

Полиамидокислота. 1 г диамина и 2,01 г диангидрида растворяли в диметилсульфокисиде при выбранной температуре, после чего продолжали нагревание раствора. Из реакционной смеси периодически отбирали пробы для определения удельной вязкости раствора полимера (0,5 г полиамидокислоты в 100 мл диметилформамида). Полиамидокислоту из проб осаждали и промывали ацетоном и высушивали в вакууме. По окончании реакции полиамидокислоту выделяли из раствора аналогичным образом.

Полиамиды получали нагреванием полиамидокислоты в вакууме при различных температурах. Температуру имидизации выбирали на основании результатов ДТА при скорости повышения температуры 5 град/мин.

Выходы

1. Синтезированы и исследованы полиамидокислоты и полиимиды на основе впервые полученного диангидрида 3,4,3',4'-трифенилдиоксидетракарбоновой кислоты и 4,4'-диаминодифенилоксида.

2. Установлены условия имидизации полиамидокислоты.

Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
29 IX 1967

УДК 678.01:53

К ТЕОРИИ МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ОБЛАСТИ СТЕКЛОВАНИЯ

Д. С. Сандинов, И. В. Разумовская, Г. М. Бартенев

В понятие «стеклообразное состояние» вкладывается различный физический смысл в зависимости от того, рассматриваются ли механические свойства или структура аморфного вещества. В связи с этим один из авторов [1] предложил различать структурное и механическое стеклование. Кобеко [2] впервые ясно сформулировал сущность структурного стеклования как релаксационного процесса, связанного с замораживанием структуры. Александров и Лазуркин [3], Каргин и Слонимский [4] исследовали процесс, аналогичный структурному стеклованию — переход полимеров из высокоэластического в упруго-твердое состояние под действием переменных механических воздействий. Однако этот процесс (механическое стеклование) не связан с замораживанием структуры и наблюдается всегда выше температуры структурного стеклования. Температура структурного стеклования T_c зависит от скорости охлаждения, а механического стеклования T_m — от временного режима механического воздействия. Ниже рассматривается структурное стеклование, которое часто называют просто стеклованием.

Для теории стеклования фундаментальным понятием является скорость молекулярных перегруппировок. В ряде работ [1, 5, 6] были получены некоторые уравнения, характеризующие подвижность молекул в области стеклования и содержащие универсальные постоянные. По-видимому, вблизи температуры стеклования для разных стекол имеет место единый механизм влияния температуры на подвижность молекул. Естественно ожидать, что эти уравнения и входящие в них константы, характеризующие одно и то же явление — подвижность молекул в области стеклования, должны быть взаимосвязаны. Задачей данной работы является уточнение этой связи.

Волькенштейн и Птицын [7] дали математическую трактовку идеям Кобеко для простейшей модели жидкости и пришли к следующему основному соотношению стеклования, ранее предложеному в работе [5] из общих соображений:

$$q\tau_c = c', \quad (1)$$

где q — абсолютное значение скорости охлаждения расплава стекла; τ_c — время молекулярной релаксации при температуре стеклования T_c ; c' — константа, различная для разных стекол, равная (kT_c^2/U_c) [7]; U_c — энергия активации перегруппировки кинетических единиц при $T = T_c$. Для неорганических стекол $c_{\text{неогр}}' \simeq 20^\circ \text{K}$, для органических стекол $c_{\text{огр}}' \simeq 10^\circ \text{K}$ [1].

Исходя из уравнения (1) и известной формулы для времени молекулярной релаксации

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{U}{kT}} \quad (2)$$

(где $\tau_0 \simeq 10^{-12} - 10^{-13}$ сек.), была предложена [1, 5] зависимость температуры стеклования от скорости охлаждения:

$$\frac{1}{T_c} = c_1 - c_2 \ln q, \quad (3)$$

где $c_1 = c_2 \ln \frac{c'}{\tau_0}$ и $c_2 = k/U_c$. При этом отношение констант c_1 и c_2 оказывается универсальной величиной для всех стекол [1, 8] (табл. 1). Если q выражена в град/сек, то $c = \frac{c_1}{c_2} \simeq 33$.

Таблица 1

Значения постоянных в уравнении зависимости температуры стеклования от скорости охлаждения [1]

Вещество	$c_1 \cdot 10^3$, град ⁻¹	$c_2 \cdot 10^5$, град ⁻¹	$c = \frac{c_1}{c_2}$
Канифоль	3,08	9,3	33,3
Полистирол	2,78	9,0	31,2
Полиметилметакрилат	2,75	8,9	31,2
Борный ангидрид	1,81	5,6	32,2
Свинцовосиликатное стекло	1,34	4,28	31,2
Щелочносиликатное стекло	1,19	3,6	33,3
Малощелочное силикатное стекло	1,09	3,33	32,2
Алюмосиликатное стекло	0,94	2,67	34,4

Из уравнения (3) легко видеть, что

$$c = \frac{U_c}{kT_c} + \ln q. \quad (4)$$

Из численных оценок при помощи формулы (2) было показано [1, 8], что для всех аморфных веществ $U_c/kT_c^{\text{ст}} \simeq 32$, где $T_c^{\text{ст}}$ стандартная температура стеклования [1, 8]. Это связано с тем, что для всех стекол τ_0 в формуле (2) равно примерно 10^{-12} сек., а время релаксации, соответствующее стандартной температуре стеклования, равно $\tau_c \simeq 10^2$ сек.

Поскольку, как правило * $\ln q \leqslant \frac{U_c}{kT_c}$, то

$$c \simeq \frac{U_c}{kT_c}. \quad (5)$$

Заметим, что, принимая во внимание универсальность отношения (5), основное уравнение стеклования (1) можно переписать в виде:

$$q^* \tau_c = c^*, \quad (6)$$

* Для стандартной температуры стеклования [1] $q = 3$ град/мин = 0,05 град/сек.

где $q^* = q / T_c$ — обобщенная скорость охлаждения, отнесенная к температуре стеклования; $c^* = c' / T_c$ в отличие от c' является универсальной константой, равной $1 / c$:

$$c^* = \frac{kT_c}{U_c} \approx 0,03.$$

Например, учитывая, что температуры стеклования и коэффициенты c' для большинства органических и неорганических стекол соответственно равны $T_c^{\text{опр}} \approx 300-400^\circ\text{K}$, $T_c^{\text{неопр}} \approx 600-800^\circ\text{K}$, $c_{\text{опр}} \approx 10^\circ\text{K}$ и $c_{\text{неопр}} \approx 20^\circ\text{K}$, можно оценить c^* для обоих случаев:

$$c^* = \frac{c'}{T_c} \approx \frac{10}{300-400} \approx \frac{20}{600-800} \approx 0,03-0,02.$$

Вильямсом с сотр. [6] в области T_c , $T_c + 100^\circ$ была установлена универсальная температурная зависимость вида (уравнение Вильямса — Ландела — Ферри)

$$\ln \frac{\tau}{\tau_c} = -c_3 \frac{T - T_c}{T - T_c + c_4}, \quad (7)$$

где для всех стекол значение c_3 колеблется около $c_3 \approx 35$ (табл. 2), а константа c_4 меняется от системы к системе. Исходя из уравнения Дулитла

Таблица 2

Характеристики структурного стеклования некоторых органических и неорганических стекол

Вещество	T_c , $^\circ\text{K}$	c_3	c_4 , $^\circ\text{K}$	T_b , $^\circ\text{K}$	U' , ккал/моль
Органические стекла [6]:					
полиизобутилен	202	38,1	104,4	97,6	7,9
поливинилацетат	305	35,9	46,8	258,2	3,4
натуральный каучук	300	38,5	53,6	246,4	4,1
полипропилен	238	35,6	32,6	205,4	2,3
Неорганические стекла [15]:					
Na — Ca — Si № 1	783	36,1	284	499	20,5
Na — Ca — Si № 10	828	36,8	320	508	23,5
Na — Ca — Si	788	30,0	260	528	15,6
Na — Pb — Si	713	32,2	280	433	18,0
Борный ангидрид B_2O_3	533	42,6	246	287	20,9

[9] для вязкости и полагая справедливой линейную зависимость доли свободного объема f от температуры:

$$f = f_c + a(T - T_c)$$

(где f_c — доля свободного объема при $T = T_c$; a — коэффициент теплового расширения f вблизи T_c), посторонним c_3 и c_4 можно дать разумное физическое истолкование [6, 10]:

$$c_3 = \frac{nf_k}{f_c}, \quad c_4 = \frac{f_c}{a},$$

где f_k — критическая доля свободного объема [10], необходимая для перемещения группы из n кинетических единиц, причем $nf_k \approx 1$.

Особо обращает на себя внимание наличие наличия универсальных постоянных $c \approx U_c / kT_c$ и $c_3 = nf_k / f_c$ в уравнениях (4) и (7) и удовлетворительное совпадение их численных значений (~ 33), что, очевидно, не случайно. Барьер для перегруппировки молекул и их тепловое движение должны быть связаны со свободным объемом: чем меньше средняя энергия тепло-

вого движения и выше барьера, тем меньше свободный объем и тем сильнее ограничена подвижность молекул.

Известно, что уравнение Вильямса — Ландела — Ферри не может быть получено из формулы (2), если $U = \text{const}$. Можно показать, что уравнение Вильямса — Ландела — Ферри получается формально из температурной зависимости энергии активации вида:

$$U = \frac{U'}{1 - T_0/T}, \quad (8)$$

где T_0 — экстраполяционная температура, ниже которой барьер $U = \infty$; U' — значение U при $T \gg T_0$. Введение экстраполяционной температуры типа T_0 оказалось необходимым при рассмотрении вязкости и диэлектрической дисперсии переохлажденных жидкостей, а также крипа полимеров [11—14]. Подставляя в (8) $T = T_c$, получим следующую связь между T_0 и T_c

$$T_0 = T_c - \frac{U'}{U_c} T_c. \quad (9)$$

С учетом (8) и (9) формула (2) для $\tau(T)$ вблизи T_c принимает вид

$$\tau = \tau_0 \exp \left[\frac{U'}{k(T - T_c + \frac{U'}{U_c} T_c)} \right],$$

откуда для $\ln \tau / \tau_c$ получается выражение, идентичное уравнению Вильямса — Ландела — Ферри:

$$\ln \frac{\tau}{\tau_c} = \left(\frac{U_c}{kT_c} \right) \frac{T - T_c}{T - T_c + \left(\frac{U'}{U_c} T_c \right)}.$$

Сравнение последнего выражения с уравнением (7) дает следующие соотношения для c_3 и c_4

$$c_3 = \frac{U_c}{kT_c}, \quad c_4 = \frac{U'}{U_c} T_c = \frac{U'}{kc_3}.$$

Таким образом, константа c_3 в уравнении Вильямса — Ландела — Ферри с точки зрения релаксационной теории стеклования совпадает с постоянной c в формуле (5):

$$c \approx \frac{U_c}{kT_c} = \frac{1}{q^* \tau_c}.$$

Приведенные в табл. 1 значения c определялись [1, 8] при $q = 3$ град/мин; для определения c_3 использовались различные литературные данные [6, 15] ($q \neq \text{const}$). Возможно, этим объясняется сравнительно большой разброс значений c_3 (табл. 2).

Поскольку, с другой стороны, $c_3 = n f_k / f_c$, то

$$\frac{U_c}{kT_c} \approx \frac{n f_k}{f_c}. \quad (10)$$

Связь между U , kT и f типа (10) в общем случае можно установить из сопоставления формул для вязкости η [9, 16] (так как $\eta \sim \tau$): $\eta \sim \exp(U/kT)$ и $\eta \sim \exp(B/f)$, где $B = n f_k \approx 1$.

В связи с этим отметим, что зависимость $U(T)$ вида (8) можно было получить из соотношения между U и f типа (10) $\frac{U}{kT} = \frac{n f_k}{f}$, если, следуя многим исследователям [6, 10, 17], f представить как $f = a(T - T_0)$, где

T_0 — экстраполяционная температура, ниже которой $f = 0$. При этом U' выражается через параметры свободного объема следующим образом:

$$U' = k(nf_k/a).$$

Следовательно, трактовки уравнения Вильямса — Ландела — Ферри с помощью представлений о роли свободного объема и с позиций релаксационной теории стеклования приводят к аналогичным результатам. В частности, предположение (8) относительно энергии активации $U(T)$ равносильно допущению линейной зависимости доли свободного объема от температуры.

В отличие от c_3 константа c_4 сильно зависит от вещества (структуре и сил взаимодействия), так как $c_4 \sim U'$. Как и следовало ожидать, значения U' для неорганических стекол оказываются большими, чем у органических полимеров (табл. 2). Так, для натурального каучука $U' \approx 4$ ккал/моль; для натриевокальциевого стекла $U' \approx 20$ ккал/моль, что согласуется с данными [15, 18].

Отклонение в области стеклования от обычной температурной зависимости (2) времени релаксации τ обусловлено, по-видимому, тем, что с понижением температуры тепловое движение кинетических единиц уже нельзя рассматривать изолированно от движения соседей [16]. Такое допущение может быть оправдано только при повышенных температурах, где система характеризуется более рыхлой (разупорядоченной) структурой и более слабым межмолекулярным взаимодействием, чем при низких T . В работе [19] для степени упорядочения частиц [16] для функции от температуры предлагается формула

$$\xi = \operatorname{th}[W / 2k(T - T_0')],$$

где W — энергия локального разупорядочения [16, 19]; T_0' — температура, ниже которой имеется полный близкий порядок ($\xi = 1$) и которая по смыслу, по-видимому, должна быть близка T_0 . Действительно, для органических стекол $T_0' \approx 200^\circ\text{K}$, для неорганических $T_0' \approx 500^\circ\text{K}$ [19], что практически совпадает с T_0 (табл. 2). Небольшое различие T_0 и T_0' объясняется, возможно, тем, что T_0' была определена из данных, относящихся к температурному интервалу, простирающемуся далеко за $(T_c + 100^\circ)$.

Выходы

Сопоставлены и проанализированы уравнения, характеризующие температурную зависимость подвижности молекул в области стеклования. Данна трактовка уравнения Вильямса — Ландела — Ферри с точки зрения релаксационной теории стеклования. Показано, что универсальные константы в уравнении Вильямса — Ландела — Ферри и уравнении зависимости температуры стеклования от скорости охлаждения (уравнения Бартенева) совпадают, обсуждается их физический смысл.

Московский государственный
педагогический институт
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
29 IX 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Бартенев, Строение и механические свойства неорганических стекол, Госстройиздат, 1966; Докл. АН СССР, 110, 805, 1956.
2. П. П. Кобеко, Аморфные вещества, Изд-во АН СССР, 1952.
3. А. П. Александров, Ю. С. Лазуркин. Ж. техн. физики, 9, 1949, 1939.
4. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, Изд-во Моск. гос. ун-та, 1960.
5. Г. М. Бартенев. Докл. АН СССР, 76, 227, 1951.

6. Дж. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963.
7. М. В. Волькенштейн, О. Б. Птицын, Ж. техн. физики, 26, 2204, 1956; Докл. АН СССР, 103, 795, 1955.
8. Г. М. Бартенев, И. А. Лукьянов, Ж. физ. химии, 29, 1486, 1955.
9. А. К. Doolittle, D. B. Doolittle, J. Appl. Phys., 28, 901, 1957.
10. F. Bueche, J. Appl. Phys., 24, 418, 1953.
11. Н. И. Шишкян, Ж. техн. физики, 26, 1461, 1956.
12. Г. Таммайн, Стеклообразное состояние, ОНТИ, 1935.
13. G. S. Fulcher, J. Amer. Ceram. Soc., 8, 339, 1925.
14. P. Caillon, E. Groubert, Compt. rend., 248, 20993, 1959.
15. B. A. Restul, Glastechnische Ber., 32K, VI/59, 1959.
16. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд-во АН СССР, 1945, стр. 182.
17. T. G. Fox, R. J. Flory, J. Appl. Phys., 21, 581, 1950.
18. Р. Л. Мюллер, Ж. прикл. химии, 28, 1077, 1955; Ж. прикл. химии, 28, 363, 1955.
19. G. J. Dienes, J. Appl. Phys., 24, 779, 1953.

УДК 678.01:54:678.76

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЗМА РЕАКЦИЙ МЕЖДУ КАУЧУКАМИ И бис-ХЛОРАРОМАТИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ, ПРИВОДЯЩИХ К ВУЛКАНИЗАЦИИ

*Л. А. Мурашова, А. А. Чеканова, В. Г. Эпштейн,
Ю. А. Яковлевская*

Бессерная вулканизация различных каучуков является весьма перспективной при получении теплостойких резин. Широкое использование в качестве вулканизующих агентов получили перекиси, нитросоединения, алкилфенолформальдегидные смолы и т. д. [1—6]. Однако, обеспечивая высокую стойкость резин к тепловому старению, в большинстве случаев они вызывают снижение прочности, сопротивления раздиру и эластичности вулканизатов по сравнению с серными.

В последнее время в качестве вулканизующих агентов привлекли внимание исследователей полигалоидные соединения [7—10]. Известно, что некоторые галогенсодержащие вещества способны вступать в химические реакции с каучуками. Так, например, хлористый бензил, бензальхлорид, о-хлорбензотрихлорид, 2,4-дихлорбензотрихлорид, гексахлорэтан, 1,1,1,5-тетрахлорпентан и другие способны реагировать с каучуками. Химическая реакция полигалоидных соединений с двумя молекулами каучука приводит к «сшиванию» последних и образованию трехмерной сетки. Поэтому в присутствии полигалоидных веществ возможна вулканизация каучуков. Активными вулканизирующими агентами являются ароматические соединения, содержащие две галогенированные метильные группы, в которых галоген очень подвижен. Такие продукты, легко получающиеся при хлорметилировании ароматических веществ, были синтезированы на кафедре основного органического синтеза Ярославского технологического института.

Наполненные технические вулканизаты, содержащие в качестве вулканизующего агента бис-хлорароматические вещества, характеризуются очень высокими эксплуатационными характеристиками, высокими прочностями, сопротивлением раздиру и истиранию, повышенной эластичностью и значительно превосходят серные вулканизаты по сопротивлению тепловому старению и сопротивлению многократным деформациям растяжения [10].

Таким образом, эти вещества могут иметь большое практическое значение и позволят в определенной степени решить проблему бессерной вулканизации, что является, пожалуй, главнейшим вопросом современной хи-