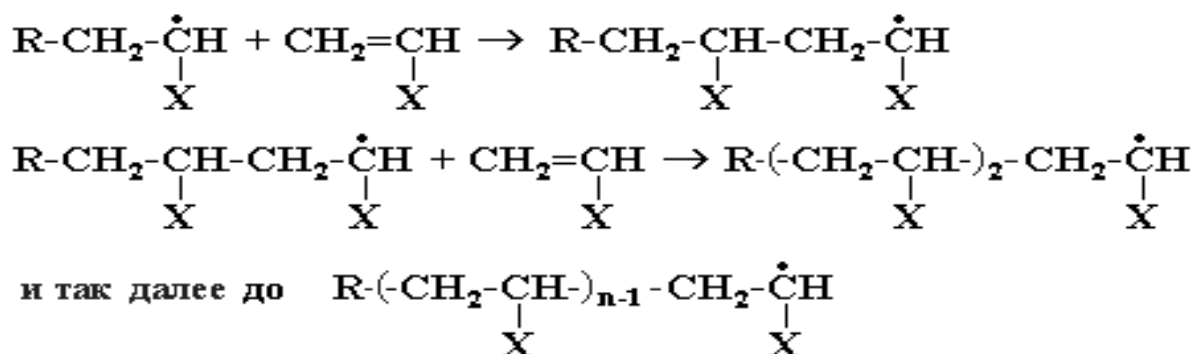
2. Зарождение цепи.

Радикалы R-O• или R•, образовавшиеся при распаде инициатора, присоединяются к молекулам мономера и превращают их в радикалы:



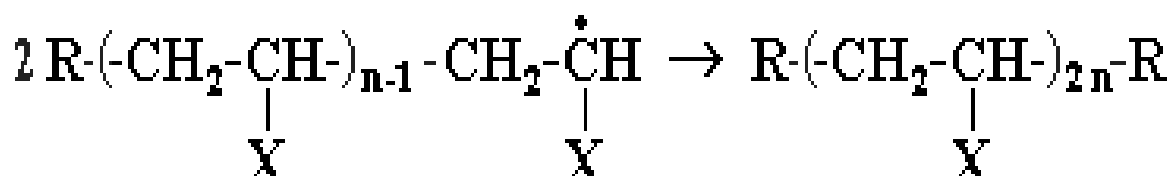
где X = H, CH₃, Cl, C₆H₅, CH=CH₂ и т.д.

II стадия: рост цепи - последовательное присоединение молекул мономера к растущему радикалу.



III стадия: обрыв цепи (взаимодействие радикальных частиц с образованием неактивных макромолекул).

Например:



С увеличением степени превращения мономера в ходе радикальной полимеризации происходят существенные изменения состава и физических свойств реакционной среды, которые отражаются на кинетике реакции и характеристиках образующихся продуктов.

Исходной базой получения полиметилметакрилата является метилметакрилат - метиловый эфир метакриловой кислоты $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{COOCH}_3$, бесцветная жидкость; $t_{\text{кип}} 101^\circ\text{C}$, плотность $0,936 \text{ г/см}^3$ (20°C); растворимость в воде при 30°C 1,5% (по массе), неограниченно растворим в спирте и этиловом эфире.

Метилметакрилат гидролизуется с образованием метакриловой кислоты; при нагревании со спиртами (катализаторы - сильные кислоты) происходит переэтерификация.

Этот процесс используется в технике для получения ряда других эфиров метакриловой кислоты, например бутилметакрилата. Простой метод контроля реакции этерификации эпоксиолигомеров акриловой кислотой приведено в работе [2].

По двойной связи метилметакрилат присоединяются хлор, водород, бромистый водород, амины, аммиак, меркаптаны, амиды, алифатические нитросоединения, синильная кислота.

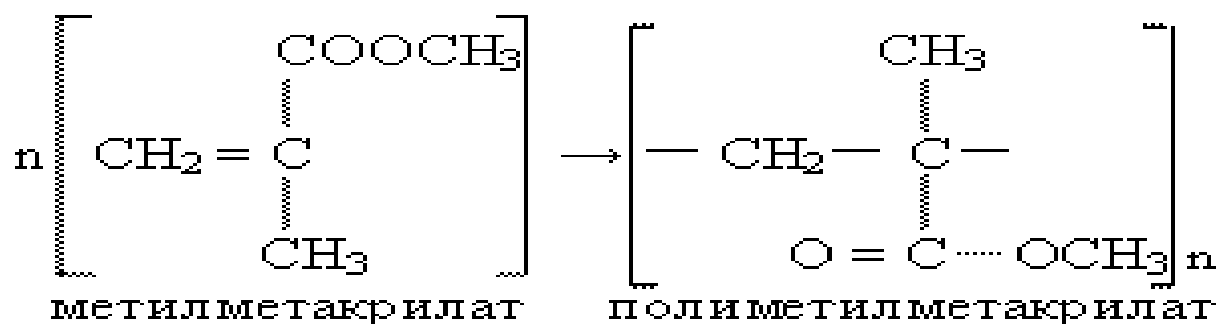
Техническая характеристика метилметакрилата приведена в таблице 1[7]

Техническая характеристика метилметакрилата

Таблица 1.

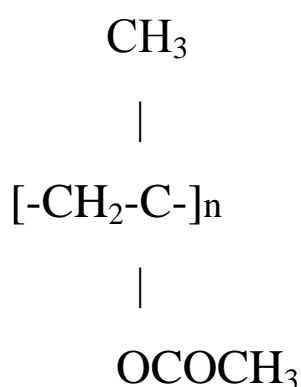
Наименование показателя	Норма по ГОСТ 20370
Внешний вид	Бесцветная прозрачная жидкость
Цветность, не более	5
Массовая доля основного вещества, %, не менее	99,8
Массовая доля воды, %, не более	0,04 (400 ppm)
Плотность при 20°C, г/см ³	0,942± 0,003
Показатель преломления при 20°C	0,00005
Массовая доля свободных кислот в пересчете на метакриловую кислоту, %, не более	0,004 (40 ppm)
Массовая доля примесей (ацетона, метанола, метилакрилата, метилизобутерата, этилметакрилата, метил-α-оксиизобутирата, метилацетата), %, не более	Сумма - 0,15 (1500 ppm)
Содержание полимера	Отсутствие помутнения
Ингибиторы	По заказу потребителя могут быть использованы дифенилолпропан (0,0003-0,0005%), гидрохинон (0,05-0,07%), параметоксифенол (0,002%), топанол 0,0005%

Метилметакрилат в результате радикальной полимеризации превращается в полиметилметакрилат.



В макромолекулах ПММА к атому углерода присоединено два заместителя – полярная сложноэфирная и метильная группы. Силы притяжения между молекулами полимера чрезвычайно велики, и потому ПММА – один из самых жёстких пластиков: его можно пилить и обрабатывать на токарном станке.

Структурная формула полиметилметакрилата выглядит следующим образом:



Полиметилметакрилат известен как «органическое стекло». В промышленности полиметилметакрилат получают свободнорадикальной

полимеризацией мономера (метилметакрилата) главным образом в блоке и суспензии, реже в эмульсии и растворе.

Реакция осуществляется в формах, собранных из листов силикатного стекла, стали или алюминия; между ними помещают эластичные прокладки, толщина которых и определяет толщину листа органического стекла. Чтобы избежать дефектов в листе, вызываемых значительной усадкой (23%) реакционной массы при полимеризации, процесс проводят следующим образом [12]: в начале получают так называемый форполимер (сиропообразная жидкость с большой вязкостью), которую затем заливают в форму и полимеризуют. Пластификаторы, красители, замутнители, стабилизаторы и другие необходимые компоненты, в зависимости от назначения стекла, вводят в форполимер, смесь тщательно перемешивают, вакумируют, фильтруют, заливают в герметизированные формы, которые помещают в камеры с циркулирующим теплым воздухом или ванны с теплой водой. По окончании полимеризации листы стекла извлекают из форм и подвергают окончательной обработке.

Свойства органического стекла: молярная масса до 2×10^6 , исключительная прозрачность, обладает высокой проницаемостью для лучей видимого и ультрафиолетового цвета, имеет хорошие физико-механические и электроизоляционные свойства, обладает атмосферостойкостью, воздействуют разбавленные фтористоводородные и цианистоводородные кислоты, а также концентрированные серная, азотная и хромовая кислоты.

Растворителями оргстекла являются хлорированные углеводороды (дихлорэтан, хлороформ, метилен хлористый), альдегиды, кетоны и сложные эфиры. На оргстекло также воздействуют спирты: метиловый, бутиловый, этиловый, пропиловый. При непродолжительном воздействии 10 % этилового спирта взаимодействие с оргстеклом отсутствует; физиологически безвреден и стоек к биологическим средам; размягчается

при температуре несколько выше 120° по Цельсию и легко перерабатывается, его можно обрабатывать механически, склеивать и сваривать.

Органическое стекло находит широкое применение: в транспортном машиностроении, авиационной и светотехнической промышленности, строительстве и архитектуре, приборостроении, для изготовления вывесок и реклам, бытовых изделий и др. Применяется как конструкционный материал для остекления парников и теплиц, куполов, окон, веранд и декоративной отделки зданий, для изготовления деталей приборов и инструментов, протезов - в медицине, линз и призм в оптике, труб в пищевой промышленности и др.

Рассмотрим получение полиметилметакрилата в лабораторных условиях [33, 68].

1. Свойства исходного сырья и продукта

Метилметакрилат - бесцветная жидкость с приятным эфирным запахом. Температура плавления $48,2^{\circ}\text{C}$; температура кипения $100,6^{\circ}\text{C}$; температура вспышки 8°C ; плотность d_4^{20} - 0,9430; показатель преломления n_4^{20} - 1,4146, ПДК 10 мг/м³.

Метилметакрилат - горючий, легко воспламеняющийся продукт, поэтому при работе с ним необходимо тщательно соблюдать правила противопожарной безопасности. В рабочем помещении обеспечивается хорошая вентиляция, не должно быть открытого пламени и искрящего оборудования, так как с воздухом метилметакрилат образует взрывчатые смеси. Взрывоопасная концентрация его в воздухе составляет $1,47 \div 12,5$ % об.

Первый признак острого отравления - угнетенное состояние, после чего наступает нарушение дыхания, раздражение слизистой оболочки глаз. Местное действие жидкого мономера на кожу оказывает временное слабое раздражение.

Полиметилметакрилат - термопласт.

Температура стеклования $115 \div 120^{\circ}\text{C}$; плотность d_4^{20} - 1,1900; показатель преломления n_4^{20} - 1,492. Выше 200°C деполимеризуется.

Перекись бензоила $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}_2]$ - твердое неустойчивое вещество, способное разлагаться со взрывом при сотрясении, трении, нагревании. Перекись бензоила растворима в эфире, бензоле, сероуглероде, трудно растворима в воде. Температура плавления $106-108^{\circ}\text{C}$; плотность d_4^{20} - 1,3340, ПДК 5 мг/м³.

Диоктилфталат $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOC}_8\text{H}_{17})_2]$ - температура плавления 40°C ; температура кипения 340°C ; температура вспышки 151°C ; плотность d_4^{20} - 0,978; показатель преломления n_4^{20} - 1,4820.

Реактивы

1. Метилметакрилат - 12,5 г
2. Перекись бензоила - 0,01 г
3. Диоктилфталат - 1,0 г

Приборы и оборудование:

Реактор с рубашкой - 1 шт.;
электроплитка - 1 шт.;
мешалка с гидрозатвором - 1 шт.;
обратный холодильник - 2 шт.;
форма для полимеризации - 1 шт.;
холодильник - 1 шт.;
сушильный шкаф - 1 шт.

Методика выполнения работы.

Синтез полиметилметакрилата проводят на установке, схема которой приводится на рис. 1. Метилметакрилат (12,5 г), в котором предварительно растворены перекись бензоила и диоктилфталат, загружают в трубное пространство реактора, снабженного рубашкой и обратными холоди-

ками. В межтрубное пространство реактора заливают воду и бросают кипелки. Устанавливают стеклянную мешалку с гидрозатвором, пускают воду в обратные холодильники и нагревают содержимое реактора в течение 10 мин при густого сиропообразного продукта. В процессе приготовления «сиропа» образуется вязкая жидкость - форполимер, содержащая пузырьки воздуха. Наличие в сиропе пузырьков воздуха приводит к образованию пустот в блоке полимера. Для удаления воздуха полученный форполимер после охлаждения до комнатной температуры разливают в металлические формы и помещают в холодильник, т.к. при понижении температуры растворимость газов в сиропе повышается.

Следующую стадию полимеризации проводят в сушильном шкафу. Заполненную сиропом форму помещают в сушильный шкаф и выдерживают при температуре $55 \div 65^\circ\text{C}$ до образования однородных, твердых, прозрачных образцов органического стекла. Время проведения второй стадии $1 \div 1,5$ ч.

После окончания полимеризации формы размачивают в теплой воде и вынимают готовые листы органического стекла. Взвешивают и определяют выход полиметилметакрилата (У) по формуле:

$$Y = [G_{\text{полимер}} / G_{\text{мономер}}] \cdot 100\%, \text{ где}$$

$G_{\text{полимер}}$ - масса образовавшегося полиметилметакрилата, г

$G_{\text{мономер}}$ - масса загруженного метилметакрилата, г

Широкое распространение полиметилметакрилата обусловлено его физико-химическими свойствами. Некоторые из этих свойств представлены в [14].

В промышленности производят аморфный атактический полиметилметакрилат (только около 80% мономерных звеньев входит в полимерную цепь в синдиотактической последовательности); бесцветен и прозрачен; молекулярная масса от десятков тысяч до нескольких млн. (для полимера, получаемого блочной полимеризацией при УФ облучении);

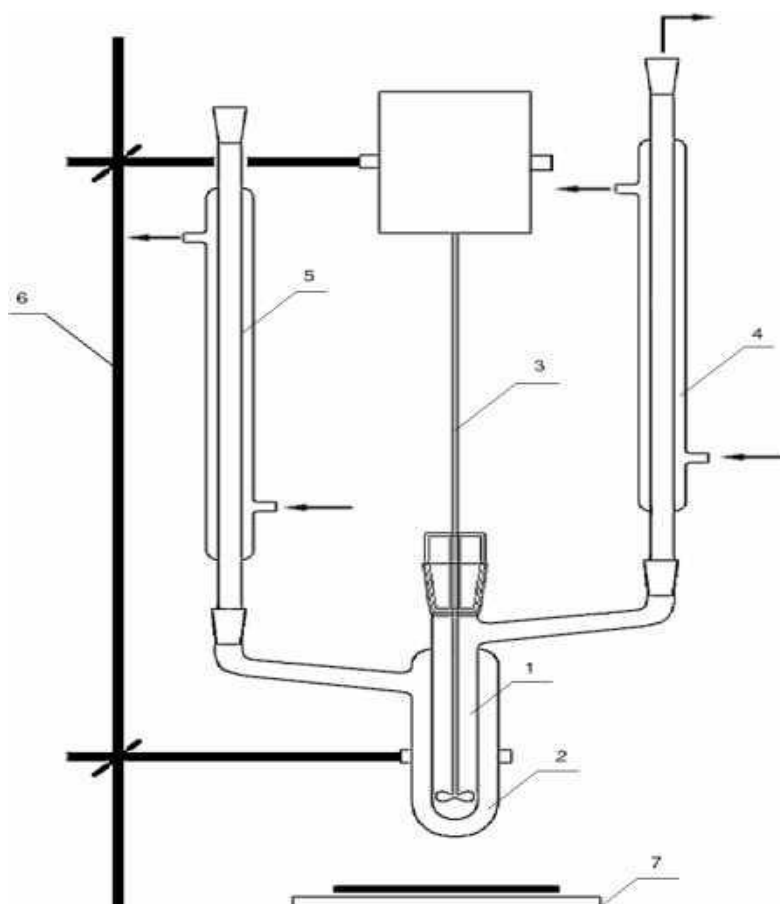


Рис. 1. Схема установки для синтеза полимеров полимеризацией.

1 - реактор, 2 - рубашка, 3 - мешалка, 4,5 - обратный холодильник, 6 - штатив, 7 - электроплитка.

плотность 1,19 г/см³; n_D^{20} 1,492. растворим в карбоновых кислотах, сложных эфирах (в т.ч. в собств. мономере), кетонах, ароматические углеводородах; устойчив в воде, разбавленных растворах щелочей и минеральных кислот, алифатических углеводородах; полностью гидролизуетс в водным раствором щелочи при температуре не ниже 200 °С и концентрированной H₂SO₄ при 75 °С.

Обладает высокой проницаемостью для лучей видимого и УФ света, высокой атмосферостойкостью, хорошими физико-механическими (спаст 78 МПа, ударная вязкость 18-20 кДж/м²) и электроизоляционными

свойствами. При нагревании выше 105-110 °С полиметилметакрилат размягчается, переходит в высокоэластичное состояние и легко формуется. При 300-400 °С в вакууме практически количественно деполимеризуется.

Известны стереорегулярные полиметилметакрилат – кристаллизующиеся полимеры, обладающие более высокой плотностью и высокой стойкостью к действию растворителей, чем атактический полиметилметакрилат.

В промышленности полиметилметакрилат получают преимущественно радикальной полимеризацией метилметакрилата при умеренных температурах в присутствии инициаторов, главным образом в блоке (массе) или суспензии, а также в эмульсии и растворе. Блочной полимеризацией, в формах из силикатного стекла, получают листовой полиметилметакрилат толщиной 0,8-200 мм и более.

Суспензионную полимеризацию метилметакрилата проводят в водной среде в присутствии стабилизатора суспензии, например, сополимера метилметакрилата с метакриловой кислотой, поливинилового спирта, коллоидного фосфата Са и регулятора молекулярной массы (алифатические тиоспирты).

Получаемый полиметилметакрилат ("бисер") представляет собой прозрачные шарики размерами 0,1-1 мм. Обычно из него изготавливают гранулы размерами 3-5 мм.

Суспензионный гранулированный полиметилметакрилат (молекулярная масса 90-150 тысяч), так называемой формовочный полиметилметакрилат ($\sigma_{\text{раст}}$ 74 МПа, ударная вязкость 18-20 кДж/м²), близок по свойствам блочному листовому полиметилметакрилату; в вязкотекучее состояние переходит при температурах выше 160-180 °С. Чаще всего синтезируют сополимеры метилметакрилата с 2-10% по массе акриловых мономеров (метил-, этил-, бутилакрилата или др.), которые вводят для снижения вязкости расплава полиметилметакрилата. В связи с

проблемами экологии в 80-х гг. началось вытеснение суспензионного метода непрерывной полимеризацией метилметакрилата в массе; полиметилметакрилат получают в виде расплава, из которого формуют листы или гранулы.

Гранулированный полиметилметакрилат перерабатывают экструзией в листы, применяемые для изготовления светильников, реклам, дорожных знаков и др., в профилированные изделия и трубы, а литьем под давлением - в элементы оптики, осветительные приборы в автомобилестроении, шкалы и индикаторы приборов, элементы приборов для переливания крови в мед. технике. Гомополимер метилметакрилата (мол. м. 400-500 тысяч) в виде бисера используют как отделочный лак в кожевенной промышленности, сополимеры метилметакрилата с акриловыми мономерами в производстве лаков и эмалей.

Развивается также применение полиметилметакрилата в производстве оптических полимерных волокон и оптических дисков для лазерных видеопроекторов.

Массы, содержащие смесь бисерного полиметилметакрилата с метилметакрилатом и др. компонентами, применяют в стоматологии.

Полиметилметакрилат легко обрабатывается обычными механическими методами, склеивается и сваривается.

Суспензионный полиметилметакрилат производится под торговыми назв.: дакрил (СНГ), люсайт(США), диакон (Великобритания), плексиглас, плексигум (ФРГ), ведрил (Италия), делпет, парапел (Япония).

Производство полиметилметакрилата в Зап. Европе 160 тысяч т (1986), в т.ч. 99 тысяч т формовочного полиметилметакрилата. Наряду с получением бесцветных полимеров производятся и окрашенные полимеры.

2.2. Способы получения окрашенного полиметилметакрилата

Для окрашивания полимерных материалов используется широкий круг органических и неорганических пигментов, жирорастворимых, антрахиноновых и др. красителей.

К окрашивающим реагентам предъявляются следующие требования: совместимость с полимером, отсутствие миграции на поверхность, устойчивость при температуре переработки полимера, инертность к химическим взаимодействиям с полимерами, устойчивость к действию света, и др. Этим требованиям удовлетворяют не все пигменты и красители. Окрашивание полимеров в массе включает стадии: смешение полимера с красителем или пигментом, размешивание окрашенной смеси до полного растворения окрашивающих реагентов в массе мономера [27,30, 45, 47].

В работах [58,59] представлен способ получения окрашенного органического стекла. Авторы рассматривают технологию окрашивания в массе и другие способы окрашивания органического стекла. Учитывая практическую направленность исследования рассмотрим приведённые результаты более подробно. Получение окрашенного органического стекла осуществляется путем радикальной полимеризации метилметакрилата при 30-50° С в присутствии антрахинонового красителя, радикального инициатора –азо-бис-изобутиронитрила (АДН) и - пинена при массовом соотношении последних 1:2-8.

В качестве антрахинонового красителя предлагаются использовать жирорастворимые красители: синий, зеленый, голубой, фиолетовый. Пинен является слабым регулятором молекулярной массы (константа передачи равна 0,04), в присутствии его получают более однородный по молекулярно-массовому распределению полиметилметакрилат. Физико-механические характеристики блочного органического стекла

сохраняются, т.к. средняя молекулярная масса полимера остается более 3-4 млн.

Проведение радикальной полимеризации метилметакрилата в присутствии антрахинонового красителя, азо-бис-изобутиронитрила и пинена позволяет получить окрашенное органическое стекло с насыщенной яркой окраской, с хорошими (без отливов и наплывов) оптическими показателями. Интенсивность окраски полученного предлагаемым способом органического стекла оценивалась на спектрофотометре светотехническим показателем чистота тона. Изменение оптимальных количеств азо-бис-изобутиронитрила и -пинена приводит к довольно высокому (до 30%) браку оргстекла по наплывам и отлипам.

Способ иллюстрируется нижеследующими примерами:

Пр и м е р 1.

В 100 мас.ч. метилметакрилата (ММА) растворяют 0,11 мас.ч. азо-бис-изобутиронитрила (АДН). 0,4 мас.ч. пинена (соотношение 1:4) и 0,01 мас.ч. зеленого красителя. Смесь вакуумируют и заливают в полимеризационную форму из силикатных стекол. Полимеризацию проводят при температуре 50°C в течение 12 часов и дополимеризацию при температуре 100°C в течение 2 часов. Полученное зеленое органическое стекло характеризуется яркой насыщенной цветовой окраской (чистота цвета 18%), практически полным (97%) отсутствием поверхностных дефектов типа отливов и наплывов.

Пр и м е р 2.

В 100 мас.ч. ММА растворяют 0,04 мас.ч. АДН, 0,3 мас.ч. пинена (соотношение 1: 6) и 0,01 мас.ч. синего красителя. Смесь вакуумируют и заливают в полимеризационную форму из силикатных стекол.

Полимеризацию проводят при температуре 45°C в течении 16 часов и дополимеризацию при температуре 100°C в течение 3 часов. Полученное синее органическое стекло характеризуется яркой насыщенной цветовой

окраской (чистота цвета 15%), практически полным (98%) отсутствием поверхностных дефектов типа отливов и наплывов.

Пр и м е р 3.

В 100 мас.ч. ММА растворяют 0,15 мас.ч. АДН, 0,4 мас.ч. пинена (соотношение 1: 2) и 0,01 мас.ч. синего красителя. Смесь вакуумируют и заливают в полимеризационную форму из силикатных стекол. Полимеризацию проводят при температуре 30°C в течение 45 часов и дополимеризацию при температуре 100°C в течение 3 часов. Полученное синее органическое стекло характеризуется яркой насыщенной цветовой окраской (чистота цвета 16%), практически полным (98%) отсутствием поверхностных дефектов типа отливов и наплывов.

Пр и м е р 4.

В 100 мас.ч. ММА растворяют 0,1 мас.ч. АДН и 0,01 мас.ч. синего красителя. Смесь вакуумируют и заливают в полимеризационную форму из силикатных стекол. Полимеризацию проводят при температуре 35°C в течение 40 часов и дополимеризацию при температуре 100°C в течение 3 часов. Полученное синее органическое стекло характеризуется насыщенной цветовой окраской (чистота цвета 15%). Однако оно имеет до 90% наплывов и отливов.

Пр и м е р 5.

В 100 мас.ч. ММА растворяют 0,007 мас.ч. дициклогексилпероксидикарбоната (ДЦПК), 0,08 мас.ч. АДН и 0,01 мас.ч. зеленого красителя. Смесь вакуумируют и заливают в полимеризационную форму из силикатных стекол. Полимеризацию проводят при температуре 50°C в течение 10 часов и дополимеризацию при температуре 100°C в течение 2 часов. Полученное зеленое органическое стекло практически не имеет поверхностных дефектов типа отливов и наплывов, но характеризуется ненасыщенной цветовой окраской (чистота цвета 35%).

Известен состав для флуоресцентного окрашивания поливинилхлорида в массе оранжево-красным дневным флуоресцентным пигментом, представляющим собой твердый раствор люминесцирующих красителей родамина С (РС) и фенилимида 4-аминофталевой кислоты в полимере [31].

Отличительной особенностью способа получения окрашенного органического стекла путем радикальной полимеризации метилметакрилата в присутствии антрахинонового красителя и азобисизобутиронитрила при 30–50°C, состоит в том, что в реакционную смесь дополнительно вводят альфа-пинен и полимеризацию проводят при массовом соотношении азобисизобутиронитрил альфа-пинен 1: 2 - 8.

Наряду с окрашиванием в массе существует способ окрашивания именуемый «поверхностное окрашивание». На практике в некоторых случаях появляется необходимость в окрашивании либо кондиционных отходов полимеров, либо уже готовых полимерных изделий. Для этого используют окрашивание лаками или применяют метод поверхностного окрашивания полимеров в растворах красителей, при котором окрашиваемые детали обрабатывают в растворах дисперсного красителя или люминофора в специальных жидкостях, способных диффундировать в поверхностный слой изделия [74].

Для поверхностного окрашивания деталей из ударопрочного полистирола применяют состав, содержащий органический краситель, поверхностно-активное вещество (ПАВ), а в качестве растворителя смесь органических жидкостей таких, как метилацетат и серный эфир, или хлороформ и этиловый эфир, или хлорбензол. Для каждого вида красителя подбирается свой растворитель. Окрашивание производят путем окунания изделия в красящий состав [75].

Использование таких составов затруднено сложностью подбора миграционностойких красителей, а также растворителей для них. Кроме

того, работа с органическими веществами требует соблюдения дополнительных условий техники безопасности, а полученное окрашивание обладает недостаточной свето- и атмосферостойкостью.

Ботова И.Н.; Федоренко А.Н.; Мирочник А.Г.; Карасев В.Е. [51] показали возможно устранение указанных недостатков при поверхностном окрашивании эластичных пенополиуретанов, если использовать дисперсный краситель, ПАВ и воду. Авторы разработали состав для поверхностного окрашивания полимеров в различные оттенки малинового цвета.

Решение задачи достигается тем, что в составе красящего раствора, состоящего из красителя, ПАВ и воды, в качестве красителя используют смесь метил- и/или этил- и/или бутилпроизводных барбитуровой кислоты и родамина С в малярном соотношении 2 : 15 при его эффективном количестве 0,1: 1,0 мас.

Цвет материала определяется длиной волны поглощаемого цвета ($\lambda_{\text{погл.}}$). Восприятие красного цвета возникает у человека при $\lambda_{\text{погл.}}$ 490 - 500 нм. Восприятие малинового цвета обуславливается сочетанием интенсивной полосы поглощения в диапазоне 480 - 650 нм и слабоинтенсивного поглощения в области 380 - 450 нм. Состав, разработанный авторами, позволяет получать равномерное, интенсивное, многообразное по цветовой гамме малиновое окрашивание полимеров.

Окраска получается миграционнстойкой, устойчивой к свету и атмосферным воздействиям. Глубина прокраса составляет 0,02- 0,03 мм. Состав используют для окрашивания изделий из термопластичных полимеров таких, как ПММК, ПВХ, ПВБ и др.

В качестве ПАВ, добавляемого для равномерного распределения красителя по поверхности, применяют обычно используемые для этой цели алкиларилсульфонаты натрия, аммония или триалкиламмония. Для оценки качества окрашивания полимеров авторами использовались

следующие методы оценки свойств окрашенных полимеров: визуальный, цветовой и фотометрический [27,30]. Методом измерения цвета служит метод нормирования цветовых характеристик [5].

Все цветовые характеристики окрашенных термопластов измерены на спектрофотометре М-40. Миграционная стойкость определялась по поведению границы между окрашенной и неокрашенной частями полимера в результате длительной (10 ч) выдержки под грузом при повышенной (35°C) температуре. Для оценки свето- и атмосферостойкости исследуемые образцы сравнивались с исходным образцом окрашенного полимерного материала, не подвергавшегося действию света. Стойкость окрашенных пластмасс к действию света и атмосферным воздействиям оценивается по десятибалльной шкале. Промышленная применимость предложенного состава для окрашивания термопластов в малиновый цвет доказывается примерами.

Пример 1. В 1,0 л воды добавляют 2,9 г ДЭБК (10^{-2} М), 0,5 г родамина С (10^{-3} М) (соотношение ДЭБК:РС 10, эффективное количество красителя 0,3 мас.) и 0,5 г ПАВ. Помещают в раствор пластину из ПММА, нагревают до 95°C. Через 10 мин изделие вынимают из раствора, промывают и сушат при комнатной температуре. Пластина окрашивается в малиновый цвет ($\lambda_{\text{погл.}}$ 490 - 650 нм и 380 - 450 нм), глубина прокраса 0,02 мм, высокая миграционная стойкость, свето- и атмосферостойкость - 10 баллов.

Отличительной особенностью поверхностного окрашивания полимеров состоит в том, что смесь состоит из красителя, поверхностно-активного вещества и воды. В качестве красителя используется смесь метил-, и/или этил-, и/или бутилпроизводного барбитуровой кислоты и Родамина С при мольном соотношении 2 : 15 и ее эффективном количестве 0,1: 1,0 мас. в составе. Существует множество рецептов окрашивания полимеров, из которых приведем пять наиболее приемлемых в любительской практике [67].

1-й рецепт. Краситель нужного цвета из набора анилиновых красок растворяют в уксусной кислоте, прибавляя его понемногу до тех пор, пока не будет получено нужного оттенка цвета. Раствор фильтруют и смешивают в объемном соотношении 1 : 1 со смесью толуола (70% объема) и дихлорэтана (30%). Полученную смесь вновь фильтруют и растворяют в ней стружку органического стекла в таком количестве, чтобы полученный краситель можно было распылять пульверизатором. Наносят краситель на поверхность органического стекла в несколько слоев с интервалами 10-15 мин.

2-й рецепт. Смешивают 30% (по объему) дихлорэтана, 60% бензола и 10% уксусной кислоты. В этом составе растворяют краску. Раствор фильтруют и добавляют в него стружку или опилки органического стекла. Окрашивание производят также пульверизатором.

3-й рецепт. В 10 объемных долях уксусной эссенции растворяют 1 долю пасты для шариковых ручек. При меньшем количестве пасты раствор хуже смачивает окрашиваемую поверхность. Для получения более насыщенного цвета содержание пасты в растворе увеличивают. Можно использовать наполненные стержни шариковых ручек, нарезав их кусочками длиной 6-10 мм и поместив во флакон с уксусной эссенцией. Чтобы ускорить растворение пасты, флакон необходимо периодически энергично встряхивать.

Краситель наносят на стекло мягкой кистью продолжительными неперекрывающимися мазками. Краситель хорошо растекается, образуя равномерный слой.

4-й рецепт. В 6 объемных долях уксусной эссенции растворяют 1 долю опилок или стружек органического стекла и добавляют пасту для шариковых ручек. Наносить состав лучше пульверизатором.

5-й рецепт. Растворяют необходимое количество пасты для шариковых ручек в дихлорэтаноле. Наносят раствор на поверхность детали с помощью

пульверизатора, но можно использовать и мягкую кисть или тампон из мягкой ткани.

Окрашенные по приведенным рецептам изделия сушат не менее суток. Все операции должны выполняться на открытом воздухе или в вытяжном шкафу. Хранить приготовленные красители нужно в хорошо закупоренной посуде (лучше с притертой пробкой).

Окрашивание органического стекла в молочный цвет производится погружением его в концентрированную серную кислоту на 1-10 мин. (Стекло марки ТОСП, стойкое к агрессивным средам, такой обработке не подвергается). При выдержке в течение 1-3 мин поверхность органического стекла не теряет глянца и приобретает молочный цвет. Если же травить стекло дальше, то поверхность его становится белой и слегка матовой. С увеличением времени, воздействия кислоты белый слой становится толще. Если этот слой получился недостаточно глубоким, процесс можно повторить. После обработки в кислоте органическое стекло тщательно промывают в проточной воде и сушат. Промывать следует осторожно, так как образовавшийся слой мягок и его можно легко повредить. Следует также иметь в виду, что механическая прочность поверхностного слоя при глубокой обработке недостаточна и после сушки. Чтобы оставить на изделии прозрачные места, эти поверхности покрывают тонким слоем воска. После промывки и сушки воск удаляют. Если время травления увеличить, например, до 20-30 мин, то после высыхания поверхность сморщивается и принимает такой вид, будто она покрыта лаком “муар”. Обработанное таким образом органическое стекло можно окрасить, воспользовавшись одним из рецептов, приведенных выше.

При получении окрашенных полимеров в некоторых случаях планируемая цветовая гамма меняется из-за взаимодействия красителей с мономерами, инициаторами полимеризации.

2.3. Исследование взаимодействия органических красителей с инициаторами радикальной полимеризации полиметилметакрилата

Получение окрашенного полиметилметакрилата радикальной полимеризацией в массе при 20 ± 20 °С может осуществляться в присутствии антрахинонового красителя, инициатора дициклогексилпероксидикарбоната (ЦПК) и регулятора молекулярной массы пинена [59].

Полученное таким способом органическое стекло обладает хорошим качеством поверхности, как до ориентации, так и после вытяжки. Однако окрашенное органическое стекло отличается по цветовой гамме по сравнению с исходным раствором. Это может связано с химическим взаимодействием перекисного инициатора и антрахинонового красителя, который частично разрушается и органическое стекло значительно обесцвечивается уже в процессе его получения.

Широкое применение окрашенного органического стекла требует разработки различных новых его модификаций с соответствующей разработкой экологии производства. Для этого необходимо изучение особенностей протекания реакций полимеризации ММА в присутствии различных добавок красителей, пигментов, люминофоров [48].

Муравьёва Т.М. [15,39-43] отмечает, что по проблеме окрашивания акриловых полимеров в литературе можно встретить отрывочные сведения, ограничивающиеся, как правило, рекомендациями по выбору красителей. Крайне недостаточно освещены такие важные вопросы как устойчивость красителей под действием света, тепла и перекисных инициаторов полимеризации.

При этом влияние количества и типа красителей на свойства и структуру окрашенного ПММА изучены недостаточно [8]. На практике в ряде случаев органические красители оказывают определенное влияние на структуру и эксплуатационные свойства полимеров. Исследования автора показали, что процесс полимеризации метилметакрилата в присутствии аминопроизводных

красителей при иницировании пероксидными инициаторами имеет сложный характер. Было обнаружено образование комплекса краситель-инициатор, который влияет на процесс полимеризации и на свойства образующегося полимера. Выяснено, что в процессе полимеризации спектральные характеристики исходного красителя меняют свои показатели. Представляет интерес изучение взаимодействия красителей с инициаторами полимеризации.

В работе [63] было при исследовании полимеризации метилметакрилата (ММА) в присутствии красителей и перекисных соединений (инициаторов) были замечены изменения в спектрах поглощения красителей.

Нами [64] было установлено влияние перекиси бензоила на электронные спектры растворов спирторастворимых красителей, которое состоит в гипсохромном смещении максимума поглощения красителя и уменьшении интенсивности поглощения. Экспериментальные исследования показали [38], что спектры поглощения аминоантрахиноновых красителей изменяются под влиянием полярности растворителей. Исследованы спектры поглощения в области 400-700 нм. аминоантрахиноновых соединений в органических растворителях. Обнаружено влияние дипольного момента молекул растворителя на положение максимума и величину коэффициента поглощения аминоантрахиноновых красителей.

Выяснено, что максимумы поглощения в спектрах соединений, в которых атом водорода аминогруппы замещен на углеводородный радикал, испытывают гипсохромное смещение, а в случае незамещенных - батохромное смещение. Смещение максимума поглощения объясняется различной величиной энергии сольватации в основном и возбужденном состоянии молекул соединения, в также влиянием дипольного момента растворителя на характер внутримолекулярного взаимодействия в группировке $C = C \dots N - N$.

Для выяснения особенностей взаимодействия перекисных соединений с органическими красителями нами были выбраны

спирторастворимые красители разной природы. В качестве перекисного соединения был выбран широко используемый инициатор полимеризации дициклогексилпероксидикарбонат - ДЦПК, а красителями служили спирторастворимые красители:

ярко-красный С	$C_{44}H_{42}O_{11}N_6SCr \cdot H_2O$
рубиновый	$C_{52}H_{45}O_9N_6ClCr$
бордо К	$C_{24}H_{14}N_6O_{10}CrNa$

Растворы красителей в дибутилфталате (ДБФ), бензоле и метилметакрилате (ММА) готовились с концентрациями от 10^{-5} до 10^{-3} М. В пикнометры с растворами красителей добавлялись ДЦПК в количестве 10^{-3} моль/л.

На рисунке 2 приведены спектрограммы красителя бордо К в растворах ММА и ДБФ, снятые сразу после получения раствора (кривые 1,3) и через 21 час после выдержки его в темновом шкафу (кривые 2 и 4). На рисунке отчетливо видны максимумы поглощения $\lambda_1=536$ нм (кривая 1) и $\lambda_2=530$ нм (кривая 2), $\lambda_3=530$ нм (кривая 3) и $\lambda_4=522$ нм (кривая 4). После выдержки раствора красителя с ДЦПК максимум поглощения смещается в сторону коротких волн, происходит также изменение интенсивности пропускания раствора. Подобные изменения имеют место и для других красителей в ММА, а также в бензоле и ДБФ через различное время от начала опыта.

В таблице 2 показано смещение максимума поглощения исследуемых растворов азокрасителей с ДЦПК в бензоле ДБФ и ММА при выдержке в течение суток, для сравнения представлены максимумы поглощения растворов красителей без ДЦПК.

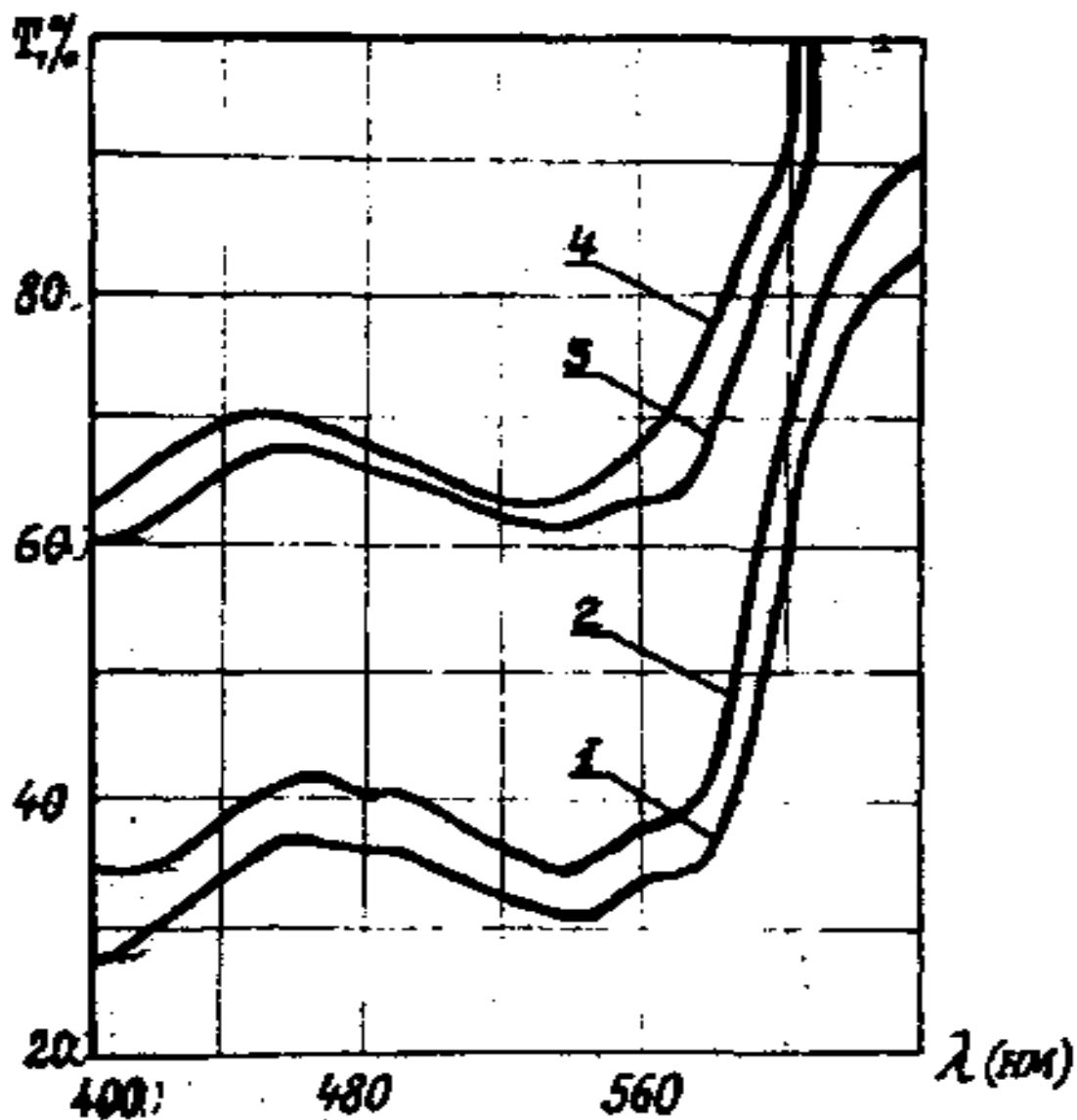


Рис 2. Зависимость светопропускания от длины волны для растворов красителя бордо К в метилметакрилате (кривые 3 и 4) и дибутилфталате (кривые 1 и 2).

Кривые 1,3 – раствор после приготовления, кривые 2,4 – раствор после выдержки в течение суток с ДЦПК. Конц. красителя 10^{-4} М и ММА (толщина слоя 10 мм); $5 \cdot 10^{-4}$ М в ДБФ (толщина слоя 1 мм).

Смещение максимумов поглощения красителей и изменение интенсивности спектров пропускания

Таблица 2.

Растворитель	Красители	Максимум поглощения см^{-1}		Смещение максимума поглощения $\nu \text{ см}^{-1}$	Изменение энергии при поглощении ΔE ккал/моль	$\epsilon_{\text{max}} \text{ см}^{-1} \cdot \text{М}^{-1}$	Изменение ϵ
		Без ДЦПК	С ДЦПК				
ММА	Ярко-красный С	17789	17789	0	0	11099	1,16
	Бордо К	18863	19152	289	0,826	2164	1,54
	Рубиновый	17948	18046	98	0,280	8330	1,50
ДБФ	Ярко-красный С	17663	17757	94	0,270	37199	1,02
	Бордо К	18652	18863	211	0,600	901	1,16
	Рубиновый	17916	18013	97	0,280	30600	1,15
Бензол	Ярко-красный С	17726	17788	62	0,800	12114	1,05
	Рубиновый	17539	18013	474	1,300	2167	1,39

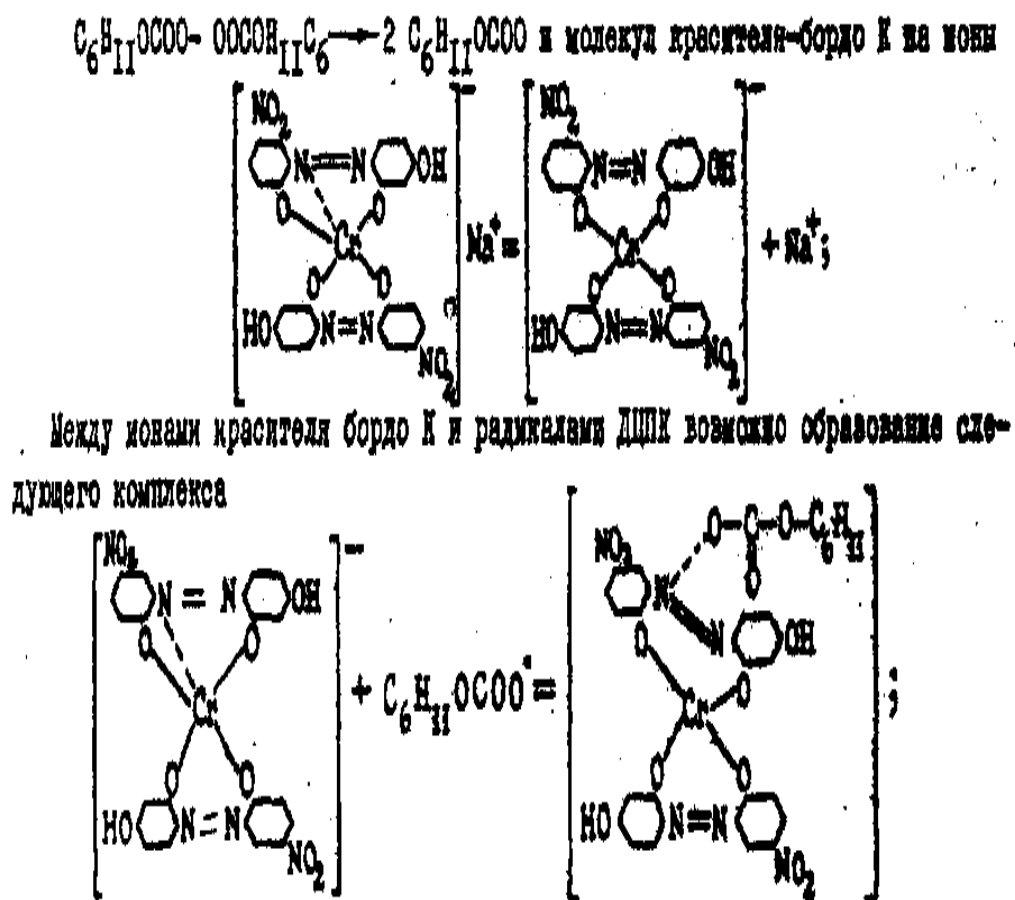
В этой же таблице показано изменение интенсивности пропускания растворов красителей с ДЦПК в этих же растворителях за сутки.

В растворах красителей без ДЦПК в бензоле, ДБФ и ММА каких-либо изменений в спектрах пропускания после выдержки раствора в темновом шкафу не наблюдается.

Из приведенных данных (таблица, рисунок) видно, что изменение спектров пропускания исследованных растворов красителей обусловлено только присутствием ДЦПК.

Известно, что под действием растворителя происходит разложение дициклогексилпероксидикарбоната (ДЦПК) на радикалы [35].

Взаимодействие красителей с ДЦПК можно представить следующим образом:



При взаимодействии электронных облаков комплекса происходят изменения в молекуле красителя, которые приводят к тому, что в результате пространственных помех происходит поворот по связи с низким порядком - по простой связи C-N. Это приводит к смещению полосы поглощения в сторону

коротких волн, а выход из копланарности приводит к снижению интенсивности поглощения, связанного со степенью перекрывания Π электронных орбит (Π электронные орбиты ароматического ядра и азосвязей) [28].

Наблюдающиеся в нашем исследовании гипсохромные сдвиги полос поглощения в молекулах красителей в присутствии ДЦПК свидетельствуют об увеличении энергии в возбужденном состоянии по сравнению с основным на $\Delta E = 0,3 - 1,3$ ккал/моль, что связано с появлением пространственных препятствий.

Таким образом, показано, что в присутствии ДЦПК в спектрах растворов спирторастворимых красителей происходит гипсохромный сдвиг полос поглощения и уменьшение коэффициента поглощения. Изменения в электронных спектрах спирторастворимых красителей в присутствии ДЦПК обусловлены универсальным характером взаимодействия молекулы красителя с перекисным соединением.

Были осуществлены спектральные исследования взаимодействия перекисных соединений - перекиси бензоила, дициклогексилпероксид-карбоната, а также широко используемого в качестве инициатора полимеризации динитрила азодиизомасляной кислоты с аминоантрахиновыми красителями [20].

Исследования проводились в УФ-, видимой и ИК частей спектра [16, 18,52,53]. Показано, что происходит временное изменение интенсивности и положения максимумов в зависимости от количественного соотношения между молекулами перекиси и красителей .

Полученные экспериментальные результаты обсуждаются с точки зрения специфического взаимодействия перекисных соединений и исследованных красителей.

Выяснено, что на специфическое взаимодействие оказывает влияние количественное соотношение молекул красителя и перекисного соединения. Оптические свойства полимеров могут изменяться не только в

процессе синтеза полимеров, но и в зависимости от состояния полимера в монолитном или порошкообразном состоянии.

2.4. Влияние дисперсности частиц окрашенного полиметилметакрилата на его оптические свойства

Оптические свойства окрашенных полимеров зависят от многих факторов: от состояния поверхности образца, от равномерности окрашивания, устойчивости красителей при внешнем воздействии, от состояния образца (в монолитном или порошкообразном состоянии находится образец) и т.п.

Благодаря диффузному отражению света становятся видимыми окружающие нас тела. Диффузное отражение - рассеяние света микронеровностями поверхности по всевозможным направлениям. Диффузное отражение имеет место в том случае, когда размеры неровностей соизмеримы с длиной световой волны или превышают ее (шероховатые и матовые поверхности) и расположение неровностей беспорядочно [6,9,36].

В 1930-е гг. Пауль Кубелка и Франц Мунк предложили уравнение, описывающее поглощение и пропускание света образцами в зависимости от соотношения поглощения и рассеяния K/S .

Краткий обзор теории и применения функции Кубелки - Мунка приведено в работе [32].

Рассмотрим основные результаты данной работы. Предпосылки применимости теории диффузного отражения Кубелки - Мунка для получения типичных кривых окраски порошков и приводятся экспериментальные проверки этой теории.

Кроме того, описываются методы, с помощью которых можно избежать поверхностного отражения, всегда накладывающегося на

диффузное отражение и искажающего спектры. На примере спектров отражения показывается влияние взаимодействия адсорбированных молекул с адсорбентом и указано на особую применимость метода для исследования хемосорбции и прослеживания реакций на поверхности раздела фаз. Функцию Кубелки - Мунка можно применять для количественного фотометрического анализа аналогично закону Ламберта - Бера. В работе приведены также кривые отражения белых стандартов и сообщаются измерения при условии «бесконечно толстого» слоя. На некоторых образцах окрашенных светофильтров приводится оценка коэффициента рассеяния в функции Кубелки - Мунка в зависимости от величины зерна и длины волны. Кратко рассмотрим анализ соотношения поглощения и рассеяния K/S , представленный в рассматриваемой работе. В спектроскопии диффузного отражения измеряют количество света, отраженного твердым образцом

$$R = I/I_0, \quad (1)$$

где R - диффузное отражение, I_0 - интенсивность падающего на образец света, I - интенсивность отраженного от образца света.

Из общей теории спектроскопии диффузного отражения Кубелки - Мунка для бесконечно толстого слоя частиц с диаметров несколько микрометров окрашенных порошкообразных материалов выведено уравнение, связывающее R с оптическими характеристиками образца

$$(1 - R_\infty)^2 / 2R_\infty = K/S \quad (2)$$

где R_∞ - абсолютное диффузное отражение, K - коэффициент поглощения, S - коэффициент рассеяния света.

Вместо R_∞ обычно имеют дело с относительным диффузным отражением

R, которое измеряют относительно стандарта - MgO или BaSO₄. В этом случае предполагают, что значение K стандартов равно нулю, а их абсолютное диффузное отражение равно единице. Но поскольку R_∞ стандартов не больше 0,98 - 0,99, то на практике имеют дело с отношением

$$R_{\infty} \text{ образца} / R_{\infty} \text{ стандарта} = R \quad (3)$$

Тогда уравнение (2) можно записать в виде

$$F = (1 - R)^2 / 2R = K/s \quad (4)$$

где F функция Кубелки - Мунка.

Для слабопоглощающих образцов, содержащих сорбированные соединения,

$$K = 2.3 \epsilon' c, \quad (5)$$

где ϵ' - молярный коэффициент поглощения сорбата, c - это его концентрация.

Подставив выражение (5) в уравнение (4), получим

$$F = (1 - R)^2 / 2R = 2.3 \epsilon' c / s \quad (6)$$

откуда следует, что функция Кубелки-Мунка линейно связана с концентрацией сорбата, а зависимость $F = f(\lambda)$ совпадает со спектром его поглощения в растворе. Но первое справедливо лишь для толстого слоя

мелкодисперсных слабопоглощающих образцов, второе - при условии, что S не зависит от длины волны. На диффузное отражение влияет ряд факторов, основными из которых являются нормально (зеркальное) отражение, размер частиц образца, его влажность.

Отраженный свет состоит из двух компонент: зеркально и диффузно отраженного. Зеркальное отражение накладывается на диффузное, что приводит к искажению спектров и отклонению зависимости $F = f(C)$ от линейной.

Для устранения зеркальной составляющей отражение измеряют между скрещенными поляризационными пластинками или призмами, или перемешивая образец с непоглощающим свет стандартом (MgO , $BaSO_4$ и др.).

Исследование диффузного отражения и пропускания слоев, рассеивающих и поглощающих свет, исследовалось многими авторами.

Экспериментальные данные показывают [17], что при незначительных размерах частиц - силикатное стекло в порошкообразном состоянии—коэффициент диффузного отражения мало зависит от длины световой волны; при больших размерах частиц (около 1 мм) коэффициент отражения сильно зависит от длины световой волны.

Теоретическим исследованием зависимости спектров отражения и пропускания (поглощения) установлено [10], что соответствие между кривыми спектрального отражения и поглощения следует ожидать только при отсутствии или наличии слабой зависимости коэффициента отражения от размера частиц.

Связь между рассеянием света и поглощательной способностью представляет одну из основных оптических характеристик рассеивающей среды. В [54,57] подчеркивалось, что по мере роста удельной поглощательной способности среды роль рассеяния быстро убывает, в

связи с чем должны изменяться интенсивность, спектральный состав и поляризация света.

Большой интерес представляет изучение рассмотренных выше оптических явлений на рассеивающих объектах, в состав которых входят высокомолекулярные соединения.

Нами было проведено экспериментальное исследование спектров диффузного отражения окрашенного полиметилметакрилата в порошкообразном и монолитном состояниях [22,23].

Изучению подвергались образцы, окрашенные двумя способами:

1) введением красителя в мономер с последующим процессом радикальной полимеризации, 2) смешиванием красителя определенной концентрации с порошкообразным неокрашенным полимером.

Первый способ приготовления окрашенных образцов полиметилметакрилата производился по методу, описанному в [60,61].

Для получения образцов по второму способу, неокрашенный полимер измельчался механическим путем, доводился до порошкообразного состояния в фарфоровой чашке (диаметр зерна составлял около 0,5 мм) и тщательно смешивался с красителем заданной концентрации.

Исследование спектров диффузного отражения и пропускания (поглощения) осуществлялось с помощью регистрирующего спектрофотометра СФ-10. Толщина рассеивающих слоев 3 - 4 мм.

При изучении диффузного отражения очень важно обеспечить исключение зеркального отражения [32]. Для исключения зеркальной составляющей отражения использовались специальные устройства (карманы), которые вставлялись в интегрирующий шар спектрофотометра.

В таблице 3 приведены названия органических красителей, использованных для получения окрашенных полимеров.

Наименование красителей и их концентрация в растворе метилметакрилата

Таблица 3.

Название органических красителей	Концентрация в полимере г/г
Рубиновый	$1 \cdot 10^{-2}$
Чистоголубой	$3 \cdot 10^{-4}$
Сложный зеленый	$6 \cdot 10^{-4}$
Темно-красный	$5 \cdot 10^{-4}$

Опыт показал, что при указанных в таблице 3 концентрациях первых трёх красителей, окрашенные полимеры обладают хорошей пропускаемостью. Концентрация темно-красного красителя является предельной.

Ниже описываются результаты исследования диффузного отражения в видимой области спектра для окрашенного и неокрашенного полиметилметакрилата. Во всех приведенных кривых по оси ординат отложены значения коэффициента диффузного отражения - R , по оси абсцис - значения длины волны видимого света.

Кривые, относящиеся к случаю окраски рубиновым красителем, приведены на (рис. 3. Здесь кривая 1 относится к диффузному отражению монолитного окрашенного полимера, кривая 2- к порошкообразному окрашенному полимеру; диффузное отражение механической смеси неокрашенного порошкообразного полимера и красителя дается кривой 3; отражение этой же смеси, но при концентрации красителя в 10 раз меньшей описывается кривой 4. Для сравнения приведена кривая 5, характеризующая диффузное отражение неокрашенного порошкообразного полимера.

Из полученных данных (рис. 3) следует, что имеет место сходство в спектральной характеристике диффузного отражения для монолитного и порошкообразного окрашенного полимеров (кривые 1,2). Коротковолновый максимум на указанных кривых лежит вблизи 460 нм, минимум—около 550 нм. В диффузном отражении порошкообразного окрашенного полимера и механической смеси неокрашенного порошкообразного полимера с рубиновым красителем (концентрация 10^{-3} г/г) также наблюдается сходство в области 400 - 500 нм (кривая 2,4).

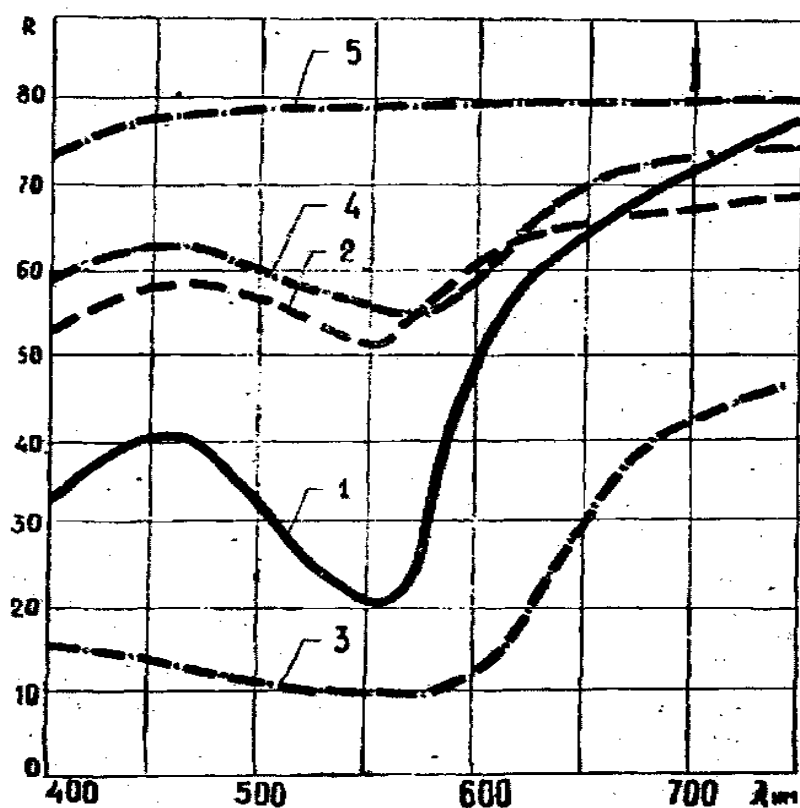


Рис 3. Спектры диффузного отражения полиметилметакрилата окрашенного рубиновым красителем ($C = 1 \cdot 10^{-3}$ г/г):

- 1- окрашенный монолитный полимер (стекло),
- 2- порошкообразный окрашенный полимер,
- 3- механическая смесь неокрашенного порошкообразного полимера и красителя,
- 4- механическая смесь неокрашенного порошкообразного полимера и красителя при концентрации $1 \cdot 10^{-3}$ г/г,
- 5 - неокрашенный порошкообразный полимер.

Обращает на себя внимание кривая 3, где заметно сглаживание максимума и минимума в коротковолновой части спектра отражения порошкообразного окрашенного полимера (концентрация красителя 10^{-2} г/г) и резкое общее уменьшение коэффициента диффузного отражения.

Кривыми рис. 4 описываются особенности отражения полиметилметакрилата, окрашенного чистоголубым красителем. Здесь наблюдается общее сходство в спектральном ходе коэффициента диффузного отражения монолитного и порошкообразного - полимеров (кривые 1,2); коротковолновый максимум на этих кривых лежит вблизи 450 нм. Спектральный ход коэффициента отражения для образца, представляющего механическую смесь неокрашенного порошкообразного полимера с красителем, имеет много общего для диффузного отражения окрашенного монолитного образца (кривые 3,1).

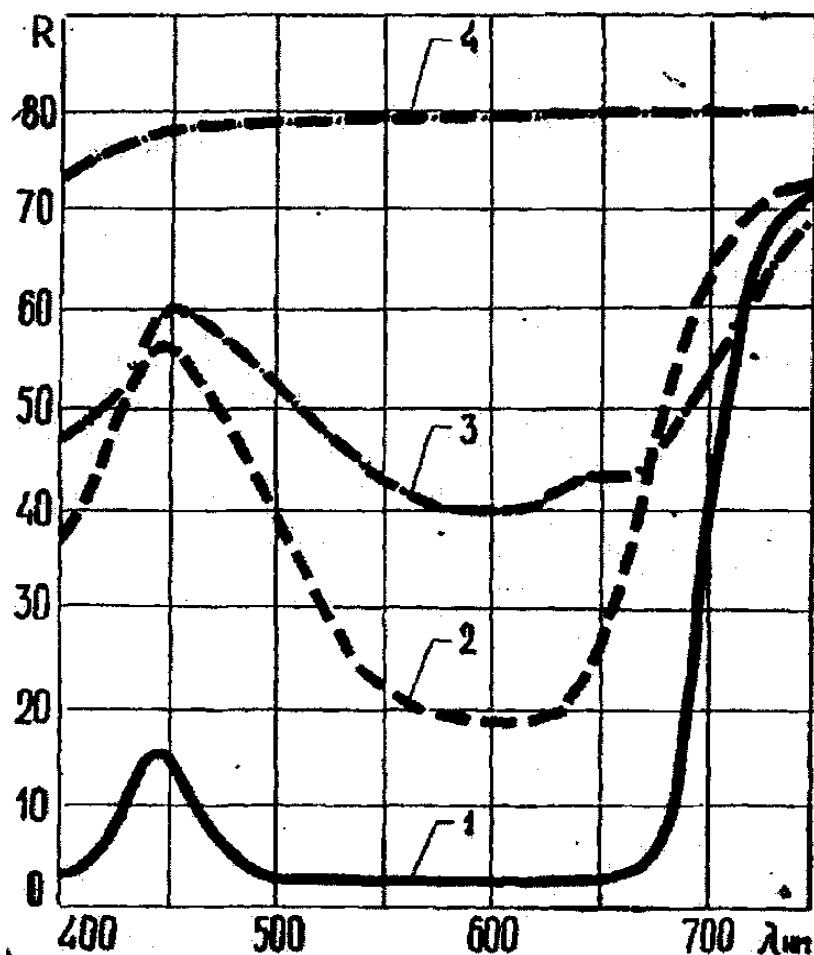
Следует отметить отсутствие заметного сглаживания максимума и минимума и резкого спада коэффициента диффузного отражения для порошкообразного образца (кривая 3), окрашенного механическим способом, как это имеет место для полиметилметакрилата в присутствии рубинового красителя (рис. 3, кривая 3).

Что касается кривой 4 (рис. 4), то она так же, как и кривая 5 (рис. 3) описывает спектральный ход коэффициента диффузного отражения порошкообразного неокрашенного полимера.

На рисунках 5, 6 изображены экспериментальные кривые диффузного отражения, полученные при исследовании полиметилметакрилата, окрашенного сложным зеленым и темнокрасным красителями. Внимательное рассмотрение этих кривых дает возможность отметить следующее:

- 1) коротковолновые максимумы коэффициентов диффузного отражения порошкообразных полимеров, окрашенных двумя способами сложным зеленым красителем, заметно сдвинуты друг относительно друга

(рис. 5, кривая 2, 3), а в случае монолитного и порошкообразного



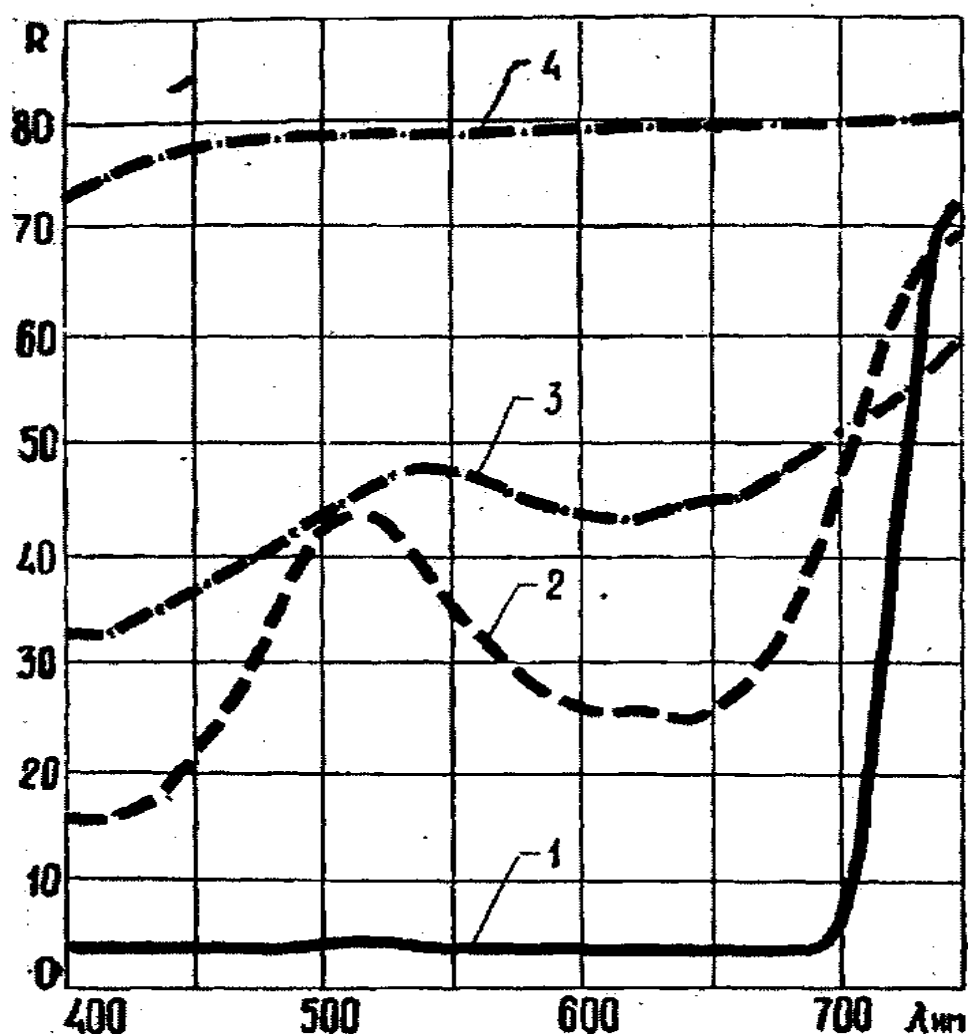
окрашенных образцов—совпадают (рис. 5, кривая 1,2);

Рис 4. Спектры диффузного отражения полиметилметакрилата, окрашенного чистоголубым красителем ($C=3 \cdot 10^{-4}$ г/г):

- 1- окрашенный монолитный полимер (стекло),
- 2- порошкообразный окрашенный полимер,
- 3- механическая смесь неокрашенного порошкообразного полимера и красителя $C=3 \cdot 10^{-4}$ г/г,
- 4- неокрашенный порошкообразный полимер.

2) в области 400-500 нм наблюдается соответствие
в спектральном ходе коэффициента диффузного отражения для

порошкообразных полимеров, окрашенных двумя способами темно-красным красителем: первый способ - рис. 5, кривая 2 (концентрация красителя $5 \cdot 10^{-4}$ г/г); второй способ - рис. 5, кривая 4 (концентрация



красителя $1 \cdot 10^{-3}$ г/г).

Рис 5. Спектры диффузного отражения полиметилметакрилата окрашенного сложным зеленым красителем ($C=6 \cdot 10^{-4}$ г/г):

- 1- окрашенный монолитный полимер (стекло),
- 2- порошкообразный окрашенный полимер,
- 3 - механическая смесь неокрашенного порошкообразного полимера и красителя ($C=6 \cdot 10^{-4}$ г/г),

4- неокрашенный порошкообразный полимер.

Таким образом, путем увеличения концентрации красителя оказывается возможным получить образцы порошкообразного полимера, окрашенного механическим способом, характер спектрального рассеяния которых приближается к спектральному рассеянию порошкообразного полимера, окрашенного в процессе полимеризации [61].

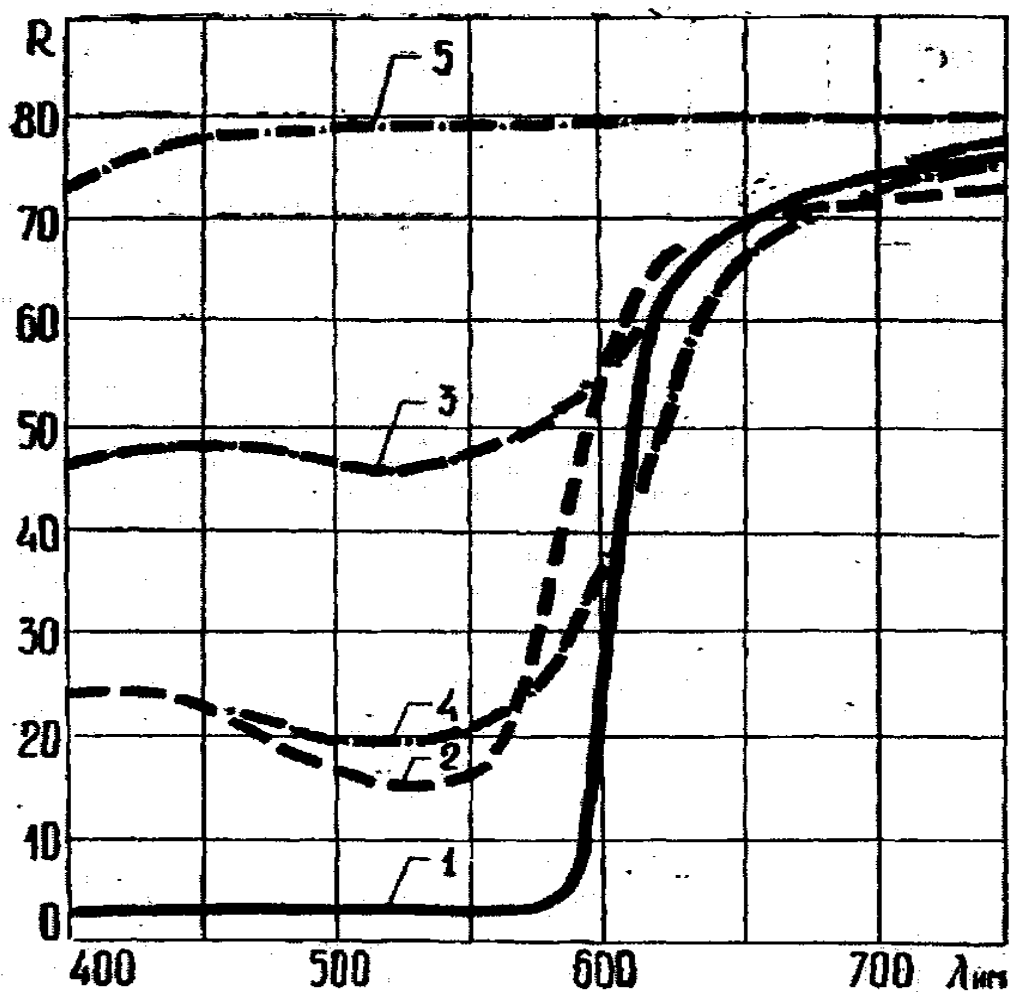


Рис 6. Спектры диффузного отражения полиметилметакрилата, окрашенного темно-красным красителем ($C=5 \cdot 10^{-4}$ г/г):

- 1- окрашенный монолитный полимер (стекло),
- 2- порошкообразный окрашенный полимер,
- 3 - механическая смесь неокрашенного порошкообразного полимера и красителя ($C=5 \cdot 10^{-4}$ г/г),
- 4- неокрашенный порошкообразный полимер.

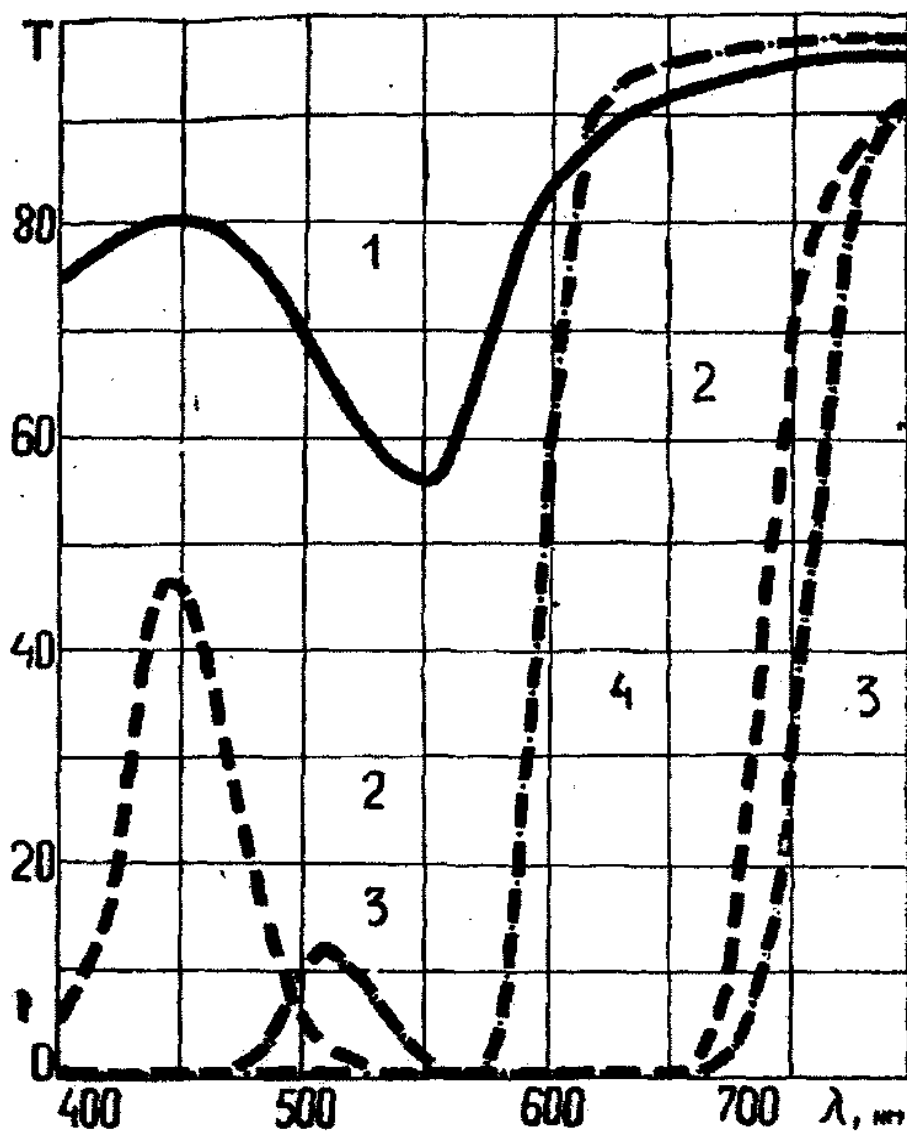


Рис 7. Спектры пропускания различных образцов окрашенного полиметилметакрилата:

- 1-заполимеризованный рубиновый краситель ($C=1 \cdot 10^{-3}$ г/г),
- 2- заполимеризованный чистоголубой краситель ($C=3 \cdot 10^{-4}$ г/г),
- 3- заполимеризованный сложный зеленый ($C=6 \cdot 10^{-4}$ г/г),
- 4- заполимеризованный темно-красный краситель ($C=5 \cdot 10^{-4}$ г/г);,

На рис. 7 приведены кривые пропускания (T), полученные для монолитных полимеров, окрашенных в процессе полимеризации, т. е. первым способом.

Эти данные, наряду с вышеописанными результатами, позволяют сделать некоторые выводы о характере соответствия между спектрами пропускания (поглощения) и диффузного отражения для всех исследованных монолитных образцов окрашенного полиметилметакрилата (см. табл. 3).

Например, в случае рубинового красителя заполимеризованного в полиметилметакрилате имеет место почти полное соответствие спектров пропускания и диффузного отражения (рис. 7, кривая 1; рис. 3, кривая 1).

Аналогичная картина наблюдается для чистоголубого, сложного зеленого и темно-красного красителей, заполимеризованных в полиметилметакрилате.

Измерение диффузного отражения дает таким образом «типичную» кривую окраски исследованных полимеров. Сравнение исследованных образцов (порошкообразного окрашенного полиметилметакрилата показывает, что в видимой области спектра несмотря на различную природу органических красителей все кривые диффузного отражения имеют много общих черт (рис. 3, 4, 5 и 6).

В области 400 - 600 нм спектры диффузного отражения обнаруживают структуру (максимумы и минимумы), которые отсутствуют в случае неокрашенного порошкообразного полимера. В длинноволновой области видимого спектра (600 - 750 нм) наблюдается общее резкое повышение коэффициента диффузного отражения.

Общие черты спектров диффузного отражения порошкообразных образцов полиметилметакрилата окрашенных двумя способами (полимеризация и механическая смесь) можно объяснить тем, что преимущественная роль в процессе рассеяния света полимером принадлежит молекулам органических красителей.

Наряду с обнаружением общих свойств диффузного отражения порошкообразных окрашенных полимеров полученная информация дает возможность отметить ряд особенностей:

1) как и следовало ожидать, ход изменения коэффициента диффузного отражения с длиной волны различен для полимеров, окрашенных разными красителями;

2) по спектрам диффузного отражения можно судить о влиянии концентрации и характера взаимодействия молекул красителя с адсорбентом—частицами порошкообразного неокрашенного полимера; по-видимому, этим можно объяснить наблюдаемое отличие спектра диффузного отражения в случае рубинового (рис. 3, кривая 3, 4) и темно-красного (рис. 6, кривая 3, 4) красителей.

Установленным соответствием между кривыми диффузного отражения и пропускания (поглощения) монолитных образцов окрашенных полимеров (рис. 3, 4, 5, 6, 7) подтверждается общий теоретический вывод [10,54,57] о существовании связи между рассеянием и поглощательной способностью среды.

Из полученных экспериментальных данных можно сделать вывод, что не все молекулы рубинового красителя, заполимеризованного в полиметилметакрилате, включаются в радикальные цепи и что около 10% молекул находятся в свободном состоянии (рис. 3, кривая 2, 3, 4).

Следует заметить, что этот вывод согласуется с данными работы [61].

В процессе опытов нами замечено, что жирорастворимый темно-красный краситель плохо адсорбируется на частицах полимера. По-видимому, с этим обстоятельством и связана необходимость повышения его концентрации в случае механической смеси, для получения спектра диффузного отражения сходного с таким же спектром порошкообразного

окрашенного полимера, полученного при меньшей концентрации красителя в процессе полимеризации (рис. 6, кривые 2, 4).

В данной работе изучалось диффузное отражение на монолитных образцах и на слоях, состоящих из частиц одного размера (0,5 мм). Представляет интерес изучение влияния степени дисперсности частиц на спектры диффузного отражения окрашенных полимеров.

Известно, что связь оптических и геометрических характеристик рассеивающих частиц рассматривается как одна из основных задач спектроскопии светорассеивающих сред.

Наряду с публикациями, относящимися к исследованию порошкообразного силикатного стекла, в литературе также имеются некоторые данные по светорассеиванию порошкообразных неокрашенных сред, состоящих из полимерных материалов [56,57,50, 70].

Нами проведено экспериментальное исследование коэффициента диффузного отражения (R) окрашенного полиметилметакрилата (ПММА) в зависимости от концентрации красителей и размеров частиц.

Окрашенный полиметилметакрилат получался радикальной полимеризацией с красителями ДФ4К (дисперсный фиолетовый 4К) и ЖЗА (жирорастворимый зеленый антрахиноновый).

В качестве инициатора полимеризации применялся раствор динитрилазоизомасляной кислоты. Исследованы красители в широком интервале концентраций - от $2,45 \cdot 10^{-6}$ до 10^{-2} М.

Деление на фракции после дробления осуществлялось при помощи калиброванных сит. Средний размер частиц для каждой фракции принимался равным среднему арифметическому сторон отверстий сит, ограничивающих данную фракцию (1010, 735, 525, 365, 280, 197, 133, 70, 40 мкм).

Запись спектров диффузного отражения для видимой области производилась на спектрофотометре СФ-10. Эталонем сравнения служила

окись магния; толщина неуплотненных слоев окрашенного ПММА составляла 3-4 мм, что соответствовало бесконечно толстому слою.

Минимальное значение коэффициента диффузного отражения отсчитывалось для ДФ4К при $\lambda = 542$ нм и для ЖЗА при $\lambda = 620$ нм. Опыты показали, что при малых концентрациях красителя разность между значениями коэффициента диффузного отражения незначительна для наименьшего и наибольшего размера частиц и велика для промежуточных концентраций.

Установлено, что изменения R для средних размеров частиц (r) от 100 до 1000 мкм при всех исследованных концентрациях ДФ4К и ЖЗА хорошо описываются уравнением

$$R = R_b = \mu \ln r / r_b$$

где R_b — коэффициент диффузного отражения для наименьшего размера частиц (r_b), удовлетворяющего приведенному выше условию линейной зависимости; μ — величина, численно равная тангенсу угла наклона прямой, имеющая для каждой концентрации красителя свое значение.

На рис. 8 в качестве примера приведены кривые зависимости R от натурального логарифма размеров частиц для порошков ПММА, окрашенных ДФ4К.

Здесь малым концентрациям соответствуют шесть верхних кривых, которые получены при $C=2,45 \cdot 10^{-6}$ М; $1,3 \cdot 10^{-5}$; $5 \cdot 10^{-6}$; $2,35 \cdot 10^{-5}$; $2,7 \cdot 10^{-5}$ и $7,8 \cdot 10^{-5}$ М; восемь нижних кривых получены для средних и больших концентраций: $C=1 \cdot 10^{-4}$ М; $2,5 \cdot 10^{-4}$; $6,6 \cdot 10^{-4}$; $8,3 \cdot 10^{-4}$; $6,6 \cdot 10^{-4}$; $3,7 \cdot 10^{-3}$; $5 \cdot 10^{-3}$ и $1 \cdot 10^{-2}$ М.

С увеличением концентрации красителя, как это следует из рис. 8, коэффициент диффузного отражения для частиц разного размера падает.

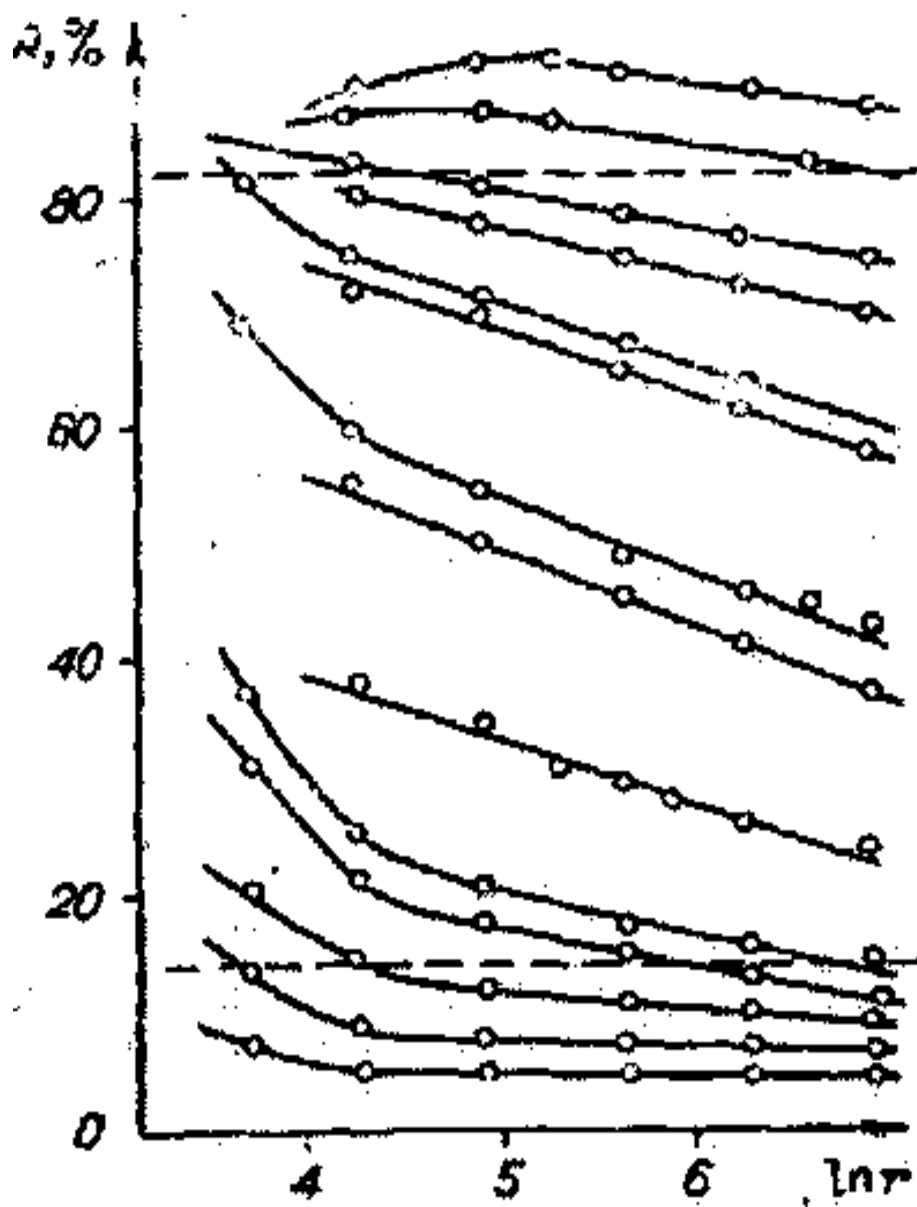


Рис. 8. Зависимость коэффициента диффузного отражения от размера частиц ПММА при концентрациях красителя ДФ4К от $2,45 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ М.

Приведенные данные соответствуют максимуму поглощения красителя ($\lambda = 542$ нм).

Диффузное отражение может иметь одинаковые значения также для частиц больших и малых размеров, но при малой и большой концентрации красителя соответственно (см. штриховые прямые линии на рис. 8).

Последнее указывает на то, что в работах с порошкообразными окрашенными полимерами следует учитывать возможность компенсации изменения диффузного отражения за счет увеличения или уменьшения размера частиц.

Важную информацию о диффузном отражении окрашенных частиц ПММА могут дать кривые зависимости μ от концентрации красителей. Так, из полученных нами экспериментальных данных следует, что для ДФ4К и ЖЗА μ достигает наибольшего значения при $C_1 = 8,5 \cdot 10^{-5}$ М и $C_2 = 2,7 \cdot 10^{-4}$ М. (рис. 9).

При дальнейшем возрастании концентрации красителей наблюдается резкое падение μ до нуля, тогда как с уменьшением концентрации имеет место стремление этой константы к значению тангенса угла наклона прямой, соответствующей неокрашенному полимеру. Описанный концентрационный эффект следует отнести прежде всего за счет повышения доли поглощаемого средой света. Однако этого факта недостаточно для объяснения левой части кривых рис. 9. Вероятнее всего несимметричность формы этих кривых обусловлена изменениями оптических свойств молекул красителя, что может происходить либо за счет структурных изменений, либо за счет изменений компланарности в молекулах красителя [73,34].

Таким образом, выявлена область линейной зависимости диффузного отражения ПММА от размера частиц. Показано, что коэффициент диффузного отражения может быть одним и тем же при варьировании размеров частиц и концентрации красителя. Предполагается, что концентрационные изменения эмпирической постоянной μ (см. рис. 9) обусловлены изменениями оптических свойств молекул ДФ4К и ЖЗА.

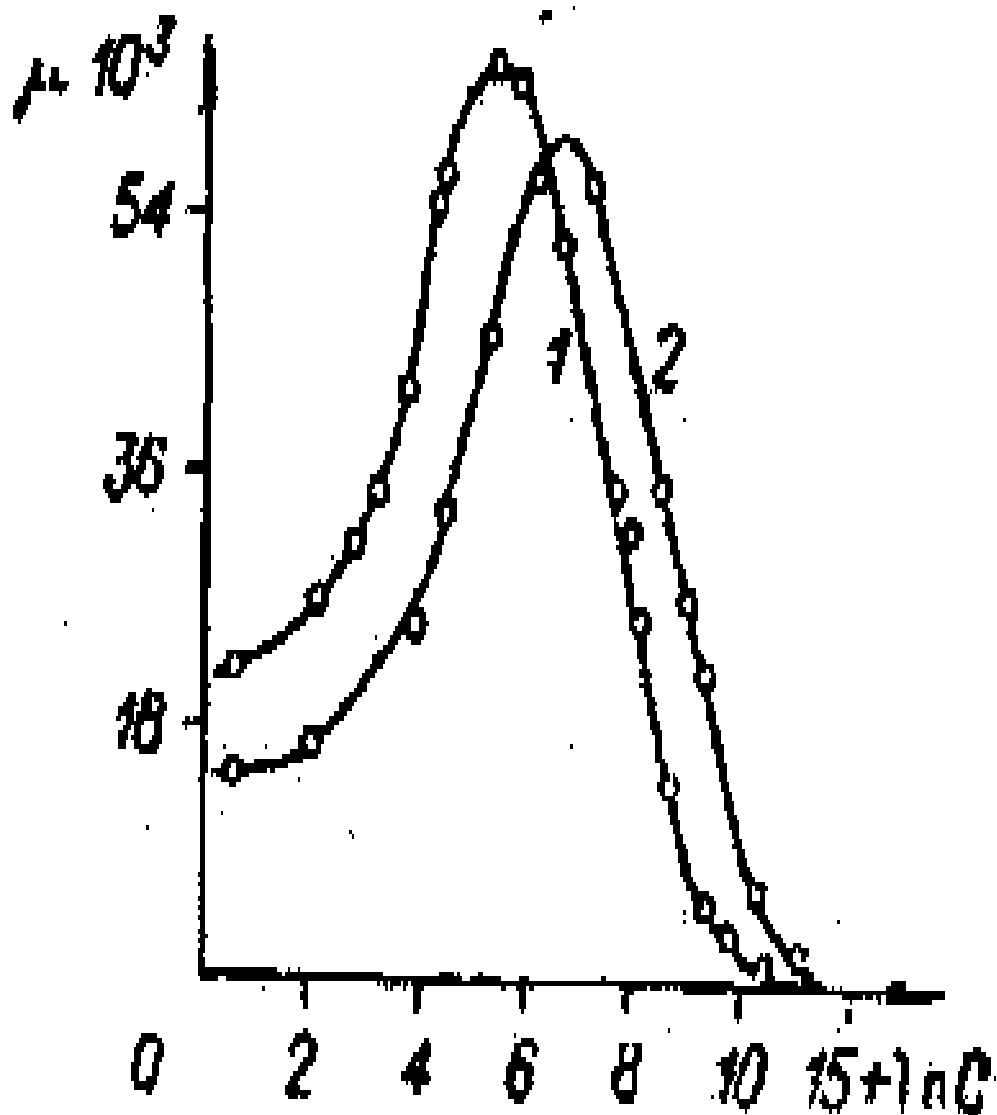


Рис. 9. Зависимость μ от концентрации красителей (1 — ДФ4К; 2 — ЖЗА).

Отражательная способность порошкообразных окрашенных силикатных стекол и исследование ее зависимости от размеров частиц рассматривается в ряде работ [17,56,29,55,44,50].

В связи с этим представляет большой интерес изучение спект-

рального светорассеяния в случае окрашенных аморфных полимеров в мелкодисперсном состоянии и сопоставления полученных результатов с соответствующими данными для окрашенных силикатных стекол.

Особенностью аморфных полимеров является неоднородность внутренней структуры, что вызывается различной ориентацией полимерных молекул. Неоднородность может возникать также за счет вводимых в мономерную среду молекул красителя.

Например, некоторые авторы высказывают предположение, что часть молекул красителя, ^{вводимого} в мономер в процессе полимеризации, образует связи с макромолекулой полимера [62,25].

Отсюда следует ожидать существенно иной чувствительности коэффициента диффузного отражения к размерам частиц аморфных окрашенных полимеров по сравнению с его изменением в случае окрашенных силикатных стекол.

В настоящей работе делается попытка обоснования полученной нами ранее [24] экспериментальной зависимости коэффициента диффузного отражения от размера частиц для порошкообразного окрашенного полиметилметакрилата.

Предположим, что изменение абсолютного значения коэффициента диффузного отражения для бесконечно толстого слоя можно выразить следующим простым дифференциальным уравнением

$$dR = d\Phi' / \Phi_0 \quad (1)$$

где $d\Phi'$ — изменение диффузно-отраженного светового потока; Φ_0 — падающий световой поток.

Для простоты рассмотрим квадратную кювету с поверхностью a^2 , заполненную слабопоглощающими окрашенными частицами произвольной формы и размеров. Пусть на кювету падает поток

монохроматического света Φ_0 длины волны λ . Средний размер частиц выберем таким, чтобы выполнялось условие

$$a \gg \bar{r} \gg \lambda$$

Толщину рассеивающего слоя будем считать бесконечно большой (для мелкодисперсного порошка это условие выполняется при толщине в несколько миллиметров). Так как изменение суммарной поверхности S граней частиц, диффузно рассеивающих свет, связано с изменением размеров частиц, а согласно [17,56,23,55,44,50,24] коэффициент диффузного отражения существенно зависит от размеров последних, то уравнение (1) можно переписать в следующем виде

$$dR = k'dS, \quad (2)$$

где k' — константа, с размерностью $[I^{-2}]$, численно равная изменению коэффициента диффузного отражения при единичном изменении величины суммарной диффузно-отражающей поверхности.

Сделаем допущение, что для некоторого интервала средних размеров $[r_1 \gg r \gg r_2]$ существует зависимость

$$dS = -k'' \cdot dr/r \quad (3)$$

где k'' — константа с размерностью $[I^2]$ численно равная изменению диффузно-отражающей поверхности при единичном относительном изменении среднего размера частиц.

В таком случае из уравнений (2), (3) можно получить дифференциальное уравнение с разделенными переменными

$$dR = -k'k'' \cdot dr/r = -\mu \cdot dr/r \quad (4)$$

Интегрируя уравнение (4), получим

$$R = R_b - \mu \cdot \ln r/r_b \quad (5)$$

где R_b коэффициент диффузного отражения, соответствующий наименьшему размеру частиц (Γ_b) в пределах выполнения линейной зависимости; μ — величина, зависящая от поглощения вещества, дисперсии, формы частиц, длины волны и других параметров, численно равная тангенсу угла наклона прямой.

Уравнение зависимости R от Γ (5) применимо для порошкообразных окрашенных полимеров в области средних размеров частиц 70—1000 мкм [24], тогда как уравнения Розенберга [56] и Мухтарова [44], полученные для порошкообразных силикатных стекол, в применении к полимерам, окрашенным красителями—дисперсный фиолетовый 4К (ДФ4К) и жирорастворимый зеленый антрахиноновый (ЖЗА) — приводят к линейности в интервале 350—1000 мкм (рис. 10).

Вероятно, установленное различие интервалов линейной зависимости R от Γ для окрашенного полиметилметакрилата есть следствие различия структуры силикатного стекла и линейного полимера.

По-видимому, при малых размерах частиц надмолекулярная структура полимера оказывает все большее влияние на его оптические характеристики.

Подстановка экспериментальных значений R для порошкообразных окрашенных силикатных стекол, из данных работы [17], в уравнение (5)

приводит к хорошему согласию в интервале $\bar{\Gamma} = 1,5 - 120$ мкм.

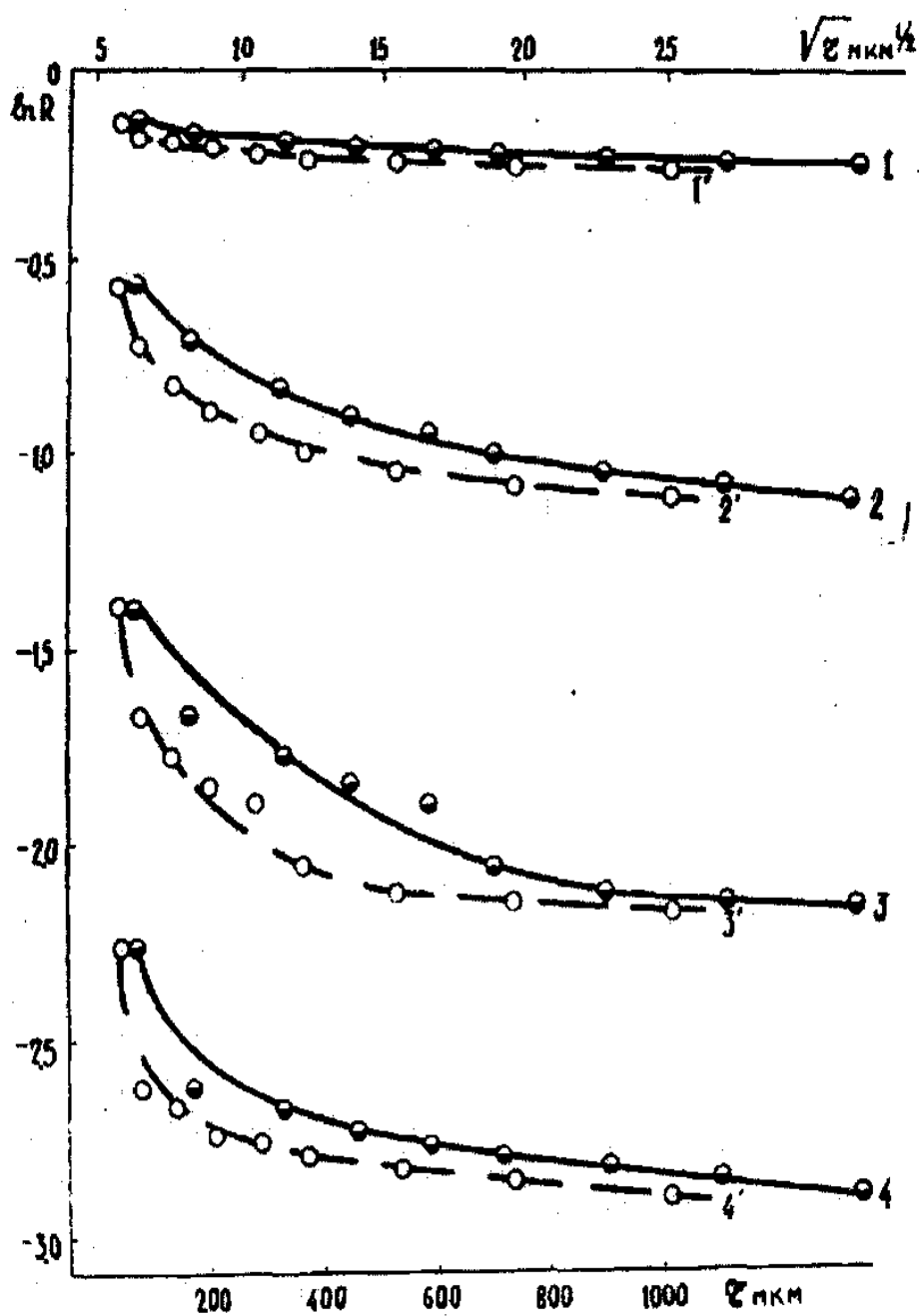


Рис 10. Зависимость коэффициента диффузного отражения (при λ_{\max} 640 нм) от размера частиц ПММА, окрашенного ЖЗА с концентрациями: 1(1')- $1,5 \cdot 10^{-5}$; 2(2')- $4 \cdot 10^{-4}$; 3(3')- $2,5 \cdot 10^{-3}$; 4(4')- $9 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Пунктирная линия для зависимости $\ln R$ от r , сплошная – $\ln R$ от \sqrt{r}

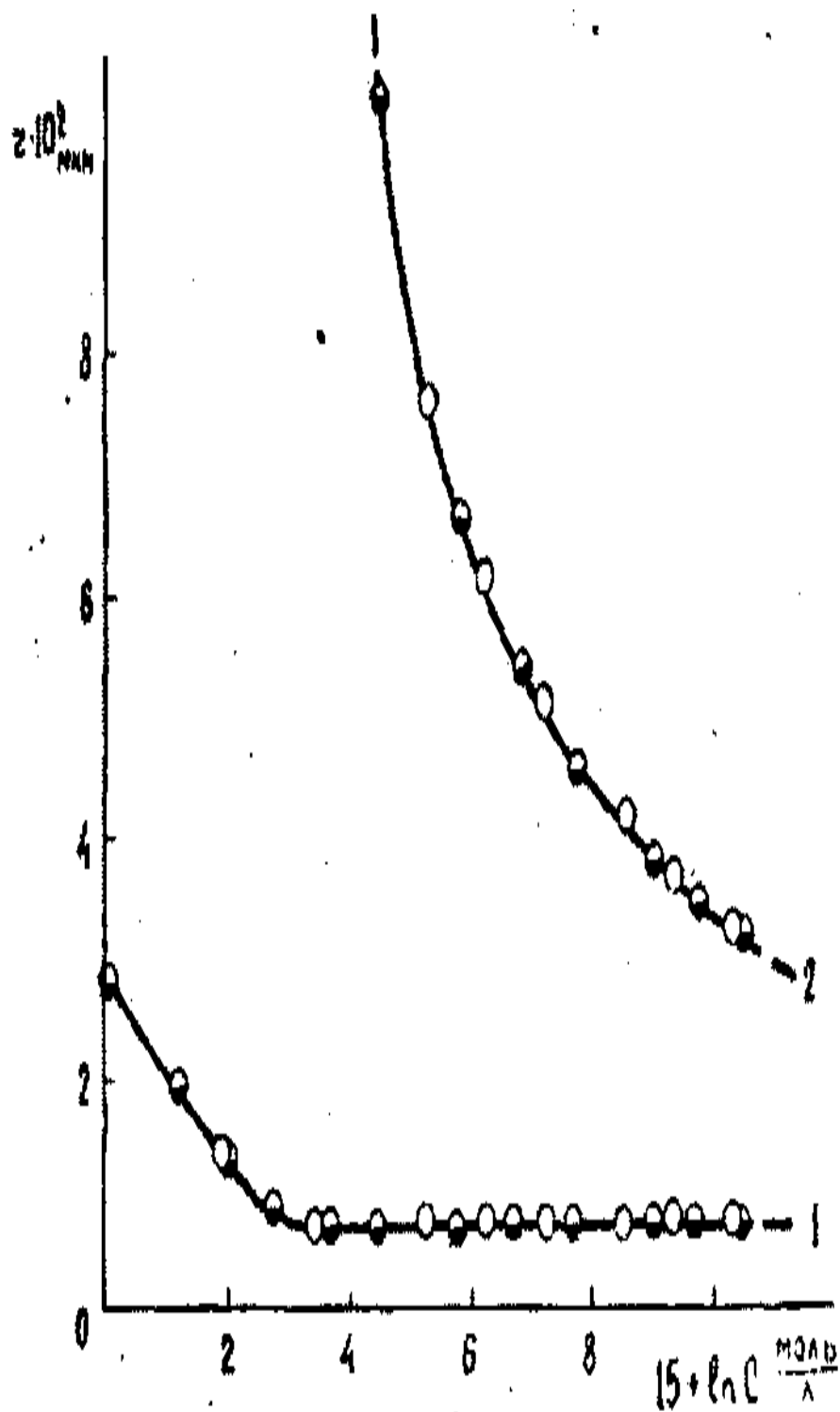


Рис 11. Связь между размером частиц и концентрацией красителя (●-ДФЧК; ○-ЖЗА) в пределах выполнения линейной зависимости R от $\ln C$:
 1 - кривая наименьших размеров частиц (соответствует наибольшим R)
 2 - кривая наибольших размеров частиц (соответствует наименьшим R)

Таким образом можно сделать следующие выводы:

- 1) Дан вывод уравнения линейной зависимости коэффициента диффузного отражения от размеров частиц для окрашенного порошкообразного полиметилметакрилата.
- 2) Определена область применимости выведенного уравнения.
- 3) Показано, что при увеличении концентрации красителя остается постоянным наименьший и уменьшается наибольший размер частиц, в интервале которых имеется выполнение линейной зависимости R от Γ .

Более детальное рассмотрение границ применимости уравнения (5) для порошкообразного ПММА показало, что изменение концентрации красителей существенно влияет на интервал размеров частиц, где выполнимо уравнение (5).

Из рис. 11 видно, что при увеличении концентрации красителей ДФ4К и ЖЗА остается почти постоянным наименьший и уменьшается наибольший размер частиц, в интервале которых наблюдается выполнение линейной зависимости R от Γ .

Кривая наименьших размеров частиц соответствует наибольшим коэффициентам диффузного отражения окрашенного порошкообразного ПММА, а кривая наибольших размеров - наименьшим коэффициентам.

Если на кривых $\Gamma = f(Inc)$ соединить точки, соответствующие равным коэффициентам диффузного отражения, то становится очевидным ранее установленный нами экспериментальный факт [24], что с увеличением концентрации красителя и уменьшением размеров частиц R для порошкообразного полимера может быть величиной постоянной.

Таким образом, В работе показано, что инициаторы полимеризации могут влиять на электронные спектры красителей, вводимых для окрашивания полиметилметакрилата. Было выявлено, что спектры поглощения органических красителей зависят от полярности среда и от количественного соотношения

между молекулами перекиси и красителей. Величина смещения спектров поглощения зависит от строения органических красителей. Наблюдающиеся в нашем исследовании гипсохромные сдвиги полос поглощения в молекулах красителей в присутствии ДЦПК свидетельствуют об увеличении энергии в возбужденном состоянии по сравнению с основным на $\Delta E = 0,3 - 1,3$ ккал/моль, что связано с появлением пространственных препятствий.

Оптические свойства полимеров могут изменяться не только в процессе синтеза полимеров, но и в зависимости от состояния полимера в монолитном или порошкообразном состоянии. О состоянии оптических свойств полимеров можно судить не только по спектрам поглощения окрашенных полимеров, но и по анализу спектров диффузного отражения. Общие черты спектров диффузного отражения порошкообразных образцов полиметилметакрилата окрашенных двумя способами (полимеризация и механическая смесь) можно объяснить тем, что преимущественная роль в процессе рассеяния света полимером принадлежит молекулам органических красителей. На основании изменения электронных спектров поглощения окрашенных полимеров выявлено, что не все молекулы некоторых органических красителей, запolyмеризованных в полиметилметакрилате, включаются в радикальные цепи и что около 10% молекул находятся в свободном состоянии. Выявлена область линейной зависимости диффузного отражения ПММА от размера частиц. Приведено математическое обоснование данной линейной зависимости для окрашенных полимеров, находящихся в порошкообразном состоянии. Определена область применимости выведенного уравнения.

Экспериментальные результаты показывают, что спектры диффузного отражения несут значимую информацию о изменении компонентов реакционной системы и могут служить индикатором оптических свойств окрашенных полимеров, находящихся в порошкообразном или монолитном состояниях.

ЛИТЕРАТУРА ПО II ГЛАВЕ

1. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. М., Наука 1966 - 300 с.
2. Батталов Э.М., Сугробов В.И., Леплянин Г.В. Простой метод контроля реакции этерификации эпоксиолигомеров акриловой кислотой. //Пластические массы. 1990. № 5. - С. 75.
3. Бемфорд К., Барб У., Дженкинс А., Онъон П. Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений. Пер. с англ. М., Издательский, 1961 - 517 с.
4. Берлин А.А., Кефели Т.Я., Королев Г.В. — Полиэфиракрилаты М., Наука, 1967 - 372 с.
5. Брагин А.С., Шубников В.А. //Лакокрасочные материалы, 1983, N 1 — С.38
6. Борн М., Вольф Э., Основы оптики, пер. с англ., 2 изд. - М.: Мир, 1973 — 746 с.
7. Вацулик П., Химия мономеров, пер. с чеш. М.: Изд. ин. лит., 1960 — 735 с.;
8. Влязло Р.И., Носан В.Н., Болдырев Б.Г., Муравьева Т.М., Пузанова И.В., Рослякова В.А. Антрахиноновые красители, содержащие перекисные или перэфирные-группы. //Ж.прикл. хим. 1979, т. LII, - С.14-20.
9. Волькенштейн М. В. Молекулярная оптика. М.—Л.: Гостехтеоретиздат, 1951. - 744с.
10. Гирич О.П., Степанов Б.И. // ЖЭТФ, т. 27 (4), 1954 - С. 466.
11. Гладышев Г.П., Попов В.А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения.- М.: Наука, 1974 — 243 с.
12. Гладышев Г.П. Полимеризация виниловых мономеров. — Алма-Ата: Наука — 1964. — 322 с.
13. Гудимов М.М., Перов Б.В. Органическое стекло.- М.: Химия, 1981 — 215 с.
14. Дебский В. Полиметилметакрилат. — М.: Наука, 1972 — 152 с.;
15. Денисов Л.К., Дьячков А.И., Кристалева В.Н., Муравьева Т.М., Сафонова Н.Н., Цогоева С.А. Свойства полимеров на основе олиметилметакрилата с лазерными красителями. //Пласт, массы. 1987.N 12. - С. 22-23.
16. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. — Л.: Химия, 1976 - 470 с.
17. Жидкова З.В. //ЖЭТФ т. 27 (4), 1954 — С. 458.;
18. Збинден Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. / Пер. с англ., под ред. Л. А. Блюменфельда., :Мир, 1966. - 355 с.
19. Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопан Н.С. Сетчатые полимеры М, Наука, 1979 - 248 с.

20. Калимуллин Р.Х., Маркин Г.Х., Сутягина Р.И. Спектральные исследования взаимодействия аминокрахиноновых и спирторастворимых красителей с перекисными соединениями. Ч.3 - Киев: Наукова думка – С.39
21. Калинин В.И. Сверхширокополосная спектральная интерферометрия. Тр. 13 Межд. Крымская конф. CrMiCo'2003.- Севастополь: Вебер, 2003.- С.767-769.
22. Калимуллин Р.Х., Маркин Г.Х., Сталевский А.С., Шереметьев Г.Д. Влияние дисперсности на диффузное отражение окрашенных порошков полиметилметакрилата. /Вопросы молекулярной спектроскопии.– Новосибирск: Наука, 1974 - С.249 -251.
23. Калимуллин Р.Х., Сталевский А.С., Маркин Г.Х., Шереметьев Г.Д. Зависимость коэффициента диффузного отражения от размеров частиц, окрашенного полиметилметакрилата. /Вопросы физики твердого тела» вып. 3. – Челябинск, 1972 – С.114 - 119
24. Калимуллин Р.Х., Маркин Г.Х., Сталевский А.С., Шереметьев Г.Д. /Материалы VII Сибирской конференции по спектроскопии. Кемерово, 1969 – С.249.
25. Калимуллин Р.Х., Сутягина Р.И. Спектры диффузного отражения окрашенного полиметилметакрилата. /Вопросы оптики и молекулярной спектроскопии. – Челябинск, ЧГПИ, 1968 – С. 21-30
26. Калинская Т.В., Доброневская С.Г., Емельянова А.Т., Олейник Е.Г. Влияние основных свойств пигментов на их способность окрашивать полимерный материал. // Пластические массы, 1990, № 5. – С. 60-64 .
27. Калинская Т.В., Доброневская С.Г., Аврутина Э.А., Окрашивание полимерных материалов, Л., 1985 – С 50, 420;
28. Киприанов А.И. Введение в электронную теорию органических соединений. – Киев: Наукова Думка, 1965 – С.165.
29. Клещев Г.В., Шейнкман А.И. / Труды Челябинского пединститута. Т. 2, Челябинск: ЧГПИ, 1964 – С. 185.
30. Концентраты красителей для термопластичных полимеров. Обзор информации, М., 1985 (НИИТЭхим)
31. Корнилова Л.И., Жданова Л.Г., Сердечная Т.А., Ермоленко И.Г., Чирва Л.А. Флуоресцентное окрашивание ПВХ. //Пластмассы, 1983, N 2 – С. 43
32. Кортюм Г., Браун В., Герцог Г. Принципы и методики измерения в спектроскопии диффузного отражения. // УФН, т.85, вып. 2, 1965. – С.365-380
33. Коршак В.В. Методы высокомолекулярной органической химии. М.: АН СССР, 1953. Т. 1.- 667с.
34. Куприянов А.И., Дядюша Г.Г., Михайленко Ф.А. // Успехи химии т. 35, 1966 – С.823.
35. Ландышева В.А., Ложкин В.Е., Антипова Г.И., Жигалова Т.В., Карпишина А.А. // Высокомолекулярные соединения. - Б,12, 1970 - С. 238.

36. Ландсберг Г.С., Оптика. М.: Физматлит, 1976 – 848 с.
37. Марек О., Томка М. Акриловые полимеры. / Пер. с чешск. Под ред. Г. А. Носаева, М. -Л.: Химия, 1966. - 318 с.
38. Маркин Г.Х., Сироткин С.Н., Калимуллин Р.Х., Шереметьев Г.Д. Влияние полярности растворителя на электронные спектры поглощения аминокантрахиноновых красителей. /Материалы ХУ11 Всесоюзного съезда по спектроскопии.- Минск, 1971 - С. 58.
39. Муравьева Т.М. Синтез и спектральные свойства окрашенного полиметилметакрилата /Авт-т дисс. к.х.н.. - М., 1994 – 19 с.;
40. Муравьева Т.М., Емельянов Д.Н., Рослякова В.А., Пузанова И.В. Исследование особенностей окрашивания органического стекла кантрахиноновыми красителями при блочной полимеризации. / Тр. по химии и химической технологии. 1974, В. 1. - С. 58-59.
41. Муравьева Т.М., Емельянов Д.Н., Рослякова В.А., Ефимов И.И., Арулин В.И., Пузанова И.В. Полимеризация метилметакрилата в присутствии азокрасителей. //Пласт, массы, 1975, N 1 - С. 15.
42. Муравьева Т.М., Дьячков А.И., Колегов В.И., Когтева А.А. Некоторые особенности синтеза флуоресцирующего полиметилметакрилата. //Высокомолек. соед. 1991. Т. 32. N 8. – С.593-597.
43. Муравьева Т.М., Чеснокова М.Ф., Скворцова Н.Н. Окрашивание органического стекла.// Пласт.массы, 1991, N3 – С. 23-30.
- 44.Мухтаров Ч. К. //ДАН СССР т.178, 1968 – С.583.
45. Мюллер А. Окрашивание полимерных материалов /Пер. с англ. С.В. Бронникова. — СПб.: Профессия, 2006. — 280 с.
46. Никитин Ю.Е., Муринов Ю.И., Лебянин Г.В., Батталов Э.М. и др. Способ получения антистатического органического стекла. //А.С. (СССР) № 668289.
47. Никитин Ю.Е., Муринов Ю.И., Лебянин Г.В., Батталов Э.М. и др. Способ получения окрашенного полимерного материала – полиметилметакрилата, полистирола и поливинилацетата: //А.С. (СССР) № 859391, Патенты (США) № 4259229, (ФРГ) № 2920080, (Франция) № 2457876, (Япония) № 1095400.
48. Новейшие методы исследования полимеров. / Пер. с англ, под ред. В. А. Каргина, Н. А., Платэ. М.:Мир, 1966. - 572 с.
49. Носков А.М., Калимуллин Р.Х. Изучение циклизации моноэфиров карбоновых кислот методом ИК спектроскопии. //Журнал прикладной спектроскопии. т.XLII,1985 – С.142 -144.
50. Палицына И.А., Кропоткина Е.П., Дианов-Клоков В.И. //ЖПС, т.10, 1969 – С. 137
51. Патент РФ 2072403...ru-patent.info/20/70-74/2072403.htm... авт.св. N 1636493, SU, опубл. БИ, N 11, 23.03.91

52. Пришивалко А.П., Бабенко В.А., Кузьмин В.Н. Рассеяние и поглощение света неоднородными и анизотропными сферическими частицами. – Минск, 1984 – 264 с.
53. Прикладная инфракрасная спектроскопия, под ред. Д. Кендалла, пер. с англ. - М.: Мир, 1970 – 437 с.
54. Розенберг Г.В. // УФН т. 69 (1), 1959 – С. 57.
55. Розенберг Г.В., Сахновский М.Ю., Гуменецкий С. Г. // Опт. и спектроскопия т.23, 1967 – С. 797.
56. Розенберг Г.В., Самсонова Ю.Б. // Оптика и спектроскопия, т.17, 1964 - С. 927
57. Розенберг Г.В. // УФН т.91, 1967 – С. 569
58. Светостойкий полиметилметакрилат с люмино-форными звеньями в цепи / Барашке Н.Н., Мура-вьева Т.М., Поплавский А.Н., Нурмухаметов Р.Н.,Сахно Т.В., Авт. свид. 1776659 (Россия), 1992.
59. Способ получения окрашенного органического стекла. Патент Ф...findpatent/ru/patent/206/2064937.ht..
60. Сутягина Р.И., Маркин Г.Х., Калимуллин Р.Х., Шереметьев Г.Д. Влияние перекисных соединений на спектры растворов спирторастворимых красителей. / У11 Уральская конференция по спектроскопии, вып. 2. – Свердловск: Академия наук СССР.Уральский научный центр – С. 151-153.
61. Сутягина Р.И., Федотов А.П., Шереметьев Г.Д., Спектры поглощения растворов сложных органических красителей. /Вопросы оптики и молекулярной спектроскопии. – Челябинск:ЧГПИ, 1968 –С. 4.
62. Сутягина Р.И., Худякова Л.П., Шереметьев Г.Д. / Монокристаллы, сцинтилляторы и органические люминофоры. Харьков: ВНИИ монокристаллов, 1968, вып. 4, С. 164 – 170.
63. Сутягина Р.И., Федотов А.П., Шереметьев Г.Д. /Тезисы докладов Уральской научно-технической конференции по полимерам. – Свердловск: Уральс-кий государственный университет, 1966 – С.36.
64. Сутягина Р.И., Маркин.Г.Х., Шереметьев Г.Д. /Тезисы докладов 17-го всесо-юзного съезда по спектроскопии. Минск,1971 – С. 37.
65. Тарутина Л.И., Позднякова Ф.О. Спектральный анализ полимеров. - Л.:Химия, 1986 - 247с.
66. Теренин А. Н. Фотоника красителей и родственных органических соединений. - Л.:Наука,1965. - 616 с.
67. Технология глубинного окрашивания органического стекла.tehnologii.net/readarticle.php?arti.
68. Торопцева А.М. и др. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. /Под ред. А. Ф. Николаева.- Л.: Химия , 1972.- 416 с.
69. Уоллинг Ч. Свободные радикалы в растворе. Пер. с англ. М., Издательнлит, 1960 - 531 с. ;
70. Федорова Е.О. /Труды государственного ордена Ленина оптического

ин-та им. С. И. Вавилова т. 25, 1957.- С. 3

71. Химическая энциклопедия. Том 4. М.: Большая Российская энциклопедия, 1995 – С.327

72. Хэм Д. Полимеризация виниловых мономеров. Пер. с англ. М., Химия, 1973 - 312 с.

73. Черкасов А.С., Волдайкина К.Г. /Спектроскопия полимеров. Киев: Наукова Думка, 1968- 383 с.

74. Штурман А.А., Резниченко Т.Н., Назарова Т.А., Федотова Л.С. Мирошниченко С.А. Поверхностное диффузионное окрашивание с упрочнением полимерных изделий. // Пластмассы, 1988, N 1,- С. 26

75. Штурман А.А., Резниченко Т.И., Назарова Т.А. Диффузионное окрашивание полистирольных изделий с одновременным упрочнением. // Пластмассы, 1982, N 3 – С. 35

76. Энциклопедия полимеров. Т. 2 Под ред. Кабанова В.А. – М.: Советская энциклопедия, 1974 – С. 203, 504

ПРИЛОЖЕНИЕ

ДАЙДЖЕСТ

НАУЧНЫХ СТАТЕЙ Р.Х. КАЛИМУЛЛИНА

ПО СПЕКТРОСКОПИИ ПОЛИМЕРОВ

ВЗУМ

ВЗУМ

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
КОМИССИЯ ПО СПЕКТРОСКОПИИ

В О П Р О С Ы МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Ответственные редакторы:

докт. физ-мат. наук проф. *А. В. Сечкарев*,
докт. физ-мат. наук проф. *А. В. Коршунов*

Р. Х. КАЛИМУЛЛИН, Г. Х. МАРКИН, А. С. СТАЛЕВСКИЙ,
Г. Д. ШЕРЕМЕТЬЕВ

Влияние дисперсности на диффузное отражение окрашенных порошков полиметилметакрилата

Известно, что связь оптических и геометрических характеристик рассеивающих частиц рассматривается как одна из основных задач спектроскопии светорассеивающих сред.

Наряду с публикациями, относящимися к исследованию порошкообразного силикатного стекла, в литературе также имеются некоторые данные по светорассеиванию порошкообразных неокрашенных сред, состоящих из полимерных материалов [1—4].

В настоящей работе рассматриваются результаты экспериментального исследования коэффициента диффузного отражения (R) окрашенного полиметилметакрилата (ПММА) в зависимости от концентрации красителей и размеров частиц.

Окрашенный полиметилметакрилат получался радикальной полимеризацией с красителями ДФ4К (дисперсный фиолетовый 4К) и ЖЗА (жирорастворимый зеленый антрахиноновый). В качестве инициатора полимеризации применялся раствор динитрилазотомасляной кислоты. Исследованы красители в широком интервале концентраций — от $2,45 \cdot 10^{-6}$ до 10^{-2} М.

Деление на фракции после дробления осуществлялось при помощи калиброванных сит. Средний размер частиц для каждой фракции принимался равным среднему арифметическому сторон отверстий сит, ограничивающих данную фракцию (1010, 735, 525, 365, 280, 197, 133, 70, 40 мкм).

Запись спектров диффузного отражения для видимой области производилась на спектрофотометре СФ-10. Эталонем сравнения служила окись магния; толщина неуплотненных слоев окрашенного ПММА составляла 3—4 мм, что соответствовало бесконечно толстому слою. Минимальное значение коэффициента диффузного отражения отсчитывалось для ДФ4К при $\lambda=542$ нм и для ЖЗА при $\lambda=620$ нм.

Опыты показали, что при малых концентрациях красителя разность между значениями коэффициента диффузного отражения незначительна для наименьшего и наибольшего размера частиц и велика для промежуточных концентраций.

Установлено, что изменения R для средних размеров частиц (r) от 100 до 1000 мкм при всех исследованных концентрациях ДФ4К и ЖЗА хорошо описываются уравнением

$$R = R_0 = \mu \ln \frac{r}{r_0},$$

где R_0 — коэффициент диффузного отражения для наименьшего размера частиц (r_0), удовлетворяющего приведенному выше условию линейной зависимости; μ — величина, численно равная тангенсу угла наклона прямой, имеющая для каждой концентрации красителя свое значение.

На рис. 1 в качестве примера приведены кривые зависимости R от натурального логарифма размеров частиц для порошков ПММА, окрашенных ДФ4К. Здесь малым концентрациям соответствуют шесть верхних кривых, которые получены при $C=2,45 \cdot 10^{-6}$ М; $1,3 \cdot 10^{-5}$; $5 \cdot 10^{-6}$; $2,35 \cdot 10^{-5}$; $2,7 \cdot 10^{-5}$ и $7,8 \cdot 10^{-5}$ М; восемь нижних кривых получены для средних и больших концентраций: $C=1 \cdot 10^{-4}$ М; $2,5 \cdot 10^{-4}$; $6,6 \cdot 10^{-4}$; $8,3 \cdot 10^{-4}$; $1 \cdot 10^{-3}$; $3,7 \cdot 10^{-3}$; $5 \cdot 10^{-3}$ и $1 \cdot 10^{-2}$ М. С увеличением концентрации красителя, как это следует из рис. 1, коэффициент диффузного отражения для частиц разного размера падает. Диффузное отражение может иметь одинаковые значения также для частиц больших и малых размеров, но при малой и большой концентрации красителя соответственно (см. штриховые прямые линии на рис. 1). Последнее указывает на то, что в работах с порошкообразными окрашенными полимерами следует учитывать возможность компенсации изменения диффузного отражения за счет увеличения или уменьшения размера частиц.

Важную информацию о диффузном отражении окрашенных частиц ПММА могут дать кривые зависимости μ от концентрации красителей. Так, из полученных нами экспериментальных данных следует, что для ДФ4К и ЖЗА μ достигает наибольшего значения при $C_1=8,5 \cdot 10^{-5}$ М и $C_2=2,7 \cdot 10^{-4}$ М (рис. 2). При дальнейшем возрастании концентрации красителей наблюдается резкое падение μ до нуля, тогда как с уменьшением концентрации имеет место стремление этой константы к значению тангенса угла наклона прямой, соответствующей неокрашенному полимеру.

Описанный концентрационный эффект следует отнести прежде всего за счет повышения доли поглощаемого средой света. Однако

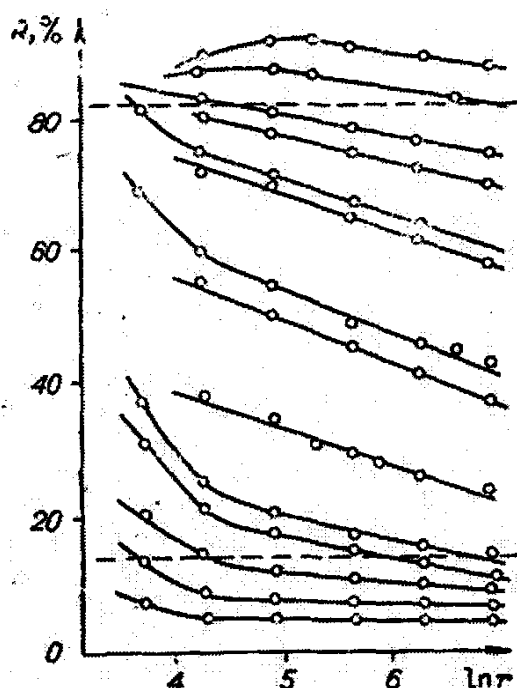


Рис. 1. Зависимость коэффициента диффузного отражения от размера частиц ПММА при концентрациях красителя ДФ4К от $2,45 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ М. Приведенные данные соответствуют максимуму поглощения красителя ($\lambda = 542$ нм).

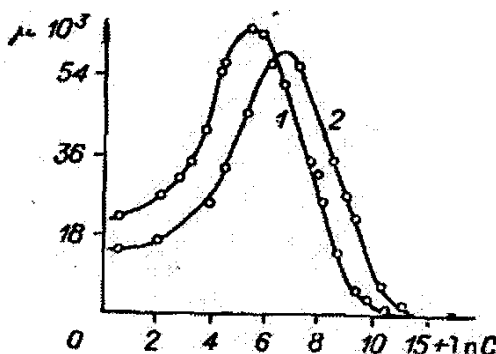


Рис. 2. Зависимость μ от концентрации красителей (1 — ДФ4К; 2 — ЖЗА).

этого факта недостаточно для объяснения левой части кривых рис. 2. Вероятнее всего несимметричность формы этих кривых обусловлена изменениями оптических свойств молекул красителя, что может происходить либо за счет структурных изменений, либо за счет изменений компланарности в молекулах красителя [5, 6].

Выводы. 1. Выявлена область линейной зависимости диффузного отражения ПММА от размера частиц. 2. Показано, что коэффициент диффузного отражения может быть одним и тем же при варьировании размеров частиц и концентрации красителя. 3. Предполагается, что концентрационные изменения эмпирической постоянной μ (см. рис. 2) обусловлены изменениями оптических свойств молекул ДФ4К и ЖЗА.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Розенберг, Ю. Б. Самсонова. Оптика и спектроскопия, 17, 927 (1964).
2. Г. В. Розенберг. УФН, 69, 57 (1959); 91, 569 (1967).
3. И. А. Палицына, Е. П. Кропоткина, В. И. Дианов-Клоков. ЖПС, 10, 137 (1969).
4. Е. О. Федорова. Труды государственного ордена Ленина оптического ин-та им. С. И. Вавилова, 25, 3 (1957).
5. А. С. Черкасов, К. Г. Волдайкина. В кн.: Спектроскопия полимеров. Киев, 1968.
6. А. И. Киприянов, Г. Г. Дядюша, Ф. А. Михайленко. Успехи химии, 35, 823 (1966).

МИНИСТЕРСТВО ПРОСВЕЩЕНИЯ РСФСР
ЧЕЛЯБИНСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

Б 70-38
79

ВОПРОСЫ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Выпуск 3

ЧЕЛЯБИНСК — 1972

*Р. Х. КАЛИМУЛЛИН, А. С. СТАЛЕВСКИЙ,
Г. Х. МАРКИН, Г. Д. ШЕРЕМЕТЬЕВ*

ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФфуЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ ОТ РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ ОКРАШЕННОГО ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Отражательная способность порошкообразных окрашенных силикатных стекол и исследование ее зависимости от размеров частиц рассматривается в ряде работ [1—6]. В связи с этим представляет большой интерес изучение спектрального светорассеяния в случае окрашенных аморфных полимеров в мелкодисперсном состоянии и сопоставления полученных результатов с соответствующими данными для окрашенных силикатных стекол.

Особенностью аморфных полимеров является неоднородность внутренней структуры, что вызывается различной ориентацией полимерных молекул. Неоднородность может возникать также за счет вводимых в мономерную среду молекул красителя. Например, некоторые авторы высказывают предположение, что часть молекул красителя, вводимого в мономер в процессе полимеризации, образует связи с макромолекулой полимера [7—8]. Отсюда следует ожидать существенно иной чувствительности коэффициента диффузного отражения к размерам частиц аморфных окрашенных полимеров по сравнению с его изменением в случае окрашенных силикатных стекол.

В настоящей работе делается попытка обоснования полученной нами ранее [9] экспериментальной зависимости коэффициента диффузного отражения от размера частиц для порошкообразного окрашенного полиметилметакрилата.

Предположим, что изменение абсолютного значения коэффициента диффузного отражения для бесконечно толстого

слоя можно выразить следующим простым дифференциальным уравнением

$$dR = \frac{d\Phi'}{\Phi_0}, \quad (1)$$

где $d\Phi'$ — изменение диффузно-отраженного светового потока; Φ_0 — падающий световой поток.

Для простоты рассмотрим квадратную кювету с поверхностью a^2 , заполненную слабопоглощающими окрашенными частицами произвольной формы и размеров. Пусть на кювету падает поток монохроматического света Φ_0 длины волны λ . Средний размер частиц выберем таким, чтобы выполнялось условие $a \gg r \gg \lambda$.

Толщину рассеивающего слоя будем считать бесконечно большой (для мелкодисперсного порошка это условие выполняется при толщине в несколько миллиметров).

Так как изменение суммарной поверхности S граней частиц, диффузно рассеивающих свет, связано с изменением размеров частиц, а согласно [1—6, 9] коэффициент диффузного отражения существенно зависит от размеров последних, то уравнение (1) можно переписать в следующем виде

$$dR = k'dS, \quad (2)$$

где k' — константа, с размерностью $[1^{-2}]$, численно равная изменению коэффициента диффузного отражения при единичном изменении величины суммарной диффузно-отражающей поверхности.

Сделаем допущение, что для некоторого интервала средних размеров $[r_1 \gg r \gg r_2]$ существует зависимость

$$dS = -k'' \frac{dr}{r}, \quad (3)$$

где k'' — константа с размерностью $[1^2]$, численно равная изменению диффузно-отражающей поверхности при единичном относительном изменении среднего размера частиц.

В таком случае из уравнений (2), (3) можно получить дифференциальное уравнение с разделенными переменными

$$dR = -k'k'' \frac{dr}{r} = -\mu \frac{dr}{r}. \quad (4)$$

Интегрируя уравнение (4), получим

$$R = R_b - \mu \ln \frac{r}{r_b}, \quad (5)$$

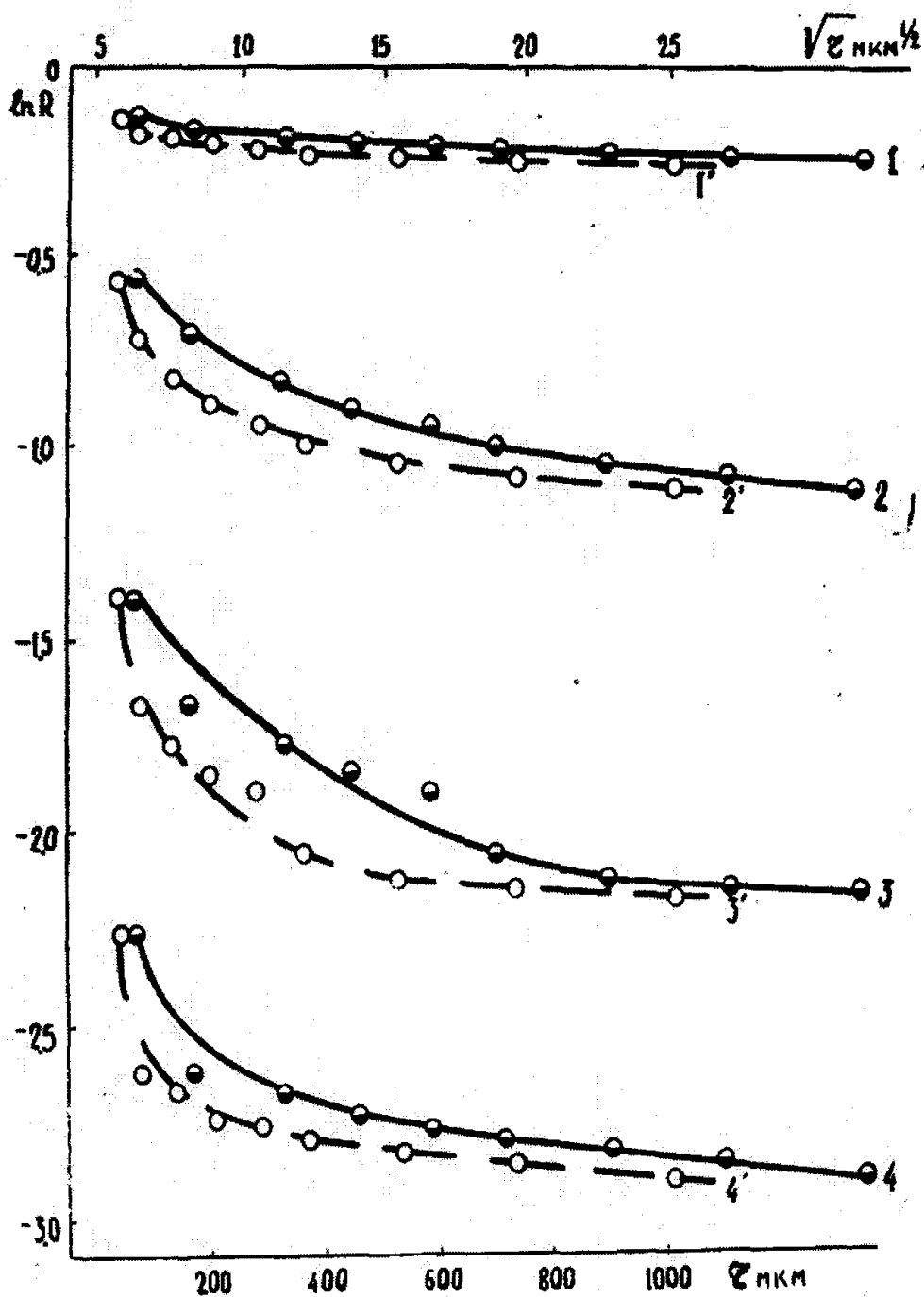


Рис. 1. Зависимость коэффициента диффузного отражения (при λ_{max} 640 нм) от размера частиц ПММА, окрашенного ЖЗА с концентрациями:
 1(1') — $1,5 \cdot 10^{-5}$; 2(2') — $4 \cdot 10^{-4}$; 3(3') — $2,5 \cdot 10^{-3}$; 4(4') — $9 \cdot 10^{-3}$ моль/л
 Пунктирная линия для зависимости $\ln R$ от r , сплошная — $\ln R$ от \sqrt{r}

где R_v — коэффициент диффузного отражения, соответствующий наименьшему размеру частиц (r_v) в пределах выполнения линейной зависимости; μ — величина, зависящая от поглощения вещества, дисперсии, формы частиц, длины волны и других параметров, численно равная тангенсу угла наклона прямой.

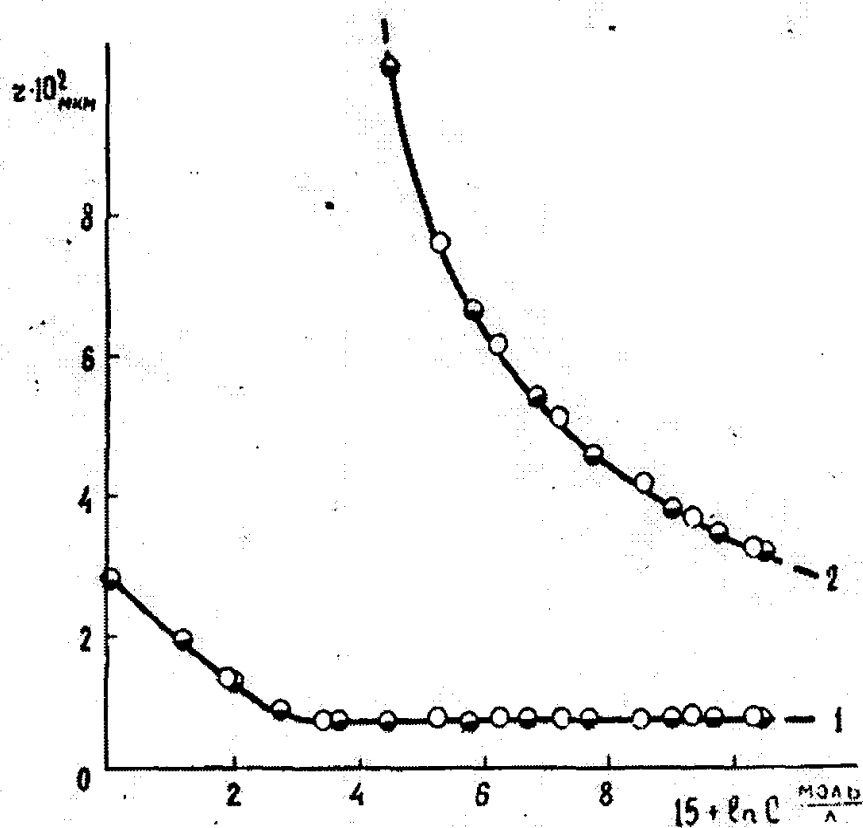


Рис. 2. Связь между размером частиц и концентрацией красителя (● — ДФЧК; ○ — ЖЗА) в пределах выполнения линейной зависимости R от r :

- 1 — кривая наименьших размеров частиц (соответствует наибольшим R);
2 — кривая наибольших размеров частиц (соответствует наименьшим R)

Уравнение зависимости R от r (5) применимо для порошкообразных окрашенных полимеров в области средних размеров частиц 70—1000 мкм [9], тогда как уравнения Розенберга [2] и Мухтарова [5], полученные для порошкообразных силикатных стекол, в применении к полимерам, окрашенным красителями — дисперсный фиолетовый 4К (ДФ4К) и жирорастворимый зеленый антрахиноновый (ЖЗА) — приводят к линейности в интервале 350—1000 мкм (рис. 1).

Вероятно, установленное различие интервалов линейной зависимости R от r для окрашенного полиметилметакрилата

есть следствие различия структуры силикатного стекла и линейного полимера. По-видимому, при малых размерах частиц надмолекулярная структура полимера оказывает все большее влияние на его оптические характеристики.

Подстановка экспериментальных значений R для порошкообразных окрашенных силикатных стекол, из данных работы [1], в уравнение (5) приводит к хорошему согласию в интервале $\tau = 1,5-120$ мкм.

Более детальное рассмотрение границ применимости уравнения (5) для порошкообразного ПММА показало, что изменение концентрации красителей существенно влияет на интервал размеров частиц, где выполнимо уравнение (5).

Из рис. 2 видно, что при увеличении концентрации красителей ДФ4К и ЖЗА остается почти постоянным наименьший и уменьшается наибольший размер частиц, в интервале которых наблюдается выполнение линейной зависимости R от τ . Кривая наименьших размеров частиц соответствует наибольшим коэффициентам диффузного отражения окрашенного порошкообразного ПММА, а кривая наибольших размеров — наименьшим коэффициентам.

Если на кривых $\tau = f(lnc)$ соединить точки, соответствующие равным коэффициентам диффузного отражения, то становится очевидным ранее установленный нами экспериментальный факт [9], что с увеличением концентрации красителя и уменьшением размеров частиц R для порошкообразного полимера может быть величиной постоянной.

ВЫВОДЫ

1) Дан вывод уравнения линейной зависимости коэффициента диффузного отражения от размеров частиц для окрашенного порошкообразного полиметилметакрилата.

2) Определена область применимости выведенного уравнения.

3) Показано, что при увеличении концентрации красителя остается постоянным наименьший и уменьшается наибольший размер частиц, в интервале которых имеется выполнение линейной зависимости R от τ .

ЛИТЕРАТУРА

1. Жидкова З. В. — ЖЭТФ, 1954, 27, 458.
2. Розенберг Г. В., Самсонов Ю. Б. — Опт. и спектроскопия, 1964, 17, 927.
3. Клещев Г. В., Шейнман А. И. — В кн.: Труды Челябинского пединститута. Т. 2, 1964, с. 185.
4. Розенберг Г. В., Сахновский М. Ю., Гумецкий С. Г. — Опт. и спектроскопия, 1967, 23, 797.
5. Мухтаров Ч. К. — ДАН СССР, 1968, 178, 583.
6. Палицына И. А., Кропоткина Е. П., Даннов-Клоков В. И. — Ж. прикл. спектроскопии, 1969, 10, 137.
7. Суягина Р. И., Федотов А. П., Шереметьев Г. Д. — В кн.: Вопросы оптики и молекулярной спектроскопии. Челябинск, 1968, с. 3.
8. Калимуллин Р. Х., Суягина Р. И. — В кн.: Вопросы оптики и молекулярной спектроскопии. Челябинск, 1968, с. 21.
9. Калимуллин Р. Х., Маркин Г. Х., Сталевский А. С., Шереметьев Г. Д. — В кн.: Материалы VII Сибирской конференции по спектроскопии. Кемерово, 1969.

МИНИСТЕРСТВО ПРОСВЕЩЕНИЯ РСФСР
ЧЕЛЯБИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

Б 68-111
102

В О П Р О С Ы О П Т И К И И МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

ЧЕЛЯБИНСК
1968

СПЕКТРЫ ДИФFUЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ ОКРАШЕННОГО ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

1. Диффузное отражение и пропускание слоев, рассеивающих и поглощающих свет, исследовалось многими авторами. Экспериментальные данные показывают [1], что при незначительных размерах частиц — силикатное стекло в порошкообразном состоянии — коэффициент диффузного отражения мало зависит от длины световой волны; при больших размерах частиц (около 1 мм) коэффициент отражения сильно зависит от длины световой волны.

Теоретическим исследованием зависимости спектров отражения и пропускания (поглощения) установлено [2], что соответствие между кривыми спектрального отражения и поглощения следует ожидать только при отсутствии или наличии слабой зависимости коэффициента отражения от размера частиц.

Связь между рассеянием света и поглощательной способностью представляет одну из основных оптических характеристик рассеивающей среды. В [3] подчеркивалось, что по мере роста удельной поглощательной способности среды роль рассеяния быстро убывает, в связи с чем должны изменяться интенсивность, спектральный состав и поляризация света.

Большой интерес представляет изучение рассмотренных выше оптических явлений на рассеивающих объектах, в состав которых входят высокомолекулярные соединения.

Цель настоящей работы — экспериментальное исследование спектров диффузного отражения окрашенного полиметилметакрилата в порошкообразном и монолитном состояниях. Изучению подвергались образцы, окрашенные двумя способами: 1) введением красителя в мономер с последующим процессом радикальной полимеризации, 2) смешиванием красителя оп-

ределенной концентрации с порошкообразным неокрашенным полимером.

2. Первый способ приготовления окрашенных образцов полиметилметакрилата производился по методу, описанному в [4]. Для получения образцов по второму способу, неокрашенный полимер измельчался механическим путем, доводился до порошкообразного состояния в фарфоровой чашке (диаметр зерна составлял около 0,5 мм) и тщательно смешивался с красителем заданной концентрации.

Исследование спектров диффузного отражения и пропускания (поглощения) осуществлялось с помощью регистрирующего спектрофотометра СФ-10. Толщина рассеивающих слоев 3—4 мм. При изучении диффузного отражения очень важно обеспечить исключение зеркального отражения [5]. Для исключения зеркальной составляющей отражения использовались специальные устройства (карманы), которые вставлялись в интегрирующий шар спектрофотометра.

В таблице 1 приведены названия органических красителей, использованных для получения окрашенных полимеров.

Таблица 1

Название органических красителей	Концентрация в полимере г/г
Рубиновый	$1 \cdot 10^{-2}$
Чистоголубой	$3 \cdot 10^{-4}$
Сложный зеленый	$6 \cdot 10^{-4}$
Темно-красный	$5 \cdot 10^{-4}$

Опыт показал, что при указанных в таблице 1 концентрациях первых трёх красителей, окрашенные полимеры обладают хорошей пропускаемостью. Концентрация темно-красного красителя является предельной.

3. Ниже описываются результаты исследования диффузного отражения в видимой области спектра для окрашенного и неокрашенного полиметилметакрилата. Во всех приведенных кривых по оси ординат отложены значения коэффициента диффузного отражения — R.

Кривые, относящиеся к случаю окраски рубиновым красителем, приведены на рис. 1. Здесь кривая 1 относится к диффузному отражению монолитного окрашенного полимера, кривая 2 — к порошкообразному окрашенному полимеру; диффузное отражение механической смеси неокрашенного порошкообраз-

ного полимера и красителя дается кривой 3; отражение этой же смеси, но при концентрации красителя в 10 раз меньше описывается кривой 4. Для сравнения приведена кривая 5, а

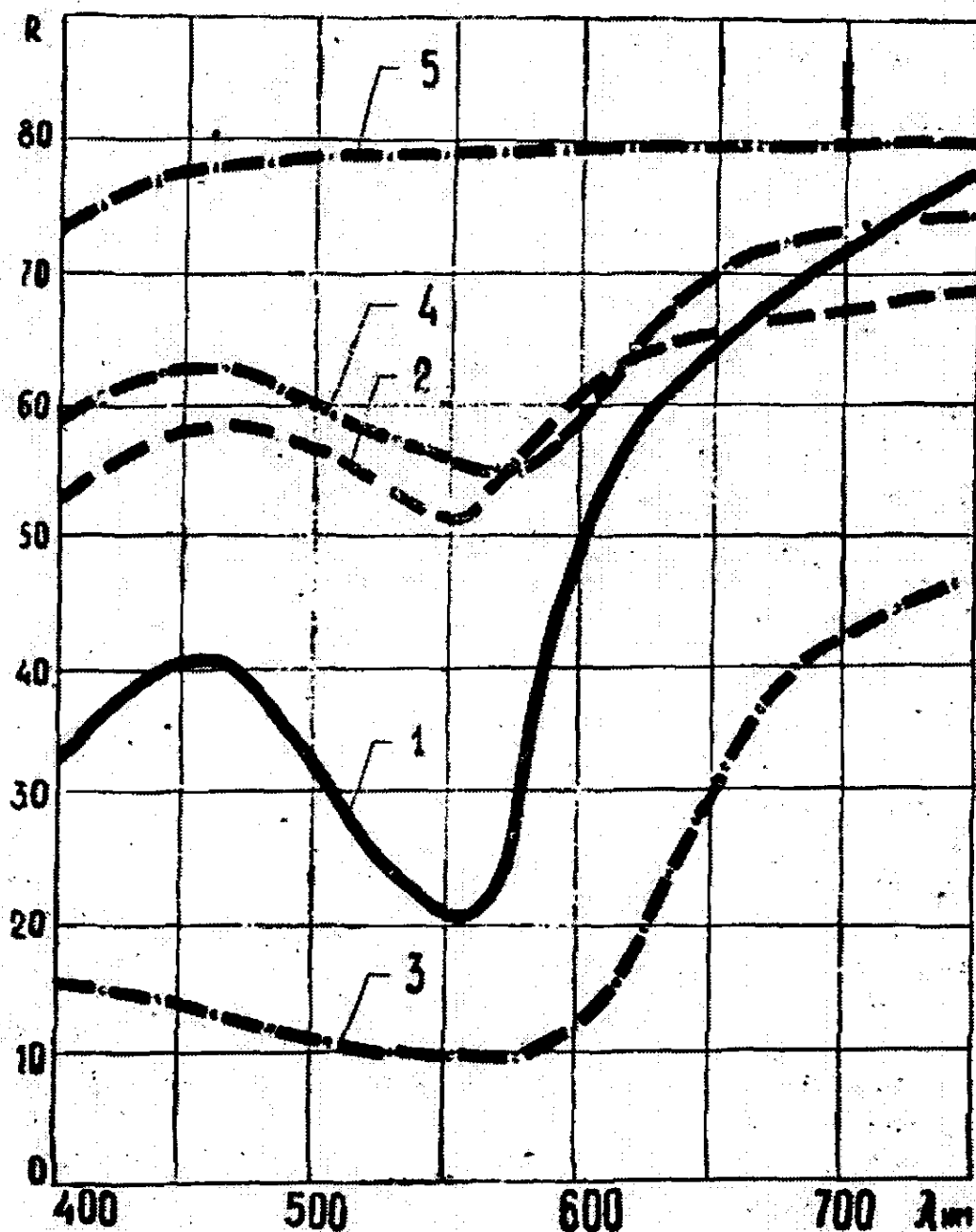


Рис. 1. Спектры диффузного отражения полиметилметакрилата, окрашенного рубиновым красителем ($C = 1 \cdot 10^{-2}$ г/г):

1—окрашенный монолитный полимер (стекло), 2—порошкообразный окрашенный полимер, 3—механическая смесь неокрашенного порошкообразного полимера и красителя, 4—механическая смесь неокрашенного порошкообразного полимера и красителя при концентрации $1 \cdot 10^{-3}$ г/г, 5—неокрашенный порошкообразный полимер.

рактеризующая диффузное отражение неокрашенного порошкообразного полимера.

Из полученных данных (рис. 1) следует, что имеет место сходство в спектральной характеристике диффузного отражения для монолитного и порошкообразного окрашенного полимеров (рис. 1, 2). Коротковолновый максимум на указанных кривых лежит вблизи 460 нм, минимум—около 550 нм. В диффужном отражении порошкообразного окрашенного полимера и механической смеси неокрашенного порошкообразного полимера с рубиновым красителем (концентрация 10^{-3} г/г) также наблюдается сходство в области 400—500 нм (кривая 2,4). Обращает на себя внимание кривая 3, где заметно сглаживание максимума и минимума в коротковолновой части спектра отражения порошкообразного окрашенного полимера (концентрация красителя 10^{-2} г/г) и резкое общее уменьшение коэффициента диффузного отражения.

Кривыми рис. 2 описываются особенности отражения полиметилметакрилата, окрашенного чистоголубым красителем. Здесь наблюдается общее сходство в спектральном ходе коэффициента диффузного отражения монолитного и порошкообразного — полимеров (кривые 1, 2); коротковолновый максимум на этих кривых лежит вблизи 450 нм. Спектральный ход коэффициента отражения для образца, представляющего механическую смесь неокрашенного порошкообразного полимера с красителем, имеет много общего для диффузного отражения окрашенного монолитного образца (кривые 3, 1). Следует отметить отсутствие заметного сглаживания максимума и минимума и резкого спада коэффициента диффузного отражения для порошкообразного образца (кривая 3), окрашенного механическим способом, как это имеет место для полиметилметакрилата в присутствии рубинового красителя (рис. 1, кривая 3). Что касается кривой 4 (рис. 2), то она так же, как и кривая 5 (рис. 1) описывает спектральный ход коэффициента диффузного отражения порошкообразного неокрашенного полимера.

На рисунках 3, 4 изображены экспериментальные кривые диффузного отражения, полученные при исследовании полиметилметакрилата, окрашенного сложным зеленым и темно-красным красителями. Внимательное рассмотрение этих кривых дает возможность отметить следующее:

1) коротковолновые максимумы коэффициентов диффузного отражения порошкообразных полимеров, окрашенных двумя способами сложным зеленым красителем, заметно сдвинуты

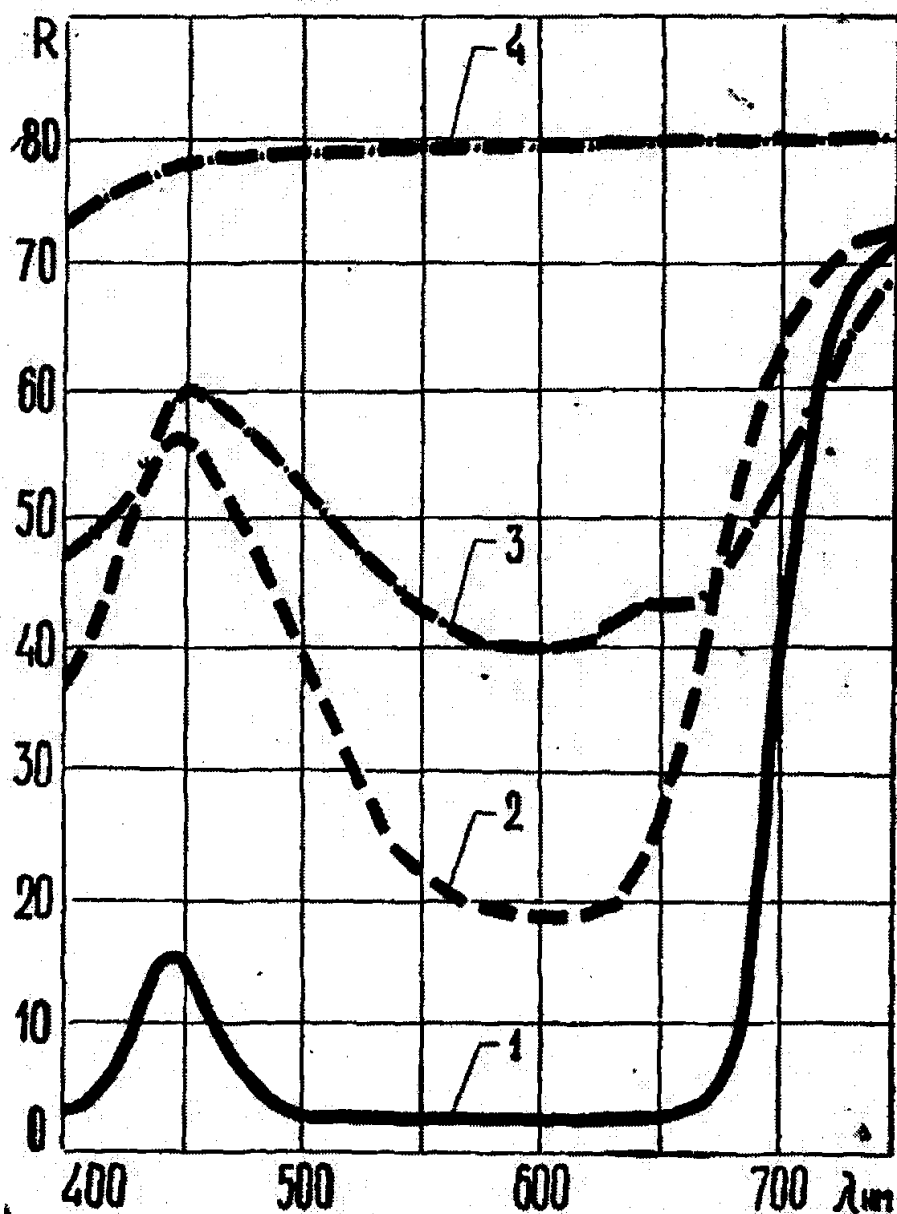


Рис. 2. Спектры диффузного отражения полиметилметакрилата, окрашенного чистоголубым красителем ($C=3 \cdot 10^{-4}$ г/г): 1—окрашенный монолитный полимер (стекло), 2—порошкообразный окрашенный полимер, 3—механическая смесь неокрашенного порошкообразного полимера и красителя, 4—неокрашенный порошкообразный полимер.

друг относительно друга (рис. 3, кривая 2, 3), а в случае монолитного и порошкообразного окрашенных образцов—совпадают (рис. 3, кривая 1; 2);

2) в области 400—500 нм наблюдается соответствие в

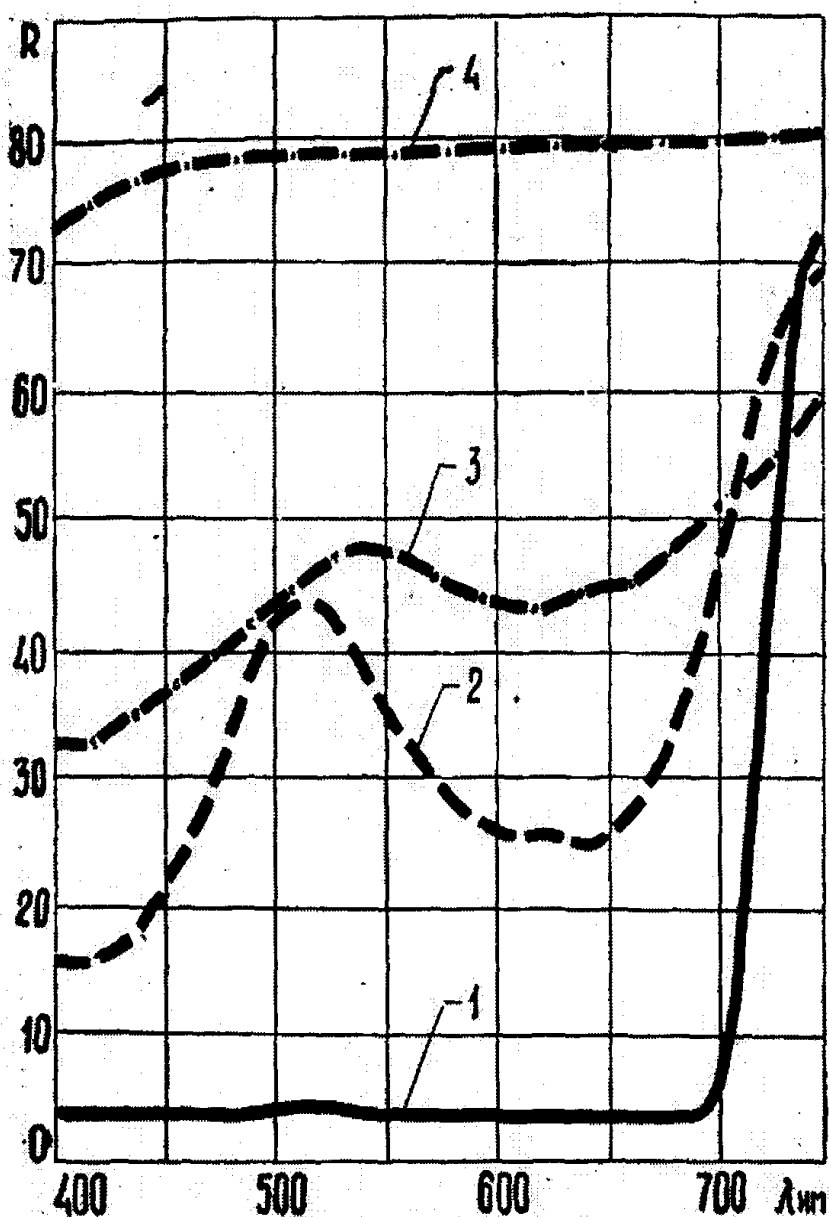


Рис. 3. Спектры диффузного отражения полиметилметакрилата, окрашенного сложным зеленым красителем ($C=6 \cdot 10^{-4}$ г/г): 1 — окрашенный монолитный полимер (стекло), 2 — порошкообразный окрашенный полимер, 3 — механическая смесь неокрашенного порошкообразного полимера и красителя, 4 — неокрашенный порошкообразный полимер.

спектральном ходе коэффициента диффузного отражения для порошкообразных полимеров, окрашенных двумя способами темно-красным красителем: первый способ — рис. 4, кривая 2 (концентрация красителя $5 \cdot 10^{-4}$ г/г); второй способ — рис. 4, кривая 4 (концентрация красителя $1 \cdot 10^{-3}$ г/г). Таким образом,

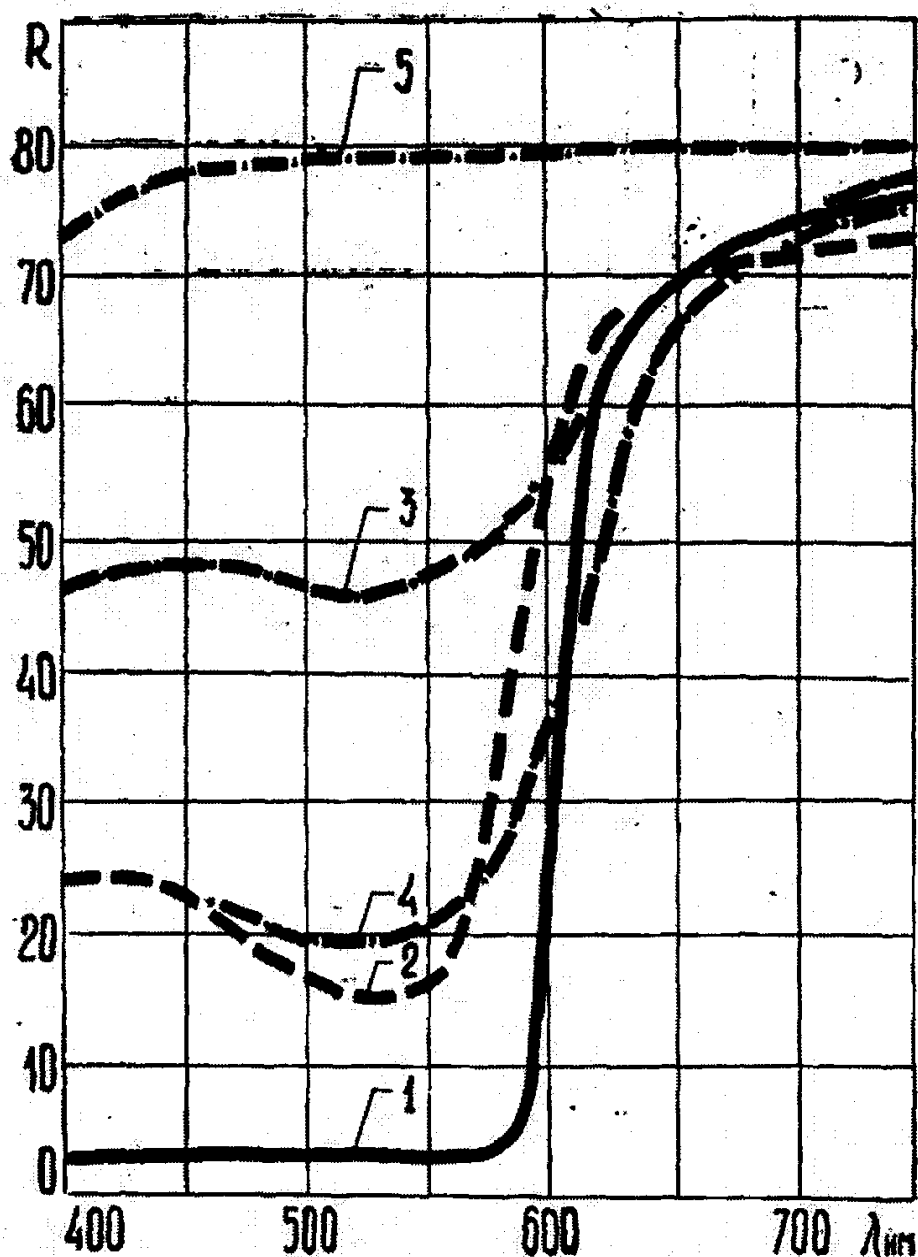


Рис. 4. Спектры диффузного отражения полиметилметакрилата, окрашенного темно-красным красителем ($C = 5 \cdot 10^{-4}$ г/г):

1 — окрашенный монолитный полимер (стекло), 2 — порошкообразный окрашенный полимер, 3 — механическая смесь неокрашенного порошкообразного полимера и красителя, 4 — механическая смесь неокрашенного порошкообразного полимера и красителя ($C = 1 \cdot 10^{-3}$ г/г); 5 — неокрашенный порошкообразный полимер.

путем увеличения концентрации красителя оказывается возможным получить образцы порошкообразного полимера, окрашенного механическим способом, характер

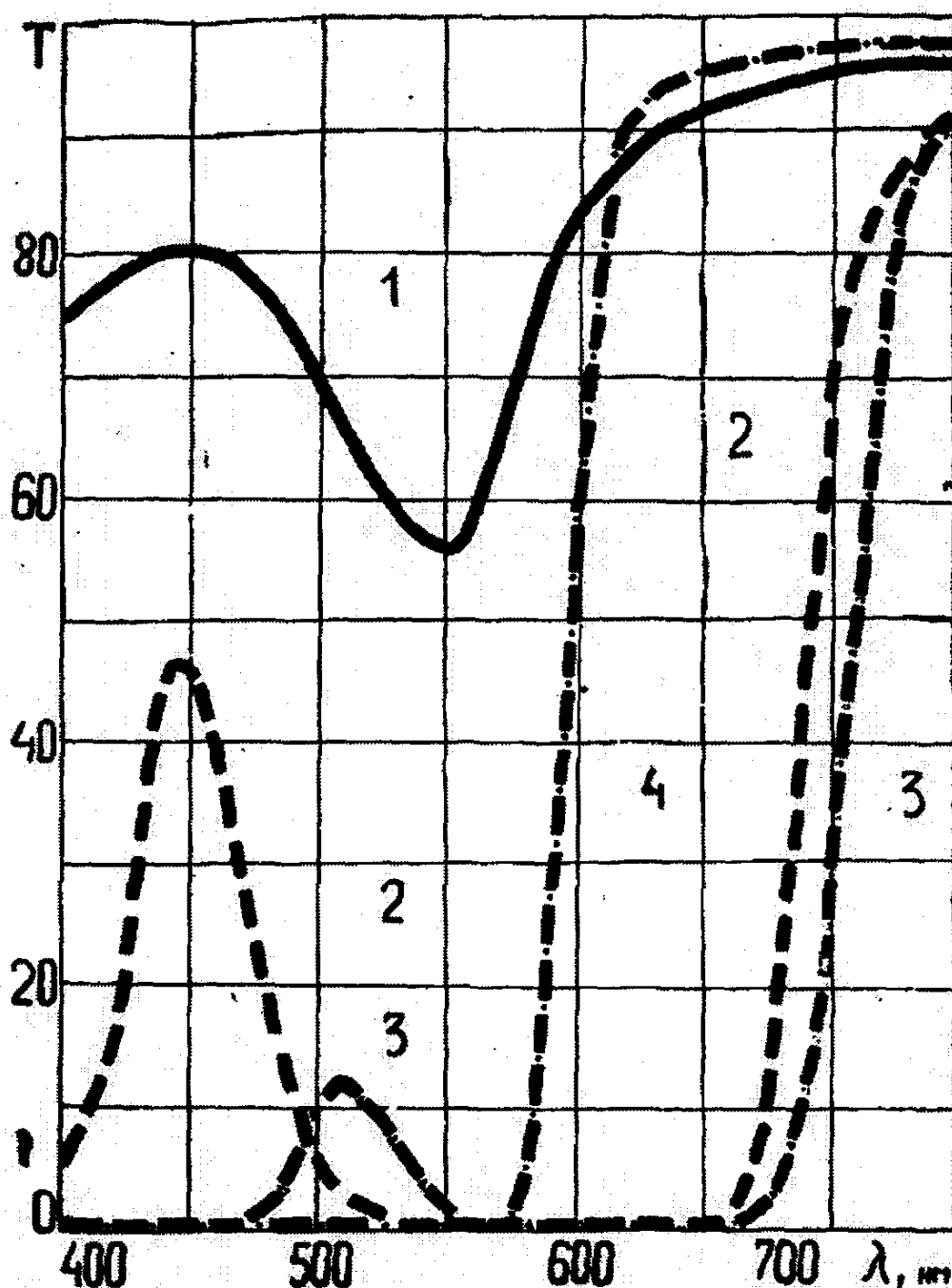


Рис. 5. Спектры пропускания различных образцов окрашенного полиметилметакрилата:

- 1 — заполимеризованный рубиновый краситель, $C=1 \cdot 10^{-3}$ г/г;
 2 — заполимеризованный чистоголубой краситель, $C=3 \cdot 10^{-4}$ г/г;
 3 — заполимеризованный сложный зеленый краситель, $C=6 \cdot 10^{-4}$ г/г;
 4 — заполимеризованный темно-красный краситель, $C=5 \cdot 10^{-4}$ г/г.

спектрального рассеяния которых приближается к спектральному рассеянию порошкообразного полимера, окрашенного в процессе полимеризации [4].

4. На рис. 5 приведены кривые пропускания (T), полученные для монолитных полимеров, окрашенных в процессе полимеризации, т. е. первым способом. Эти данные, наряду с вышеописанными результатами, позволяют сделать некоторые выводы о характере соответствия между спектрами пропускания (поглощения) и диффузного отражения для всех исследованных монолитных образцов окрашенного полиметилметакрилата (см. табл. 1). Например, в случае рубинового красителя заполимеризованного в полиметилметакрилате имеет место почти полное соответствие спектров пропускания и диффузного отражения (рис. 5, кривая 1; рис. 1, кривая 1). Аналогичная картина наблюдается для чистого голубого, сложного зеленого и темно-красного красителей, заполимеризованных в полиметилметакрилате. Измерение диффузного отражения дает таким образом «типичную» кривую окраски исследованных полимеров.

5. ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Сравнение исследованных образцов порошкообразного окрашенного полиметилметакрилата показывает, что в видимой области спектра несмотря на различную природу органических красителей все кривые диффузного отражения имеют много общих черт (рис. 1, 2, 3 и 4). В области 400 — 600 нм спектры диффузного отражения обнаруживают структуру (максимумы и минимумы), которые отсутствуют в случае неокрашенного порошкообразного полимера. В длинноволновой области видимого спектра (600—750 нм) наблюдается общее резкое повышение коэффициента диффузного отражения.

Общие черты спектров диффузного отражения порошкообразных образцов полиметилметакрилата окрашенных двумя способами (полимеризация и механическая смесь) можно объяснить тем, что преимущественная роль в процессе рассеяния света полимером принадлежит молекулам органических красителей.

Наряду с обнаружением общих свойств диффузного отражения порошкообразных окрашенных полимеров полученная информация дает возможность отметить ряд особенностей:

1) как и следовало ожидать, ход изменения коэффициента диффузного отражения с длиной волны различен для полимеров, окрашенных разными красителями;

2) по спектрам диффузного отражения можно судить о влиянии концентрации и характера взаимодействия молекул красителя с адсорбентом—частицами порошкообразного неокрашенного полимера; по-видимому, этим можно объяснить наблюдаемое отличие спектра диффузного отражения в случае рубинового (рис. 1, кривая 3, 4) и темно-красного (рис. 4, кривая 3, 4) красителей.

Установленным соответствием между кривыми диффузного отражения и пропускания (поглощения) монолитных образцов окрашенных полимеров (рис. 1, 2, 3, 4, 5) подтверждается общий теоретический вывод [2, 3] о существовании связи между рассеянием и поглощательной способностью среды.

Из полученных экспериментальных данных можно сделать вывод, что не все молекулы рубинового красителя, заполимеризованного в полиметилметакрилате, включаются в радикальные цепи и что около 10% молекул находятся в свободном состоянии (рис. 1, кривая 2, 3, 4). Следует заметить, что этот вывод согласуется с данными работы [4].

В процессе опытов нами замечено, что жирорастворимый темно-красный краситель плохо адсорбируется на частицах полимера. По-видимому, с этим обстоятельством и связана необходимость повышения его концентрации в случае механической смеси, для получения спектра диффузного отражения сходного с таким же спектром порошкообразного окрашенного полимера, полученного при меньшей концентрации красителя в процессе полимеризации (рис. 4, кривые 2, 4).

В данной работе изучалось диффузное отражение на монолитных образцах и на слоях, состоящих из частиц одного размера (0,5 мм). В дальнейшем предполагается изучить влияние степени дисперсности частиц на спектры диффузного отражения окрашенных полимеров.

Авторы выражают благодарность Г. Д. ШЕРЕМЕТЬЕВУ за постоянный интерес и руководство работой.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Жидков З. В., «ЖЭТФ», т. 27 (4), 458, 1954.
- [2] Гирин О. П., Степанов Б. И., «ЖЭТФ», т. 27 (4), 465, 1954.
- [3] Розенберг Г. В., «УФН», т. 69 (1), 57, 1959.
- [4] Сулягина Р. И., Федотов А. П., Шереметьев Г. Д., Спектры поглощения растворов сложных органических красителей (1), (В настоящем сборнике).
- [5] Кортюм Г., Браун В., Герцог Г., «УФН», т. 85 (2), 365, 1965.

Бр 180
147

АКАДЕМИЯ НАУК УССР
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ • ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
КОМИССИЯ ПО ОПТИКЕ И СПЕКТРОСКОПИИ
МИНИСТЕРСТВО ВОО УССР
• ЧЕРНОВИЦКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ФИЗИЧЕСКАЯ ОПТИКА, ПРИКЛАДНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Тезисы докладов
Республиканской конференции по молекулярной
спектроскопии

Часть III
(г.Черновцы, 12-17 октября 1972 г.)

Издательство "Наукова думка"
Киев - 1972

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
АМИНОАНТРАХИНОВЫХ И СПИРТОРАСТВОРИМЫХ
КРАСИТЕЛЕЙ С ПЕРЕКИСНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Р.Х.Калимуллин, Г.Х.Маркин, Р.И.Сутягина

Проведено изучение влияния перекиси бензоила, дициклогексил-пероксидикарбоната (а также динитрила азодизомасляной кислоты) на УФ-, видимые и ИК-спектры растворов аминантрахиновых и спирторастворимых красителей.

Показано, что происходит временное изменение интенсивности и положения максимумов в зависимости от количественного соотношения между молекулами перекиси и красителей.

Полученные экспериментальные результаты обсуждаются с точки зрения специфического взаимодействия перекисных соединений и исследованных красителей.

Выяснено, что на специфическое взаимодействие оказывает влияние количественное соотношение молекул красителя и перекисного соединения.

Б 72-13
Б 16

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
УРАЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР

III

УРАЛЬСКАЯ
КОНФЕРЕНЦИЯ
ПО СПЕКТРОСКОПИИ

Выпуск

2

Молекулярная спектроскопия

СВЕРДЛОВСК, 1971

ВЛИЯНИЕ ПЕРЕКИСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА СПЕКТРЫ РАСТВОРОВ СПИРТОРАСТВОРИМЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

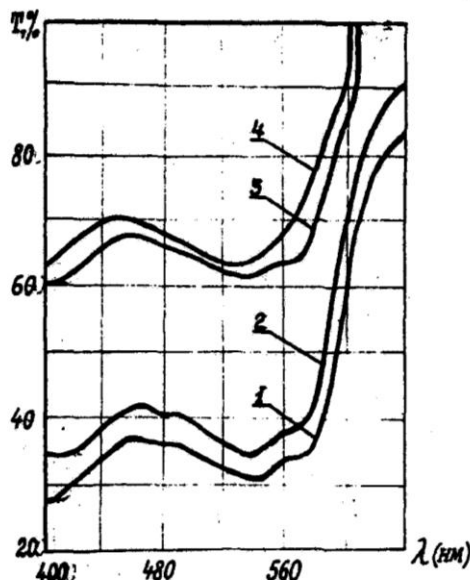
Р.И.Сутягина, Г.Х.Маркин, Р.Х.Калимуллин, Г.Д.Шереметьев

При исследовании полимеризации метилметакрилата (М М А) в присутствии красителей и перекисных соединений (инициаторов) были замечены изменения в спектрах поглощения красителей /1/.

Нами /2/ было установлено влияние перекиси бензоила на электронные спектры растворов спирторастворимых красителей, которое состоит в гипсохромном смещении максимума поглощения красителя и уменьшении интенсивности поглощения.

В данной работе проведено исследование влияния ДЦПК на спектры растворов этих же красителей.

Методика работ. Исследовались красители спирторастворимые: ярко-красный С $C_{44}H_{42}O_{11}N_6SCr \cdot 3H_2O$, рубиновый $C_{52}H_{45}O_9N_6ClCr$, бордо К $C_{24}H_{14}N_6O_{10}Cr \cdot Na$. Растворы красителей в дибутилфталате (ДФ), бензоле и метилметакрилате (ММА) готовились с концентрациями от 10^{-5} до 10^{-3} М. В пикнометры с растворами красителей добавлялись ДЦПК в количестве 10^{-3} моль/л.



Зависимость светопропускания от длины волны для растворов красителя бордо К в метилметакрилате (кривые 3 и 4) и дибутилфталате (кривые 1 и 2). Кривые 1, 3 — раствор после приготовления, кривые 2, 4 — раствор после выдержки в течение суток с ДЦПК. Концентрация красителя 10^{-4} М в ММА (толщина слоя 10 мм); $5 \cdot 10^{-4}$ М в ДФ (толщина слоя 1 мм).

Результаты измерений и их обсуждение. На рисунке приведены спектрограммы красителя бордо К в растворах ММА и ДФ, снятые сразу после получения раствора (кривые 1, 3) и через 21 час после выдержки его в темновом шкафу (кривые 2 и 4). На рисунке отчетливо видны максимумы поглощения $\lambda_1 = 536$ нм (кривая 1) и $\lambda_2 = 530$ нм (кривая 2), $\lambda_3 = 530$ нм (кривая 3) и $\lambda_4 = 522$ нм (кривая 4).

После выдержки раствора красителя с ДЦПК максимум поглощения смещается в сторону коротких волн, происходит также изменение интенсивности пропускания раствора. Подобные изменения имеют место и для других красителей в ММА, а также в бензоле и ДФ через различное время от начала опыта.

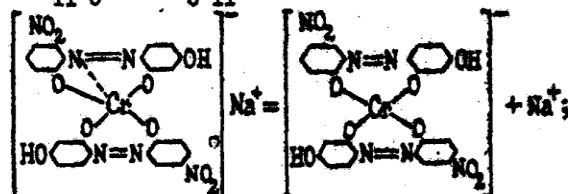
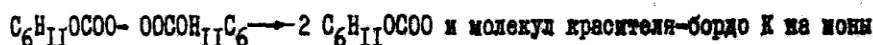
В таблице показано смещение максимума поглощения исследуемых растворов азокрасителей с ДЦПК в бензоле, ДФ и ММА при выдержке в течение суток, для сравнения представлены максимумы поглощения растворов красителей без ДЦПК. В этой же таблице показано изменение интенсивности пропускания растворов красителей с ДЦПК в этих же растворителях за сутки.

Смещение максимумов поглощения красителей и изменение интенсивности спектров пропускания

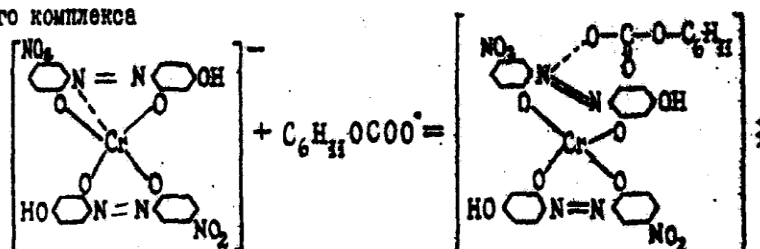
Растворитель	Красители	Максимум поглощения cm^{-1}		Смещение максимума поглощения γ cm^{-1}	Изменение энергии при поглощении ΔE $\frac{Kcal}{mole}$	δ_{max} cm^{-1}	Изменение ϵ
		без ДЦПК	с ДЦПК				
ММА	Ярко-красный С	17789	17789	0	0	11099	1,16
	Бордо К	18863	19152	289	0,826	2164	1,54
	Рубиновый	17948	18046	98	0,280	8330	1,50
ДФ	Ярко-красный С	17663	17757	94	0,270	37190	1,02
	Бордо К	18652	18863	211	0,600	2901	1,16
	Рубиновый	17916	18013	97	0,280	30600	1,15
Бензол	Ярко-красный С	17726	17788	62	0,800	12114	1,05
	Рубиновый	17539	18013	474	1,300	2167	1,39

В растворах красителей без ДЦПК в бензоле, ДФФ и ММА каких-либо изменений в спектрах пропускания после выдержки раствора в темновом шкафу не наблюдается. Из приведенных данных (таблица, рисунок) видно, что изменение спектров пропускания исследованных растворов красителей обусловлено только присутствием ДЦПК.

Под действием растворителя происходит разложение дициклогексилперкарбоната (ДЦПК) на радикалы /3/.



Между ионами красителя бордо К и радикалами ДЦПК возможно образование следующего комплекса



При взаимодействии электронных облаков комплекса происходит изменение в молекуле красителя, которые приводят к тому, что в результате пространственных помех происходит поворот по связи с низким порядком-по простой связи C-N. Это приводит к смещению полосы поглощения в сторону коротких волн, а выход из копланарности приводит к снижению интенсивности поглощения, связанного со степенью перекрывания π электронных орбит (π электронные орбиты ароматического ядра и азосвязей) /4/.

Наблюдающиеся в нашем исследовании гипсохромные сдвиги полос поглощения в молекулах красителей в присутствии ДЦПК свидетельствуют об увеличении энергии в возбужденном состоянии по сравнению с основным на $\Delta E = 0,3-1,3$ ккал/моль, что связано с появлением пространственных препятствий.

Выводы. 1. Показано, что в присутствии ДЦПК в спектрах растворов спирторастворимых красителей происходит гипсохромный сдвиг полос поглощения и уменьшение коэффициента поглощения.

2. Изменения в электронных спектрах спирторастворимых красителей в присутствии ДЦПК обусловлены универсальным характером взаимодействия молекулы красителя с перекисным соединением.

Л и т е р а т у р а

1. Р.И.Сутягина, А.П.Федотов, Г.Д.Шереметьев. Тезисы докладов Уральской научно-технической конференции по полимерам, Свердловск, Уральский университет, стр.36, 1966.
2. Р.И.Сутягина, Г.Х.Маркин, Г.Д.Шереметьев. Тезисы докладов 17-го всесоюзного съезда по спектроскопии. Минск, 1971.
3. В.А.Ландышева, В.Е.Ложкин, Г.И.Антипова, Т.В.Жигалова, А.А.Карпишина. Высокомолекулярные соединения. Б, 12, 238, 1970.
4. А.И.Кирипанов. "Введение в электронную теорию органических соединений". Из-во "Наукова Думка", Киев, гл.4, стр.165, 1965.

11-37

91

XVII ВСЕСОЮЗНЫЙ СЪЕЗД ПО СПЕКТРОСКОПИИ

[3]

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Тезисы докладов

МИНСК 1971

Г.Х.МАРКИН, С.Н.СИРОТАН, Р.Х.КАЖМУЛЛИ,

Г.Д.ШЕРМЕТЬЕВ

**Влияние полярности растворителя на электронные
спектры поглощения аминотрихиноновых красителей
I МБ**

**Исследованы спектры поглощения в области 400-700 нм.
аминотрихиноновых соединений в органических растворителях.**

**Обнаружено влияние дипольного момента молекул раство-
рителя на положение максимума и величину коэффициента поглощения
аминотрихиноновых красителей.**

**Показано, что максимум поглощения в спектрах соединений,
в которых атом водорода амино-группы замещен на углеводород-
ный радикал, испытывает гипсохромное смещение; в случае
незамещенных - батохромное смещение.**

**Смещение максимума поглощения объясняется различной
величиной энергии сольватации в основном и возбужденном
состоянии молекул соединения, а также влиянием дипольного
момента растворителя на характер внутримолекулярного взаимо-
действия в группировке $C = O \dots N - N$.**

Ж
У
Р
Н
А
Л

1985

ПРИКЛАДНОЙ (СПЕКТРОСКОПИИ)

ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК

1

ЯНВАРЬ

ТОМ
XLII

ИЗУЧЕНИЕ ЦИКЛИЗАЦИИ МОНОЭФИРОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ МЕТОДОМ ИК СПЕКТРОСКОПИИ

Моноэфиры карбоновых кислот (МЭ) образуются при взаимодействии ангидридов со спиртами [1—4]. Поскольку эти реакции встречаются в процессах полимеризации [5], их изучение представляет определенный интерес. Реакции циклизации МЭ, приводящие к образованию ангидридов, исследованы недостаточно, однако по аналогии с более известным переходом малеиновый ангидрид (МА) — малеиновая кислота полагают, что они являются обратимыми и равновесными [6].

В настоящей работе методом ИК спектроскопии проведено изучение термопревращения ряда МЭ. Перечень изучаемых соединений приведен в таблице. МА после перегонки имел $T_{пл} = 53,8^\circ\text{C}$, $d_4^{20} = 0,935$. МЭ синтезировали согласно методикам, описанным в работе [3]. Их физико-химические параметры были следующими: монометилмалеинат— $d_4^{20} = 1,1939$, $n_D^{20} = 1,4472$, монопропилмалеинат— $d_4^{20} = 1,0566$, $n_D^{20} = 1,4365$, моногептилмалеинат— $d_4^{20} = 1,0392$, $n_D^{20} = 1,4280$, монометилсукцинат— $T_{пл} = 67^\circ\text{C}$, монометилфталат— $T_{пл} = 83^\circ\text{C}$. ИК спектры МЭ получали без растворителя в обогреваемой кювете с окнами из бромистого калия, которые для исключения взаимодействия образца с материалом окон защищались тонкой фторопластовой пленкой [7]. МА перед измерением растворяли в кипящем при высокой температуре нормальном спирте в молярном отношении 1:1. Спектры записывали непрерывно, одновременно с подъемом температуры. Оптимальная скорость повышения температуры, обеспечивающая высокое разрешение спектров, была определена экспериментально и составляла 160°C в час.

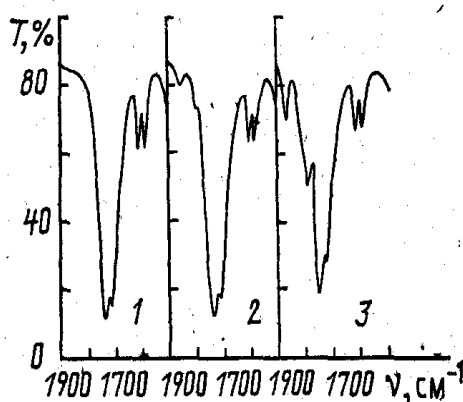


Рис. 1. ИК спектры монометилфталата. $T = 90$ (1), 120 (2) и 170°C (3)

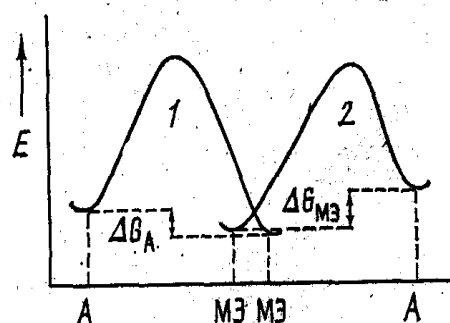
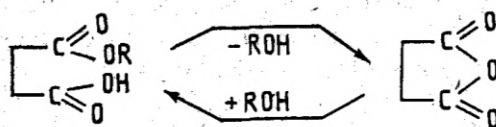


Рис. 2. Диаграммы изменения энергии при термопревращении: 1 — малеиновый ангидрид (А), 2 — моноэфир малеиновой кислоты (МЭ)

Значения свободной энтальпии ΔG переходов



Соединение	Структурная формула	R	Добавка (нормаль- ный спирт)	Температура начала пере- хода, К	T_1 , К	T_2 , К	T_3 , К	ΔG , кДж/ моль	$\Delta(\Delta G)$, кДж/ моль
Моноэфир малеино- вой кисло- ты		CH_3	—	403	418	428	438	4,6	0,4
		C_6H_7	—		428	438	448	5,6	0,5
		C_7H_{15}	—		428	438	448	6,9	0,8
Моноэфир янтарной кислоты		CH_3	—	438	443	453	463	7,5	0,8
Моноэфир фталевой кислоты		CH_3	—	388	423	433	443	4,2	0,5
Малеиновый ангидрид		—	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$	328	333	353	378	2,6	0,3
			$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$		333	353	378	2,7	0,2

Рост температуры в камере сопровождается возникновением в спектре МЭ двух полос $\text{C}=\text{O}$ -групп ангидрида при 1790 и 1860 см^{-1} (см. рис. 1). С другой стороны, нагревание ангидрида обуславливает появление полосы при $\nu=1740 \text{ см}^{-1}$, принадлежащей $\text{C}=\text{O}$ -группам МЭ. Наблюдаемые изменения спектров позволяют вычислить разности энергий устойчивого состояния компонентов данного перехода (свободная энтальпия реакции ΔG). Используемая для расчета формула получена на основании известной зависимости константы равновесия от температуры и постулата о пропорциональности оптических плотностей полос, принадлежащих определенной химической группе, содержащейся в структуре различных компонентов преобразования, их молярным долям [8]. Вычисление свободной энтальпии проводилось при трех температурах с помощью выражения

$$\Delta G = \left[\frac{RT_1T_2T_3}{T_1T_2 + T_3(T_2 - T_1)} \right] \left[\ln \left(\frac{D_1}{D_2} \right)_{T_1} + \ln \left(\frac{D_1}{D_2} \right)_{T_2} - \ln \left(\frac{D_1}{D_2} \right)_{T_3} \right].$$

Здесь R — универсальная газовая постоянная; D_1 и D_2 — оптические плотности аналитических полос поглощения $\text{C}=\text{O}$ -групп МЭ ($\nu=1740 \text{ см}^{-1}$) и ангидрида ($\nu=1790 \text{ см}^{-1}$).

Результаты показывают, что величина ΔG реакции МА — моноэфир малеиновой кислоты вдвое ниже свободной энтальпии обратной реакции. Эти расчеты, а также то, что до температуры 130 °С моноэфир малеиновой кислоты остается устойчивым, в то время как превращение МА начинается уже при 55 °С, позволяет представить энергетические диаграммы данных переходов (рис. 2).

Таким образом, проходящее в области температур 55–130 °C преобразование МА — моноэфир малеиновой кислоты является необратимым. Циклизация моноэфиров малеиновой кислоты начинается при температуре выше 130 °C, причем с ростом радикала R в молекуле эфира свободная энтальпия реакции увеличивается. Данные таблицы указывают также на то, что значение ΔG зависит от строения изучаемого МЭ. Результаты работы свидетельствуют о перспективности применения ИК спектроскопии для расчета термодинамических характеристик процесса циклизации эфиров карбоновых кислот.

Summary

Using the infrared spectroscopy method, free enthalpies of the ΔG cyclization reaction for maleic, succinic and phthalic acids monoesters have been calculated. The thermal conversion of maleic anhydride into maleic acid monoester up to 130 °C is shown to proceed as an irreversible process. The value of ΔG for this transition constitutes 2.6 kJ/mole while the reversible conversion requires twice that energy. The energetic diagrams of the transitions considered are presented.

Литература

1. Несмеянов А. Н., Несмеянов Н. А. Начала органической химии. — М.: Химия, 1969, т. 1. — 340 с.
2. Молдавский Б. Л., Кернос Ю. Д. Маленовый ангидрид и малеиновая кислота. — Л.: Химия, 1976. — 84 с.
3. Торопцева А. М., Белгородская К. В., Бондаренко В. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. — Л.: Химия, 1976. — 189 с.
4. Pollas L., Sagarra R. — *Afunided*, 1973, v. 30, N 303, p. 13–21.
5. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. — М.: Энергия, 1973. — 415 с.
6. Потапов В. М. Стереохимия. — М.: Химия, 1976. — 695 с.
7. Носков А. М., Гоголев В. Н. — ЖПС, 1974, т. 20, № 1, с. 88–91.
8. Дашевский В. Г. Конформации органических молекул. — М.: Химия, 1974. — 432 с.

Поступило в редакцию 26.09.83.

ПЛАСТИЧЕСКИЕ МАССЫ

ОРГАН МИНИСТЕРСТВА
ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ СССР

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ



7 • 1983

ЖУРНАЛ
ИЗДАЕТСЯ
С 1959 ГОДА

СОДЕРЖАНИЕ

- Внедрение дизайн-программы в подотрасли переработки пластмасс — *Н. Л. Горшун* 3
Организация экономической учебы на Томском химическом заводе — *Л. И. Сараева* 5

Синтез и технология полимеров

- Синтез и свойства сшитых сополимеров α , β , β -трифторстирола и метакриловой кислоты — *Ю. Г. Фрейдлин, Г. З. Нефедова, Э. А. Уварова, Б. Е. Коновалова* 7
Синтез олигоамидо-бис-(цианамидов) — *В. В. Коршак, Г. И. Шукуров, В. А. Панкратов* 9
Синтез УПС под действием озонидов стирола и каучука — *Ю. М. Шаульский, Г. В. Леплянин, В. Н. Одинок, Г. А. Толстиков, А. А. Сыров* 9
Полициклотримеризация олигоимидо-бис-(цианамидов) и свойства полученных полимеламинов — *Г. И. Шукуров, В. А. Панкратов, Д. Ф. Кутепов, В. В. Коршак* 11

Свойства

- Благостойкость эпоксидных олигомеров, отвержденных ангидридами карбоновых кислот — *Р. Х. Калимуллин, А. М. Носков, В. П. Кандалов* 12
Термоокислительная деструкция и стабилизация АПП — *Г. С. Шифрис, А. В. Братчиков* 14
Электрические свойства термостойкой композиции — *А. М. Котухова, П. П. Чегодаев, А. П. Суслов, С. А. Долматов* 15
Специфика хрупкого разрушения полимеров — *М. Н. Бокшицкий* 17
Эластичные пенополиуретаны, модифицированные латексами — *И. В. Шапов, В. М. Непышевский, Л. М. Кошчева, Ф. К. Самигуллин, А. С. Васильев* 21
Сопротивление стеклопластиков воздействию жидких нефтяных сред — *С. М. Перлин, М. Н. Каширина, Л. В. Тимонова* 22
Кинетика разрушения армированных пластиков в жидких средах — *В. Г. Макаров, А. А. Антонов, С. М. Перлин* 24
Влияние модифицирующих систем на основе гексаметилентетрамина и резорцина на свойства наполненного ПЭ — *В. Я. Полуянович, В. Я. Маркина, М. М. Ревяко* 26

- Электрические и прочностные свойства высоконаполненных композиций на основе гексаборида лантана — *В. И. Мышко, Е. С. Коновалова, Ю. Б. Падерно, Т. Д. Каленик* 27
Термоокислительная деструкция липких клеев-расплавов — *С. А. Потиевская, А. Н. Кондратьев* 29

Переработка

- Повышение точности деталей из волоконистых пресс-материалов с применением ультразвука при формовании — *Е. Б. Раскин, В. А. Брагинский, Э. А. Тагиев* 31
Получение по новой технологии слоистых целлюлозных композиционных материалов декоративно-конструкционного назначения — *Э. Л. Аким, Л. А. Павлова, Т. А. Ошевнева, Г. Б. Шалун* 32
Влияние рецептурных и технологических факторов на свойства изделий из композиций на основе вторичного ПА-6 — *О. Б. Ушакова, Н. Л. Шембель, Л. Р. Воробьев* 36

Анализ

- Определение азота в N-винилпирролидоне и его сополимерах — *А. Н. Зигель, В. М. Рябикова, В. Я. Богомолов, С. И. Свердлова* 37
Определение константы кислотности новолачных фенолоформальдегидных смол — *Ю. И. Кольцов, Ю. В. Моисеев, Н. В. Бершова, Н. Д. Тимерова* 38
Потенциометрический анализ фосфорной и адипиновой кислот в каталитической системе синтеза ПА-12 — *И. Д. Певзнер, И. А. Жегулова, Е. С. Арцис* 40
Дериватографический анализ смеси фенола с формалином — *А. В. Коробейникова, Л. В. Тимофеева, Т. С. Костиан* 41
Анализ термореактивных полиимидов на основе бис-маленимидов и ароматических диаминов методом ИК-спектроскопии — *Л. В. Юдина, В. С. Левшинов, С. А. Долматов* 43

Влагостойкость эпоксидных олигомеров, отвержденных ангидридами карбоновых кислот

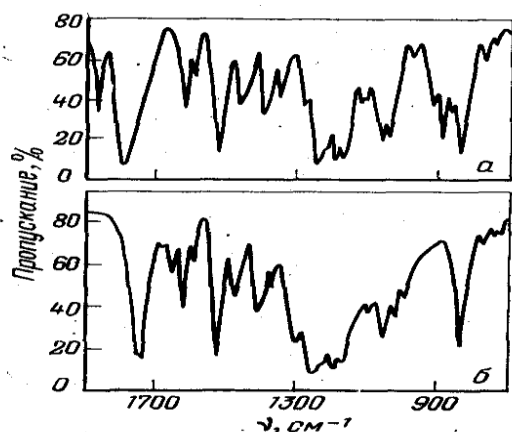
Р. Х. КАЛИМУЛЛИН, А. М. НОСКОВ, В. П. КАНДАЛОВ

■

Эпоксидные компаунды, отвержденные ангидридами кислот, используются для изготовления деталей электрической аппаратуры, работающей, как правило, в условиях повышенной влажности. Влияние влаги ухудшает физические свойства эпоксидных полимеров [1—4]. Поэтому изучение природы влагопоглощения данных полимеров представляет определенный интерес.

Изучали влагостойкость эпоксидного олигомера марки ЭД-20, отвержденного малеиновым ангидридом. Характеристика олигомера ЭД-20 приведена в работе [5]. Малеиновый ангидрид очищали перегонкой по известной методике [6]. Эпоксидный олигомер и малеиновый ангидрид смешивали до полного совмещения (3—5 мин) в керамическом стакане при 60 °С. В качестве объектов исследования служили пленки толщиной 50 мкм, приготовленные в обогреваемой пресс-форме [7] при 140 °С в течение 6 ч. Толщину пленок измеряли ИК-спектрофотометром [7]. Пленки кипятили 2 ч в дистиллированной воде в конической колбе с обратным холодильником. Значение рН экстрактов определяли на приборе рН-340. Спектры в видимой области получали на спектрофотометре СФ-10. ИК-спектры записывали в обогреваемой камере — приставке к спектрофотометру VR=20 [8].

Предварительное изучение показало, что водный экстракт эпоксидных пленок с перманганатом калия и бромной водой дает положительную реакцию на содержание непредельных соединений. Потенциометрическое титрование свидетельствует о наличии в растворе слабой двухосновной кислоты. Эти факты позволяют предположить наличие малеиновой кислоты в экстракте. Увеличение кислотности экстрактов эпок-



ИК-спектры эпоксидного олигомера марки ЭД-20, содержащего 35 % малеинового ангидрида (а), после 6 ч отверждения при 140 °С (б).

сидного олигомера в зависимости от увеличения содержания малеинового ангидрида подтверждается методом спектроскопии в видимой области спектра. Поскольку в электронном спектре малеиновой кислоты отсутствует максимум кривой поглощения, в экстракт вводили индикатор — 2 %-ный раствор метилоранжа, имеющего полосу поглощения при $\lambda = 465$ нм. Индикатор, как известно [9], изменяет окраску при увеличении кислотности среды. При возрастании содержания малеинового ангидрида в эпоксидном олигомере происходит bathochromное смещение данной полосы. Максимум кривой поглощения эпоксидного олигомера, содержащего 52 % малеинового ангидрида, смещается в длинноволновую область на 15 нм, при содержании малеинового ангидрида 65 % — на 40 нм. Значения pH водных экстрактов эпоксидных пленок, имеющих различное исходное содержание малеинового ангидрида указывает на увеличение концентрации малеиновой кислоты с ростом содержания малеинового ангидрида в компаунде:

Содержание малеинового ангидрида, %	pH
20	5,75
29	4,50
35	4,35
52	3,80
65	3,10

ИК-спектры эпоксидных олигомеров, имеющих различное исходное содержание ангидрида, подтверждают предположение о том, что рассчитываемое по общепринятой формуле [4] содержание ангидрида завышено, в результате чего после окончания полимеризации в продукте остается значительное количество отвердителя, не вступившего в реакцию. Так, для изучаемого эпоксидного олигомера расчетное количество ангидрида составляет 52 %. В ИК-спектре данного полимера полосы ангидридного поглощения 890, 1790 и 1860 см^{-1} не исчезают после полной конверсии полосы поглощения эпоксидной группы в области 917 см^{-1} . При оптимальном содержании ангидрида (35 %) в ИК-спектре отвержденного олигомера полосы ангидридного и эпоксидного поглощения исчезают одновременно (рисунок). При дальнейшем уменьшении содержания малеинового ангидрида в спектре отвержденного эпоксидного олигомера отсутствует полоса ангидридного поглощения, но полоса эпоксидной группы полностью не исчезает, указывая на незавершенность полимеризации.

Присутствующий в эпоксидной пленке свободный ангидрид под действием влаги переходит в соответст-

вующую кислоту. Это нарушает однородность пленок и снижает их физические характеристики. Проекционные фотографии пленок из эпоксидного олигомера, имеющего различное исходное содержание малеинового ангидрида, показывают, что увеличение размера образующихся пор пропорционально количеству ангидрида в исходной системе. Образование крупных пор указывает на склонность малеинового ангидрида к коагуляции. При использовании способа фотографической проекции эпоксидных пленок после кипячения в дистиллированной воде можно получить сравнительную характеристику их влагостойкости (γ) посредством измерения максимального размера образующихся пор. Однако для количественной оценки γ данных полимеров более удобен ИК-спектроскопический способ, основанный на измерении конверсии одной из полос С-О-групп ангидрида. Наиболее известный способ оценки γ эпоксидных пленок основан на измерении разности масс исходного и прокипяченного в воде образцов (ГОСТ 4650—65). Данный способ дает большую погрешность в измерениях, поскольку наряду с поглощением влаги образующаяся кислота частично

Влагостойкость эпоксидных пленок *

Содержание малеинового ангидрида, %	Метод взвешивания			ИК-спектроскопический метод		
	масса сухого образца $\times 10^3$, г	масса обводненного образца $\times 10^3$, г	γ	D_0	D	γ
39	61,9	60,9	0,98	0,25	0,19	0,76
52	65,2	61,3	0,94	0,54	0,35	0,65
65	61,7	55,8	0,90	0,58	0,20	0,34
70	—	—	—	0,64	0,21	0,32

* Данные, представленные в таблице, — среднеарифметические значения измерений 8 пленок из каждого состава.

удаляется из полимера, что приводит к потере его массы. Используя ИК-спектроскопический способ, γ определяли по следующему уравнению: $\gamma = 1 - \beta$, где β — показатель влагопоглощения; $\beta = (D - D_0)/D_0$, где D_0 и D — оптическая плотность максимума аналитической полосы в спектрах исходной пленки и пленки, подверженной обработке в течение 30 мин в кипящей дистиллированной воде, соответственно. В качестве аналитической выбрана полоса валентных колебаний С=О-группы ангидрида в области 1860 см^{-1} . Для измерения использовали эпоксидные пленки постоянной толщины (20 мкм). Кроме того, мы определяли γ пленок из эпоксидного олигомера (толщина — 50 мкм) весовым способом. Наблюдается существенная разница значений γ при большом содержании малеинового ангидрида в олигомере, определенных весовым и ИК-спектроскопическим методом (таблица).

Таким образом, для определения γ эпоксидных олигомеров, отвержденных малеиновым ангидридом, рекомендуется использовать ИК-спектроскопический способ.

Литература

1. Маслов В. В. Влагостойкость электроизоляционных материалов. М., «Энергия», 1973, с. 114.
2. Филатов И. С. В кн.: Диэлектрические свойства полимерных материалов в различных климатических условиях. Новосибирск, «Наука», 1979, с. 12.
3. Баев В. А., Маслов В. В. Вестник электронной промышленности, 1959, № 9, с. 72.

4. Черняк К. И. Эпоксидные компаунды и их применение. Л., «Судостроение», 1967.
5. Носков А. М., Новиков Н. И. Пласт. массы, 1981, № 7, с. 58.
6. Торопцева А. М., Белгородская К. В., Бондаренко В. М. В кн.: Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л., «Химия», 1972, с. 39.
7. Носков А. М. ЖПС, 1975, т. 23, № 6, с. 1067.
8. Носков А. М., Гоголев В. Н. ЖПС, 1974, т. 20, № 1, с. 88.
9. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М., «Химия», 1967, с. 164.

Калимуллин Р. Х.

М. клЗ 601 № 21/35

СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОДОСТОЙКОСТИ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Исследование относится к области инфракрасной спектроскопии и может быть использовано для определения водостойкости эпоксидных полимеров, полученных отверждением эпоксидных олигомеров ангидридами дикарбоновых кислот.

Эпоксидные полимеры, применяемые в электрической промышленности, разрушаются под воздействием влаги. Показателем, характеризующим степень прочности полимеров может служить водостойкость, являющаяся обратной величиной водопоглощения.

Известен способ определения водопоглощения путем измерения диэлектрической проницаемости исходного и увлажненного образца и определения по изменению диэлектрической проницаемости зависящей от структуры, величины водопоглощения. (Маслов В.В. Влагостойкость электроизоляционных материалов.- М.: Энергия, 1973 - 237 с.)

Недостатком способа является низкая точность измерения водопоглощения эпоксидных полимеров, обусловленная низкой чувствительностью измерения диэлектрической проницаемости увлажненного образца, поскольку при воздействии воды структура полимера не меняется.

Известен способ определения водопоглощения, принятый в качестве прототипа, включающий высушивание образца при 50 градусах С в течение 24 часов, взвешивание, последующую его выдержку в кипящей дистиллированной воде до температуры 21-23 гр. С, взвешивание образца и вычисление водопоглощения по формуле:

$$X = [(m - m_0) : m_0] \times 100\%$$

m – масса образца после выдержки в воде, кг

m_0 – масса высушенного образца, кг (ГОСТ 4650-65)

Недостатком прототипа является низкая точность измерения водопоглощения, а следовательно и водостойкости эпоксидных полимеров, обусловленная тем, что под воздействием воды не вступивший в реакцию полимеризации ангидрид легко превращается в соответствующую кислоту, которая выходит из образца, что приводит не к увеличению, а наоборот уменьшению массы образца.

Целью настоящего исследования является устранение отмеченного недостатка, т.е. повышение чувствительности и точности измерения водостойкости эпоксидных полимеров.

Поставленная цель достигается тем, что производит запись инфракрасных спектров исследуемого и прокипяченного образца в области ангидридного поглощения и вычисляют водостойкость по формуле:

$$\gamma = [D : D_0] \times 100\%$$

D – оптическая плотность максимума полосы ангидридного поглощения прокипяченного образца.

D_0 – оптическая плотность максимума полосы ангидридного поглощения исходного образца.

Благодаря использования инфракрасных спектров при определении водостойкости становится возможным учитывать количество ангидридов, не вступивших в реакцию полимеризации, которое и влияет на величину водостойкости. Предполагаемый способ включает запись инфракрасных спектров исследуемого образца в области ангидридного поглощения

(1700-1900 см^{-1}), выдержку образца в кипящей воде в течение 30 мин, запись инфракрасных спектров прокипяченного образца в области

ангидридного поглощения, определение оптической плотности максимума полосы ангидридного поглощения для исследуемого и прокипяченного образца и вычисления водостойкости. Показатель водостойкости γ может быть определен из выражения $\gamma = 1 - x$, где x – водопоглощение.

Учитывая, что

$$X = [(D_0 - D) / D_0] \times 100\% \text{ получаем } \gamma = [D / D_0] \times 100\%$$

Предполагаемый способ проверен в лабораторных условиях на эпоксидном полимере, полученном отверждением эпоксидного олигомера ЭД-20 малеиновым ангидридом.

Получение эпоксидного полимера в виде пленки толщиной 18 мкм проводили в обогреваемой пресс форме при 140 гр. С в течение 6 часов. В качестве отвердителя использовали малеиновый ангидрид, его исходная концентрация составляла 35% по массе.

Запись инфракрасных спектров образца осуществляли на спектрофотометре ИР-20 в области 1700-1900 см⁻¹. После выдержки образца в кипящей дистиллированной воде в течение 30 мин провели запись инфракрасного спектра в той же области спектре. Аналитической полосой малеинового ангидрида свободной от суперпозиции соседних полос поглощения является полоса 1860 см⁻¹.

Оптическую плотность максимума полосы 1860 см⁻¹ находили из известного выражения $D = \ln 1/T$, она составила:

Для исходного образца $D_1=0,20$, а для прокипяченного – $D_0=0,18$

Водостойкость определяли по формуле

$$\gamma = [D_0/D] \times 100\%$$

Значение водостойкости для исследуемого образца составило $\gamma = 90\%$.

В таблице 1 приведены результаты сравнительных испытаний по предлагаемому и известному способам.

Результаты сравнительных испытаний известного и предлагаемого способа

Таблица 1

Содержание малеинового ангидрида, % по массе	Известный способ					Предлагаемый способ				
	Масса высушенного образца, $\times 10^{-6}$ кг	Масса образца после выдержки в воде, $\times 10^{-6}$ кг	Водопоглощение X, %	Водостойкость γ %	Относительная ошибка, $\Delta \gamma$ %	Оптическая плотность максимума полосы 1860 см^{-1} , исходного образца	Оптическая плотность максимума полосы 1860 см^{-1} , образца после выдержки в воде	Водостойкость γ , %	Относительная ошибка $\Delta \gamma$, %	
35	63,9	63,5	0,6	99,4+-24,8	25,0	0,20	0,18	90,0+-2,25	2,5	
39	61,9	60,9	1,6	98,4+-9,8	10,0	0,25	0,19	76,0+-1,52	2,0	
52	65,2	61,3	6,0	94,0+-2,44	2,6	0,54	0,35	64,8+-0,58	0,9	
65	61,7	55,8	9,6	90,4	1,7	0,58	0,20	34,5+-0,28	0,8	

Анализ таблицы показывает, что предлагаемый способ по сравнению с прототипом, являющимся одновременно и базовым объектом, т.к. этот способ наиболее эффективен из известных способов определения водостойкости позволяет повысить точность измерения водостойкости. Относительная ошибка уменьшилась в 10 раз для образцов полученных с малым содержанием отвердителя (35-40%) и в 2 раза – при больших концентрациях - (50-60%).

Таким образом, способ определения водостойкости эпоксидных полимеров, включает выдержку образца в кипящей воде, отличается тем, что с целью повышения точности измерения водостойкости производят запись инфракрасных спектров исследуемого и прокипяченного образца в области ангидридного поглощения, определяют оптические плотности максимума полосы ангидридного поглощения и вычисляют искомую величину из формулы $\gamma = [D_0 : D] \times 100\%$, где

D_0 – оптическая плотность максимума полосы ангидридного поглощения прокипяченного образца,

D – оптическая плотность максимума полосы ангидридного поглощения исходного образца.

Способ предусматривает запись спектров поглощения в инфракрасной области пленок, полученных отверждением эпоксидных олигомеров ангидридами кислот. Измерение полосы поглощения валентных колебаний карбонильной группы ангидрида производится в области 1860 см^{-1} до и после воздействия воды и последующего расчета на основании этих данных величины водостойкости.

Результаты сравнительных испытаний показателей водостойкости
эпоксидных пленок по предлагаемому и известному способам

Таблица 2

	Известный способ				Предлагаемый способ			
Содержание отвердителя, % по массе	Масса высушенного образца, $\times 10^{-6}$ кг	Масса образца после выдержки в воде, $\times 10^{-6}$ кг	Водопоглощение X, %	Водостойкость γ %	Оптическая плотность полосы 1860 см^{-1} , до воздействия воды	Оптическая плотность максимума полосы 1860 см^{-1} , после воздействия воды	Водостойкость γ , %	Относительная ошибка $\Delta \gamma$ в %
35	63,9	63,5	0,6	99,4	0,20	0,18	90,0	2,5
39	61,9	60,9	1,6	98,4	0,25	0,19	76,0	2,0
52	65,2	61,3	6,0	94,0	0,54	0,35	64,8	0,9
65	61,7	55,8	9,6	90,4	0,58	0,20	34,5	0,8

Результаты анализа эпоксидной смолы, отвержденной малеиновым ангидридом, по данным взвешивания и методом инфракрасной спектроскопии

Таблица 3

Содержание ангидрида в смоле до полимеризации		Содержание ангидрида в смоле после полимеризации, найденный методом инфракрасной спектроскопии. 10^{-6} кг	Изменение массы отвержденной смолы после воздействия воды по результатам взвешивания, 10^{-6} кг
% по массе	Масса, 10^{-6} кг		
35	2,2	1,4	0,4
39	2,4	1,7	1,0
52	3,4	1,8	3,9
65	4,0	2,4	5,9

Новым в способе является применение метода инфракрасной спектроскопии, позволившего осуществить избирательное определение избыточного количества ангидрида, остающегося в образцах после завершения полимеризации. Лабораторные испытания предлагаемого способа показали, что при сравнении с известным способом определения водостойкости по изменению массы образцов, он позволяет повысить точность определения при малых концентрациях отвердителя - около 30%, что в 10 раз, а при больших - около 60% - в 2 раза.

Результаты определения γ для эпоксидных пленок, полученных отверждением олигомера ЭД-20 малеиновым ангидридом при различном содержании последнего (предлагаемым и известным способом) даны в таблице. Отверждение проводилось при 140 °С в течение 6 часов. Из полученных данных следует, что повышение точности определения остающего после завершения полимеризации ангидрида при использовании предлагаемого нами способа позволяет рекомендовать проведение процесса при пониженном содержании ангидрида. Так, вместо применяемого обычного для данного состава содержания ангидрида составляет 52%, а оптимальная концентрация составляет - 35 %. Таким образом, предлагаемый способ позволяет снизить расход данного отвердителя на 17%.

Предложенный способ позволяет оптимизировать выбор концентрации малеинового ангидрида, что в конечном итоге способствует повышению водостойкости эпоксидных полимеров.

Изучение взаимодействия малеинового ангидрида с эпоксидными олигомерами методом ИК-спектроскопии

Р. Х. Калимуллин, А. М. Носков

Челябинский педагогический институт

Применение ангидридов кислот в качестве отвердителей эпоксидных олигомеров позволяет получать сшитые полимеры с высокой термостойкостью.

В работе изучались реакции малеинового ангидрида с фенилглицидиловым эфиром, диглицидиловым эфиром дифенилолпропана и техническим олигомером ЭД-20 при температурах 120—180°C.

Запись спектров проводилась в обогреваемой камере-приставке к спектрофотометру. Кинетические кривые конверсии эпоксидной группы и полос сложноэфирной группы малеинового ангидрида регистрировались непрерывно в течение 10 часов с интервалом 10 минут.

Характер записанных кривых и рассчитанные на их основе кинетические параметры позволили предложить механизм взаимодействия малеинового ангидрида с глицидиловыми эфирами.

Получены оптимальные условия данных реакций, которые обеспечивают высокие физико-химические параметры отвержденных эпоксидных олигомеров.

ПЕРМЬ 1981



На снимке: профессор Г. Д. Шереметьев со своим учеником —
Р. Х. Калимуллиным.

О МОЕМ НАСТАВНИКЕ

В 60-е годы мне, тогда студенту, посчастливилось заниматься под руководством профессора Челябинского государственного педагогического института Григорием Демьяновичем Шереметьевым в научном кружке при лаборатории молекулярной спектроскопии.

С трепетным волнением и радостью мы приходили в лабораторию, где Григорий Демьянович вел исследования со своими аспирантами. Это было время расцвета научного потенциала лаборатории, время оживленных дискуссий на еженедельных физических семинарах. Мы занимались в лаборатории, начиная с раннего утра и до позднего вечера.

Крупный ученый, отличный педагог, Григорий Демьянович привлекал студентов отеческой добротой и в то же время строгой требовательностью, влюбленностью в оптику, широтой интересов в физике. Григорий Демьянович так умел зажечь интерес к научной проблеме, что мы приходили на занятия не только в определенно отведенный день, но и в другие дни недели. В лаборатории был заведен и поддерживался принцип преемственности: аспиранты курировали членов НСО, а мы с увлечением работали с членами научного общества учащихся.

Очень интересно проходили воскресные чтения по физике, особенно по люминесценции, организованные и проводимые Григорием Демьяновичем для школьников города и области. На высоком уровне читал он и лекции по оптике для студентов физического факультета, привлекая новый материал из научных статей и своих исследований.

Мне очень запомнилась моя первая научная статья по результатам исследований, проведенных в кружке научно-студенческого общества под руководством Григория Демьяновича.

С высокой требовательностью относился он к оформлению экспе-

риментальных результатов. Статью пришлось переписывать много раз. При этом Григорий Демьянович лукаво напоминал мне о том, сколько раз переписывал Лев Толстой свой роман «Война и мир». Я приходил в отчаяние, но Григорий Демьянович с большим тактом и заботой помогал мне преодолевать трудности. Для меня это была школа приобщения к настоящей науке. Навыки, полученные в НСО, очень пригодились, когда я стал его аспирантом.

Проводя большую научную работу, Григорий Демьянович не оставался в стороне ни от какого значительного события в жизни института, был инициатором многих общественных начинаний. Будучи заведующим кафедрой, деканом, проректором по научной работе, он всю душу вкладывал в становление и развитие физического факультета, научно - исследовательской работе в институте.

Многие его ученики стали кандидатами наук, директорами заводов, заслуженными учителями школы РСФСР. В памяти каждого из нас никогда не угаснет все то доброе, что оставил нам в наследство Григорий Демьянович.

Статья Р.Х. Калимуллина, ассистента кафедры общей физики Челябинского государственного педагогического института из газеты «Молодой учитель» № 39 от 26 ноября 1980 г.



Лаборатория молекулярной спектроскопии

Челябинского государственного педагогического института, 1966 г.

Слева направо: Устюгова Людмила Николаевна – аспирант кафедры общей физики, профессор Шереметьев Г.Д., Калимуллин Р.Х.- студент второго курса физико-математического факультета, член научно-студенческого общества



УЧИТЕЛЬ И УЧЕНИКИ

На семинаре в лаборатории молекулярной спектроскопии
Челябинского государственного педагогического института, 1972 г.

Слева направо: профессор Шереметьев Г.Д., аспирант кафедры общей физики Калимуллин Р.Х., члены научно-студенческого общества – Панкратова Мария Викторовна, Вязовкина Людмила Михайловна, Сафронова Нина Михайловна



Калимуллин Ринат Хадимович

Кандидат педагогических наук, профессор Российской Академии Естествознания.

Педагогическая и научно-исследовательская деятельность Калимуллина Р.Х. ведется с 1972 г. в Челябинском государственном педагогическом институте (университете), с 2000 года в Башкирском государственном педагогическом университете им. М.Акмуллы в качестве преподавателя на кафедре педагогики.

Р.Х. Калимуллин автор более ста научных, методических работ, посвящённых проблемам молекулярной спектроскопии, совершенствования качества образования, развития духовно-нравственного потенциала студентов, школьников, реализации Федеральных государственных образовательных стандартов в школе, колледже, вузе.

Калимуллин Р.Х.

**СПЕКТРОСКОПИЯ
ЭПОКСИДНЫХ И АКРИЛОВЫХ ПОЛИМЕРОВ**

Лиц. на издат. деят. Б848421 от 03.11.2000 г. Подписано в печать 17.11.2013.

Формат 60X84/16. Компьютерный набор. Гарнитура Times.

Отпечатано на ризографе. Усл. печ. л. – 12,8. Уч.-изд. л. – 1 2,6.

Тираж 300 экз. Заказ № 342.

ИПК БГПУ 450000, г.Уфа, ул. Октябрьской революции, 3а