

Вязкость определяли в вискозиметре Оствальда при $25 \pm 0,05^\circ$. Исследование термостабильности проводили термогравиметрически.

В заключение выражаю искреннюю благодарность И. Я. Постовскому, по инициативе которого была начата данная работа.

Выводы

Показано, что бифенилтиофенсодержащие полиамиды, полученные межфазной поликонденсацией хлорангидрида 3,4-бифенилтиофен-2,5-ди-карбоновой кислоты и диаминов (гексаметилендиамин,ベンゼдин, пиперазин) по термостабильности превосходят серусодержащие полиамиды, полученные аналогичным образом, исходя из тиодиуксусной кислоты, а также полиамиды на основе тиофендикарбоновых кислот.

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
16 X 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. М. В. Мухина, И. Я. Постовский. Высокомолек. соед., 8, 1926, 1966.
2. В. П. Саржевская, К. А. Корнев, С. Е. Смирнова-Замкова, Укр. химич. ж., 30, 499, 1964; 29, 1076, 1963.
3. Y. Iwakura, K. Hayashi, Makromolek. Chem., 36, 78, 1960; РЖХим, 11C64, 1963.
4. Y. Iwakura, K. Hayashi, T. Imai, Chem. High Polymer., 16, 662, 1959; РЖХим, 55746, 1960.
5. O. Hinsberg, Ber., 43, 902, 1910.
6. O. Hinsberg, Ber., 45, 2413, 1912.
7. R. Seka, Ber., 58, 1783, 1925.
8. М. В. Мухина, Е. Ю. Цеханович, И. Я. Постовский, Изв. ВУЗов, Химия и химическая технология, 9, 589, 1966.
9. C. G. Overberger, H. J. Mallon, R. Fine, J. Amer. Chem. Soc., 72, 4958, 1950.

УДК 678.742:678.01:53

О КИНЕТИКЕ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В РАСПЛАВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА

И. А. Арьев, Ю. П. Егоров

Температурные исследования дифракции рентгеновских лучей на линейном полиэтилене (ПЭ) [1], изучение надмолекулярных структур [2, 3] позволяют предполагать, что в расплавах кристаллизующихся полимеров отсутствуют устойчивые кристаллические образования. В то же время некоторые авторы объясняют результаты своих исследований наличием в расплавах полимеров длительно существующих надмолекулярных образований (пачек) [4—8], а авторы [9—10] электронографическим методом определили межмолекулярные расстояния для таких образований в расплаве ПЭ.

Мы воспользовались для изучения расплава ПЭ методом электронного зонда, уже применявшимся ранее для исследования фазовых превращений в ПЭ [11—13]. В качестве зонда нами был выбран антрацен, внедренный в ПЭ в молекулярно-дисперсном состоянии. Электронные спектры антрацена в случае, когда он растворен в аморфных и кристаллических областях ПЭ, известны [13]. Можно было ожидать, что если в расплаве ПЭ имеются образования кристаллического типа, то в спектре антрацена будут присутствовать «кристаллические» полосы. Достаточными условиями для появления таких полос, по-видимому, являются следующие: 1) размеры хотя бы части кристаллических образований должны быть такими, чтобы в них могли поместиться молекулы зонда; 2) должны реализоваться условия для помещения молекулы зонда внутрь таких образований; 3) $\tau^* \ll \tau_k$, где τ^* — время жизни молекулы зонда в возбужденном состоянии, а τ_k — время жизни кристаллического образования.

Спектры поглощения образцов ПЭ с антраценом снимали на спектрографе ИСП-28. Источником излучения служила лампа ГСВД-120. Образец в кювете с кварцевыми окнами помещали в изготовленную нами температурную камеру, в которой он и находился на протяжении всего опыта в атмосфере азота. Камера представляла собой электрически обогреваемый стальной цилиндр с кварцевыми окнами и штуцерами для промывки ее инертным газом. Температуру измеряли хромель-копелевой термопарой, помещенной в непосредственной близости от кюветы с образцом. Кювета была отделена от латунного держателя шайбами из фторопласта-4, держатель отделялся от боковой поверхности камеры прокладкой из того же материала. Спектры ре-

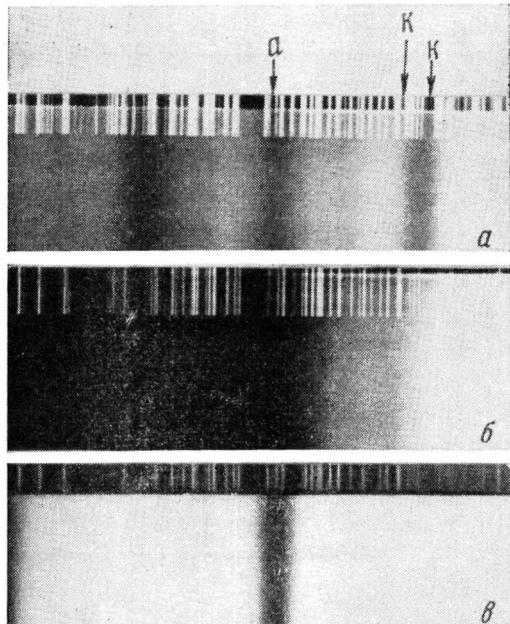


Рис. 1. Участок УФ-спектра поглощения антрацена, включающий полосы, соответствующие О—О переходам молекул, растворенных в кристаллических и аморфных областях ПЭ (отмечено стрелками):

а — термообработанный образец;
б — расплав; в — нетермообработанный образец. Толщина поглощающего слоя в расплаве 2,5 мм, в твердых образцах — на порядок меньше. Спектр сравнения — дуговой спектр железа

гистрировали на фотопластинках СП-1 чувствительностью 1 ед. ГОСТ. Интенсивность поглощения оценивали визуально, с помощью девятиступенчатого ослабителя.

Исследование проводили на ПЭ высокого давления с температурой плавления 106° и средневязкостным молекулярным весом 10^5 (характеристическая вязкость в ксиоле при 73° равна 1,21) *. Антрацен в ПЭ вводили с помощью ксиола, который затем удаляли испарением в вакууме при 80°. Исходные вещества брались в таких количествах, чтобы после испарения ксиола концентрация антрацена в ПЭ составляла 10^{-2} моль/л. Полученный продукт прессовали на лабораторном прессе при давлении 150 ат и 150°, либо образец подвергали дополнительной термообработке путем длительного выдерживания при 160° с последующим медленным охлаждением под давлением.

Спектры поглощения исходного и термообработанного образцов изображены на рис. 1. Оба спектра сняты при температуре кипения азота. На рис. 1, б приведен спектр расплава термообработанного образца, снятый при 160°. В спектре хорошо видна полоса, принадлежащая О—О-переходу в антрацене, находящемуся внутри кристаллических образований. Хотя интенсивность кристаллической полосы резко падает при переходе от твердого ПЭ к жидкому, она никогда не исчезает полностью. Если в исходном образце указанная полоса отсутствует, то в процессе плавления она постепенно проявляется, и ее интенсивность растет до некоторой небольшой предельной величины (рис. 2). Наличие этой полосы в спектре расплавленного образца свидетельствует о существовании в расплаве ЦЭ кристаллических образований, а характер изменения во времени ее интенсивности свидетельствует о флюктуационной природе таких образований.

Полученные результаты поддаются математическому описанию. По

* Авторы благодарят А. Е. Нестерова за помощь в определении молекулярного веса и Ю. Ю. Керча, определившего методом ДТА температуру плавления.

Френкелю [13], при температурах, превышающих $T_{\text{пл}}$ в кристаллизующихся жидкостях, периодически возникают и распадаются зародыши кристаллических областей. Распределение числа зародышей по их размерам характеризуется резко спадающей экспонентой. Возьмем некоторый размер r_0 , такой, чтобы в зародыше с $r \geq r_0$ могла поместиться молекула антрацена, а в зародыше с $r < r_0$ не могла. Поскольку мы не знаем истинной функции распределения, дальнейшие рассуждения будем вести для эффективного среднего зародыша $r' (r_0 < r' < \infty)$. Будем считать, что в таком среднем зародыше может поместиться только одна молекула антрацена.

Разберем теперь образец на элементарные объемы, такие, чтобы в каждом из них мог образоваться один средний зародыш. Отметим, что если молекулы антрацена находятся внутри среднего зародыша, они дают кристаллический спектр, в противном случае — «аморфный». Обозначим время жизни «среднего» зародыша τ_k , а время, которое проходит от момента разрушения зародыша до образования на его месте нового — τ_a . За время dt вероятность распада зародыша будет dt / τ_k , вероятность образования dt / τ_a , а в целом процесс описывается дифференциальным уравнением

$$dn_k = \left(\frac{n_a}{\tau_a} - \frac{n_k}{\tau_k} \right) dt, \quad (1)$$

где n_k — число средних зародышей, а n_a — число прочих элементарных объемов.

Если в условиях термодинамического равновесия расплава молекулы зонда распределить по элементарным объемам произвольным образом, то изменение числа молекул зонда, находящихся внутри средних зародышей, опишется уравнением, совершенно аналогичным уравнению (1). Решение этого уравнения даст следующее значение для коэффициента поглощения в максимуме кристаллической полосы

$$\kappa_k = AN_k = \frac{A}{\tau_k + \tau_a} \left\{ [N_k (\tau_k + \tau_a) - N \tau_k] e^{-\frac{\tau_k + \tau_a}{\tau_k \tau_a} t} + N \tau_k \right\}^* \quad (2)$$

Здесь N_k — число молекул зонда, находящихся внутри зародышей в момент времени $t = 0$, N — общее число молекул зонда, A — константа. При $t = \infty$

$$\frac{N_{k_\infty}}{N_{a_\infty}} = \frac{\tau_k}{\tau_a},$$

где $N_a = N - N_k$. В случае $N_{k_0} = 0$

$$\kappa_k = B \left(1 - e^{-\frac{\tau_k + \tau_a}{\tau_k \tau_a} t} \right), \quad (3)$$

* Вообще, в уравнениях (2) — (5) должна фигурировать оптическая плотность, однако для грубых оценок, когда измерения проводятся на одном образце, можно пользоваться приведенными выражениями.

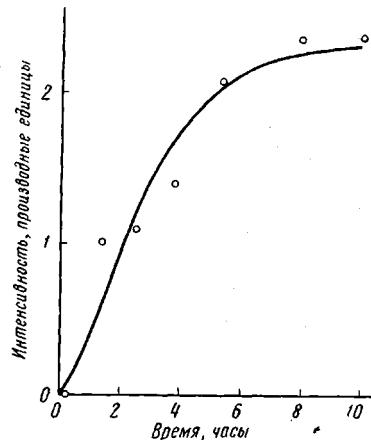


Рис. 2. Изменение интенсивности кристаллической полосы антрацена со временем при 135°: ○ — экспериментальные значения; сплошная кривая проведена согласно уравнению (5) при $\tau_k = 2$ час. (Для слабых полос интенсивность поглощения, определяемая как разность интенсивностей света падающего (I_0) на образец и прошедшего через него ($I_{\text{пр}}$), равна $I = I_0 - I_{\text{пр}} = I_0 (1 - e^{-\kappa d}) \approx \kappa d I_0$. Поэтому с достаточной точностью в уравнении (5) можно заменить κ на I/d .)

где $B = A \frac{\tau_k}{\tau_k + \tau_a} N_a$. При $N_{k_\infty} \ll N$ $\tau_k \ll \tau_a$ и

$$x_k = B \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_k}} \right). \quad (4)$$

Учет процесса установления термодинамического равновесия, если время отсчитывать от момента расплавления образца, приведет, в случае, когда в исходном образце антрацен находился только в аморфной фазе, к уравнению

$$x_k = x_\infty \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_k}} \right)^2, \quad (5)$$

где x_∞ — коэффициент поглощения кристаллической полосы при $t = \infty$.

Вывод этого уравнения станет очевидным, если учесть, что число молекул зонда, которые, в принципе, могут попасть в результате структурных превращений внутрь «средних» зародышей, пропорционально n_a . В нашей модели, как это следует из приведенных выше рассуждений, акт плавления можно отождествить с разбиением образца на средние зародыши. Поэтому, как нетрудно показать, число n_a от момента расплавления будет изменяться таким образом: $n_a = n_{a\infty} (1 - e^{-t/\tau_k})$. Отсюда уже непосредственно следует уравнение (5).

Уравнения (2) — (5), естественно, пригодны лишь для приближенного описания процессов, происходящих в расплаве полимера, ибо в них не учитывается взаимодействие молекул зонда с объектом исследования, вносящее свой вклад в энергию зародыша, а полимерная природа самого объекта нашла свое выражение лишь в пренебрежении временем жизни молекул зонда в возбужденном состоянии по сравнению с временем жизни «среднего» зародыша. Тем не менее, если влияние молекул зонда на тепловое движение в жидким полимере невелико, то эти уравнения должны дать правильное значение параметров теплового движения. Оценка времени жизни среднего зародыша по уравнению (5) дает для температуры 135° приблизительное значение $\tau_k \approx 2$ часа. Полученный результат объясняет, почему для получения спектра, приведенного на рис. 1, a, необходима длительная выдержка образца при $T > T_{pl}$ (в [11—13] эту выдержку проводили при медленном охлаждении образца до T_{pl}). Действительно, молекулы антрацена, попадающие сначала в аморфные участки, могут оказаться внутри кристаллической фазы лишь в результате коренной перестройки первичных образований, требующей длительного времени.

Наибольшее время релаксации в расплаве ПЭ, которое было определено по значениям модуля сдвига при 201° , имеет порядок одной минуты [14]. С другой стороны, если обратиться к среднему времени жизни гомогенных жидкых капель ПЭ диаметром $\sim 1 \text{ мк}$, взвешенных в инертной по отношению к ПЭ жидкости, при переохлаждении на $55,3^\circ$, то получим значение среднего времени жизни капли τ_{jk} порядка одного часа. (Очевидный расчет произведен по данным работы [15], в уравнении (1) которой экспоненциальная константа k_d заменена на $1/\tau_{jk}$.) Если принять, что абсолютное значение разности между термодинамическими потенциалами жидкой и твердой фаз при одинаковых значениях переохлаждения капель и перегрева расплава в этих пределах сохраняет порядок величины, то получится хорошее соответствие между средним временем жизни зародыша в расплаве и величиной τ_{jk} для переохлажденного жидкого ПЭ.

Авторы благодарят С. Я. Френкеля за обсуждение результатов.

Выводы

1. С помощью метода электронного зонда доказано существование в расплаве полиэтилена кристаллических образований, имеющих флюктуационный характер.

2. Получено уравнение, описывающее зависимость коэффициента поглощения в максимуме полосы, принадлежащей молекулам зонда, находящимся внутри кристаллических образований, от времени и определен порядок времени жизни эффективного среднего зародыша.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
24 X 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. C. H. Baker, L. Mandelkern, J. Polymer Sci., B3, 339, 1965.
2. P. J. Flory, A. D. McIntire, J. Polymer Sci., 18, 592, 1955.
3. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, К. Т. Шапошникова, Высокомолек. соед., 7, 385, 1965.
4. J. Rabesia, A. Kavacs, J. Appl. Phys., 32, 2314, 1961.
5. Ю. К. Годовский, Ю. П. Барский, Высокомолек. соед., 8, 395, 1966.
6. Ю. И. Мелентьев, А. А. Тагер, А. А. Семухина, Пласт. массы, 1966, № 5, 39.
7. М. А. Натов, Е. Хр. Джаларова, Высокомолек. соед., 8, 1841, 1966.
8. Г. В. Винокуров, Ю. Г. Яновский, Л. М. Чернова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 8, 2072, 1966.
9. Ю. К. Овчинников, Г. С. Маркова, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 170, 1368, 1966.
10. Ю. К. Овчинников, Г. С. Маркова, Высокомолек. соед., A9, 449, 1967.
11. Е. Г. Мойся, Ю. П. Егоров, Ж. прикл. спектроскопии, 1, 363, 1964.
12. G. R. Eggo, E. G. Mojsu, J. Polymer Sci., C16, 2031, 1967.
13. Е. Г. Мойся, Е. В. Моздор, И. А. Арьев, Ю. П. Егоров, Сб. Спектроскопия полимеров, изд-во «Наукова думка», Киев, 1968, стр. 60.
14. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд-во АН СССР, 1945.
15. C. J. Aloisio, S. Matsuoka, B. Maxwell, J. Polymer Sci., 4, A-2, 113, 1966.
16. R. L. Cormia, F. P. Price, D. Turnbull, J. Chem. Phys., 37, 1933, 1962.

УДК 678.(675+86)

ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИИМИДЫ ТРЕХМЕРНОЙ СТРУКТУРЫ

Е. Б. Тростянская, Е. С. Венкова, Ю. А. Михайлин

Работоспособность под нагрузкой изделий из линейных полииimidов в зависимости от температуры стеклования лежит в пределе 250—400° [1, 2]. Синтез полииimidов пространственной структуры повышает температурный предел работоспособности изделий, сближая его с температурой деструкции [3, 4].

Нами исследован трехстадийный синтез фосфорсодержащих полииimidов, заключающийся в получении фосфорсодержащих амидокислот на основе триаминометиленфосфиноксида (ТАМФО) [5] с ангидридными, аминными и кислотными концевыми группами, дегидратацией их в имидоангидриды, амины и кислоты с последующим отверждением в фосфорсодержащие полииimidы, полииimidамиды и полииimidэфиры трехмерной структуры.

Из ТАМФО и диангидрида пиromеллитовой кислоты (ДАПК) мы синтезировали бис-ди-(аминометилен)фосфиноксидметиленпиromеллит-амидокислоту — амидофосфиноксидамины

