

превращения достигает более 50 %, и определением кинетических параметров отверждения. Изучение кинетики реакции отверждения проводили в адиабатических условиях [10]. По изученным термографическим кривым определяли кинетические параметры отверждения (температуру начала реакции, пиковую температуру экзотермической реакции и энергию активации процесса отверждения).

Энергию активации $E_{\text{акт}}$ определяли по уравнению Аррениуса $W = A \cdot e^{-E/RT}$, где W — скорость реакции отверждения; A — предэкспоненциальный множитель; E — энергия активации; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура.

Скорость реакции определяли графическим дифференцированием на начальном участке кривой по следующей формуле [10]:

$$\frac{dt}{d\tau} = \frac{T_0 - T_1}{\Delta\tau} - \frac{1}{24\Delta\tau} [(T_1 - T_2) - 3(T_0 - T_1)],$$

где $\frac{dt}{d\tau}$ — скорость реакции в точке T ; $\Delta\tau$ — временной шаг дифференцирования, мин; T_1 , T_0 , T_{-1} , T_{-2} — значение температур во вспомогательных точках, отстоящих друг от друга на $\Delta\tau$, симметричных относительно T .

Термостойкость полимеров определяли сравнительной оценкой потерь массы в динамическом режиме на дериватографе системы «Ф. Паулик, И. Паулик, Л. Эрдеи» в атмосфере воздуха. Скорость подъема температуры составляла 6 град/мин.

1. Сидякин П. В. ИК-спектроскопическое исследование процесса отверждения эпоксидов аминами.— Высокомолекуляр. соединения. А, 1972, 14, № 5, с. 979—988.
2. Савельева А. Д., Жарков В. В. Изучение реакции первичных аминов с эпоксисоединениями методом ИК-спектроскопии.— Пластмассы, 1969, № 6, с. 64—65.
3. Barton J. M. Monitoring the crosslinking of epoxide resins by thermoanalytical techniques.— Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1973, 14, N 1, p. 492—496.
4. Фирсова Л. И., Пилипенко Т. И. Меркуриметрический метод определения эпоксидных групп в присутствии аминов.— Методы анализа и контроля производства в хим. пром-сти, 1976, № 7, с. 32—33.
5. Eichler J., Mlesiva J. Studium der Reaktivität von aromatischem Diaminen mit Epoxidharzen.— Dic Angew. Macromol., Chemie, 1971, 19, N 239, S. 31—55.
6. Литвиненко Л. М. Структура и реакционная способность ароматических аминов.— Изв. АН СССР, 1962, № 10, с. 1737—1745.
7. Lunch B. M. NMP Spectra of aromatic amines and amides. Correlation of amino proton shifts with Hammett Substituent constants and with Hückel electron densities.— Tetrahedron, 1968, 24, S. 3595—3605.
8. Galasso V., De Alti L., Bigotto A. The conformation of diphenol ether, sulphide and selenide.— Tetrahedron, 1971, 27, p. 6151—6158.
9. О'Коннел Д. Перспективы развития синтеза мономеров для термостойких полимерных материалов.— М.: ВИНТИ, 1965.— 30 с.
10. Еремейчик А. Л. Установка для исследования отверждения эпоксидных композиций в адиабатических условиях.— Рукопись деп. в НИИТЭХИМ (Черкассы), отделение 16.01.74, № 155/74.

Укрнипластмасс

Поступила 25 ноября 1980 г.
Вторично — 28 июня 1982 г.

УДК 678—19.002.237

ПЛАСТИФИКАЦИЯ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА ОЛИГОМЕРНЫМИ КАПРОЛАКТАМГЛУТАМАМИ

Г. В. Данилко, Г. П. Данилова, А. П. Строкань

Ценный по многим показателям поливиниловый спирт (ПВС) не может применяться в качестве пленкообразователя в ряде отраслей промышленности из-за низкой его эластичности и водостойкости. Используемые

в настоящее время для повышения эластичности глицерин и гликолин со временем мигрируют из пленки, ухудшая тем самым ее свойства [1—2]. Отсутствие специфических пластификаторов — одна из основных причин, по которой поливиниловый спирт не может применяться в качестве пленкообразователя в кожевенной промышленности.

Нами были использованы в качестве пластификаторов олигомеры, полученные сополиконденсацией глутаминовой кислоты и капролактама — олигокапролактамаглутаматы (ОКГ) — по методике, описанной в [3]. Цифровой индекс при ОКГ показывает количество молей глутаминовой кислоты, взятых на 1 моль капролактама при поликонденсации. Пластифицирующее действие олигомеров изучали на ПВС-олигомерных пленках.

Для получения пленок готовили водный раствор ПВС развариванием предварительно набухшего в воде ПВС. Затем раствор ПВС фильтровали через капроновую сетку и совмещали с олигомерами. Отверждение пленок проходило в термостате при 20° в течение 1—2 суток. Толщина полученных пленок 0,07—0,08 мм. Исследовали влияние на органолептические и механические свойства пленок из ПВС с добавками сополиамидов ОКГ, содержащих различное количество остатков глутаминовой кислоты, а значит, и различное содержание боковых COOH-групп. Как видно из табл. 1, на прочностные и деформационные свойства пленок из модификаций ПВС—ОКГ оказывает влияние и структура олигомерных капролактамаглутаматов и их количественное содержание в композиции. Пленки с олигомером ОКГ-0,6 отличаются по сравнению с другими лучшими прочностными и деформационными свойствами. Они приятны на ощупь, прозрачны. Поэтому дальнейшие исследования проводили, используя олигомер ОКГ-0,6.

Таблица 1
Механические свойства пленок из композиций поливинилового спирта и олигомеров ОКГ

Марка олигомеров	ПВС:олигомер	Предел прочности при растяжении, $9,81 \cdot 10^6$ н/м ²	Разрывное относительное удлинение, %
ОКГ-1	1 : 0,0	9,44	34,4
	1 : 0,15	8,07	140
	1 : 0,25	8,14	193
	1 : 0,50	5,42	213
	1 : 1,0	4,56	265
ОКГ-0,6	1 : 0,15	9,5	213
	1 : 0,25	9,20	314
	1 : 0,50	8,40	334
	1 : 1,0	7,7	397
ОКГ-0,4	1 : 0,15	6,84	129
	1 : 0,25	6,09	180
	1 : 0,50	5,29	273
	1 : 1,0	3,19	299

Важными качественными показателями пленок, используемых для многих целей, являются паропроницаемость и водостойкость. Оказывается, что паропроницаемость и водостойкость пленок при добавлении к ПВС олигомеров улучшаются даже при добавлении 15 % олигомера (табл. 2). Избыток олигомера не дает желаемых результатов.

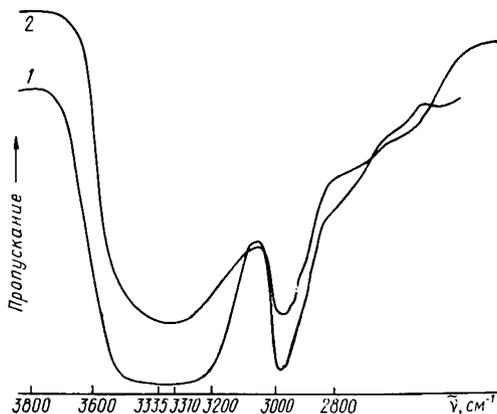
Для выяснения характера структурных изменений при пластификации ПВС олигомером ОКГ-0,6 были сняты ИК-спектры поглощения исходного ПВС и смеси ПВС—ОКГ-0,6 в области работы призмы LiF (2000—4000 см⁻¹). Известно, что диффузная полоса поглощения при 3335 см⁻¹ характеризует валентные колебания ОН-групп, связанных водородными связями. На рисунке видно значительное смещение максимума полосы поглощения при 3335 см⁻¹ у ПВС-олигомерной смеси.

ИК-спектр последней характеризуется наличием интенсивной полосы поглощения при 3310 см^{-1} . Резкое изменение в спектре ПВС-олигомерной смеси по сравнению с исходным ПВС свидетельствует об изменении состояния гидроксильных групп при взаимодействии ПВС с ОКГ-0,6. Анализ ИК-спектров поглощения в области валентных колебаний карбоксильных групп показал, что при взаимодействии ПВС с ОКГ-0,6 изменяется интенсивность $\text{C}=\text{O}$ -групп ОКГ-0,6, что объясняется увеличе-

Таблица 2

Показатели паропроницаемости и водопоглощения пленок из композиций ПВС и олигомера ОКГ-0,6

ПВС:олигомер	Паропроницаемость, $3 \cdot 10^{-6} \text{ кг/м}^2 \cdot \text{с}$	Водопоглощение, %
1 : 0,0	2,37	Растворяется
1 : 0,15	3,27	300
1 : 0,25	3,31	322
1 : 0,50	3,77	333
1 : 1,0	4,30	343



ИК-спектры поглощения исходного ПВС (1) и смеси ПВС—ОКГ-0,6 (2).

нием дипольного момента группы $\text{C}=\text{O}$ при участии групп в водородной связи [4]. Следовательно, можно предположить, что на полосу поглощения 3310 см^{-1} влияют преимущественно гидроксильные группы ПВС-олигомерной смеси, входящие в систему межмолекулярных водородных связей и взаимодействующих с карбоксильными группами ОКГ-0,6.

Чтобы подтвердить наличие водородных связей между функциональными группами ПВС и олигомера ОКГ-0,6, необходимо было оценить их прочность. Приближенный результат из спектральных данных можно получить при использовании формулы $\Delta\nu/\nu_0 = K \cdot E$ [5]. Здесь ν_0 — положение максимума поглощения ОН-группы, не связанной водородной связью; $\Delta\nu$ — смещение максимума поглощения при образовании водородной связи [6—9]; E — энергия водородной связи, ккал/моль; K — коэффициент пропорциональности (согласно [5], равен 0,016). Руководствуясь данными работ [5, 9], мы установили, что энергия водородной связи в ПВС-олигомерной смеси равна 5,7 ккал/моль, а для

Таблица 3

Механические свойства пленок после старения

ПВС:олигомер	Предел прочности при растяжении, $9,81 \cdot 10^6 \text{ н/м}^2$		Разрывное относительное удлинение, %	
	До старения	После старения	До старения	После старения
1 : 0,15	9,5	9,7	213	211
1 : 0,25	9,20	9,5	314	316
1 : 0,50	8,40	8,3	334	332
1 : 1,0	7,7	3,2	397	395

ПВС — 5 ккал/моль. Таким образом, полоса поглощения 3310 см^{-1} в ПВС-олигомерной смеси соответствует преимущественно гидроксильным группам, входящим в систему водородных связей. Следовательно, в ПВС-олигомерных смесях возникают сложные системы прочных водородных связей между гидроксилами ПВС и карбоксилами ОКГ-0,6.

Для полной характеристики пластифицирующих свойств олигомера ОКГ-0,6 необходимо было исследовать ПВС-олигомерные пленки после старения. Старение проводилось шесть месяцев в обычных условиях. Данные прочностных и деформационных свойств (табл. 3) показывают, что ПВС-олигомерные пленки после старения отличаются высокими показателями механических свойств. ПВС-олигомерные пленки после старения были прозрачны, без изменения внешнего вида, приятны на ощупь.

Таким образом, пластификация ПВС олигомером ОКГ-0,6 позволяет варьировать деформационные свойства пленок в широких пределах, улучшая при этом показатели паропроницаемости и водостойкости. Известно, что пленки из ПВС используют не только в промышленности, но и в медицине. Предлагаемый пластификатор ОКГ-0,6, полученный из безвредных веществ, может быть также использован для получения пленок, используемых в медицинских целях.

1. Ушаков С. Н. Поливиниловый спирт и его производные: В 2-х т.— М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1960.— Т. 1. 552 с.; Т. 2. 867 с.
2. Пырков Л. М. Химические волокна.— М.: Наука, 1969.— 176 с.
3. Олигомеры на основе *E*-капролактама и глутаминовой кислоты / Г. В. Данилко, Г. П. Данилова, А. В. Инсарова и др.— Укр. хим. журн., 1980, 46, № 12, с. 1290—1293.
4. Пиментел Дж., Мак-Келлан О. Водородная связь.— М.: Мир, 1964.— 462 с.
5. Соколов Н. Д. Водородная связь.— Успехи физ. наук, 1955, 57, № 2, с. 205—278.
6. Эллиот А. Инфракрасные спектры и структура полимеров.— М.: Мир, 1972.— 159 с.
7. Инфракрасная спектроскопия полимеров / И. Дехант, Р. Данц, В. Киммер, Р. Шмольке.— М.: Химия, 1976.— 472 с.
8. Справочник по химии полимеров / Под ред. Ю. С. Липатова.— Киев: Наук. думка, 1971.— 534 с.
9. Исследование ассоциата поливинилового спирт-полиметакриловая кислота / Г. И. Дистлер, Э. Б. Дьяконова, И. Ф. Ефремов и др.— Высокомолекуляр. соединения, 1966, 8, № 10, с. 1737—1741.

Киевский технологический институт
легкой промышленности

Поступила
12 апреля 1982 г.

УДК 541.128.13:541.183.12

СТАБИЛИЗИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ И ХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ СМОЛ В ПЕРГИДРОЛЕ

Г. П. Шпота, И. А. Тарковская, Э. Б. Грингауз

Концентрированные растворы перекиси водорода не всегда устойчивы, причиной чего в ряду других факторов может служить наличие в них небольших количеств примесей каталитически активных ионов металлов [1, 2]. В технике удаление примесей ионного характера из растворов часто производят фильтрованием через колонны с ионообменными смолами. Однако для очистки концентрированных растворов перекиси водорода ионообменные смолы используют редко, вероятно, из-за того, что эти материалы в столь агрессивной среде могут подвергаться окислительной деструкции. В работах [3—5] было установлено, что каталитическая активность некоторых ионов металлов в реакции разложения перекиси водорода при сорбции их сульфокатионитом КУ-2×8 резко снижается вплоть до мгновенной остановки реакции. В связи с этим можно было полагать, что добавки в раствор пергидроля сравнительно небольших количеств ионообменной смолы предотвратят разложение перекиси. Такой процесс может представить интерес для технологии, если при этом не отделять смолу от раствора, а оставить ее там на весь период его хранения. Последнее обстоятельство особенно важно с точки зрения предотвращения возможного бурного разложения пергидроля с выделением больших количеств кислорода.