

ЛИТЕРАТУРА

1. J. I. Jones, F. W. Ochynski, F. A. Rackley, Chem. Ind., 1962, 1686.
2. G. M. Bower, L. W. Frost, J. Polymer Sci., A1, 3135, 1963.
3. C. E. Sroog, A. L. Endrey, S. V. Abramo, C. E. Berg, W. M. Edwards, K. L. Olivier, J. Polymer Sci., A3, 1373, 1965.

SYNTHESIS OF POLYIMIDES FROM NAPHTHALENE-1,4,5,8-TETRACARBOXYLIC ACID DIANHYDRIDE

Z. J. Plonka, W. M. Albrecht

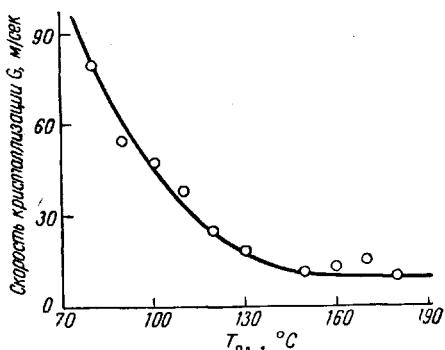
Summary

Five new aromatic polyimides have been prepared by the reaction of naphthalene-1,4,5,8-tetracarboxylic acid dianhydride with aromatic diamines in solution N,N-dimethylacetamide or N,N-dimethylformamide.

УДК 678.01 : 53

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПРЕДЫСТОРИИ НА КИНЕТИКУ ВОЗНИКНОВЕНИЯ СФЕРОЛИТНЫХ СТРУКТУР

В ряде работ было показано, что термическая предыстория, т. е. время и температура плавления [1, 2] наряду с температурой кристаллизации, оказывают существенное влияние на кинетику кристаллизации полимеров и структуру образующегося материала. Как правило, влияние термической предыстории сказывается на процессе зародышеобразования и выражается в том, что с повышением, например, температуры и времени плавления, скорости зародышеобразования или число образующихся кристаллов падают, приводя соответственно к увеличению размеров возникающих в материале структур и падению суммарной скорости кристаллизации. Последний факт связывают обычно с уменьшением скорости зародышеобразования.



Зависимость линейной скорости роста сферолитов от температуры плавления

линейной скорости и скорости зародышеобразования проводили на универсальном нагревательном столике конструкции Цуринова — Вольновой, термостатируемом с точностью до $\pm 0,5^\circ$ методом микрокиносъемки. Во всех случаях кристаллизацию проводили изотермически при 57° . Предварительное плавление образцов осуществляли в трубчатой печи, в среде инертного газа. Образцы для исследования готовили в виде пленок, помещенных между двумя покровными стеклами.

На рисунке приведены данные изменения линейной скорости роста сферолитов в зависимости от температуры плавления.

Как видно из рисунка, с повышением температуры плавления (время плавления во всех опытах составляло 20 мин.) линейная скорость роста сферолитов падает, причем падение линейной скорости не бесконечно, и выше 130° значение линейной скорости в пределах опыта практически не зависит от температуры плавления. Эти

данные являются в определенной степени неожиданными. Действительно, если принимать, что процесс роста кристаллов осуществляется диффузионным путем, т. е. присоединением отдельных макромолекул или сегментов цепей к грани растущего кристалла, то в соответствии с существующими теориями [3] линейная скорость роста является только функцией температуры кристаллизации и не зависит от термической предыстории полимера. Обнаруженная нами зависимость, а именно падение линейной скорости с повышением температуры плавления, свидетельствуют о том, что полимер в расплавленном состоянии представляет собой структурированную систему и рост кристаллов из такого расплава может происходить не на молекулярном уровне, а путем присоединения упорядоченных агрегатов макромолекул. Последовательное повышение температуры расплава приводит, по-видимому, к разрушению упорядоченных агрегатов, что в свою очередь приводит к понижению линейной скорости роста. Независимость линейной скорости роста от температуры расплава после достижения определенной температуры (в исследованном нами случае это температура 130°) связана, по-видимому, с переходом к предельно неупорядоченному состоянию расплава.

Эти выводы подтверждаются экспериментами по изучению адсорбционных свойств расплавов полимеров [4] и реологических свойств [5, 6], которые также свидетельствуют о наличии упорядоченных структур в расплавах полимеров. На основании полученных результатов нельзя делать выводов о природе упорядоченности расплава, хотя можно думать, что образование агрегатов в расплавах протекает аналогично явлению, связанным с образованием структуры непосредственно в растворах полимеров [7].

Поступило в редакцию
10 VIII 1965

*Л. П. Василевская, Н. Ф. Бакеев,
П. В. Козлов*

ЛИТЕРАТУРА

1. F. D. Hartly, F. W. Lord, L. B. Morgan, Trans. Roy. Soc., **247A**, 20, 1954.
2. A. Keller, Z. B. Morgan, Trans. Roy. Soc., **247A**, 21, 1954.
3. L. Mandelkern, Crystallisation of Polymers, McGraw-Hill Book Co, 1964.
4. Г. М. Павличенко, Г. В. Гатовская, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **6**, 1190, 1964.
5. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, Е. П. Плотникова, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, **154**, 1421, 1964.
6. Г. В. Виноградов, Я. М. Белкин, J. Polymer Sci., **A3**, 917, 1965.
7. В. А. Каргин, С. Х. Факиров, Н. Ф. Бакеев, Докл. АН СССР, **159**, 885, 1964.

INFLUENCE OF THERMAL PREHISTORY ON THE KINETICS OF THE SPHERULITIC STRUCTURES RISING

L. P. Vasilevskaya, N. Ph. Bakeev, P. V. Kozlov

Summary

The dependence of the linear rate of polyethylenesabacate spherulites growth of the melting temperature was studied. It was found that at increasing the melting temperature the linear rate of growth decreases and becomes practically independant on the temperature after the certain melting temperature (in the case equal to 130°). The discovered relationship explains the possibility of crystallization by the addition of ordered molecular aggregates existed in polymer melt up to the certain temperature to the growing surface of crystal. At further increase of the temperature the melt structure comes to the completely unordered state.