

**СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ
ИЗМЕНЕНИЙ В ПОЛИТРИФТОРХЛОРЭТИЛЕНЕ
ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ХРУПКОСТИ ДО РАСПЛАВА**

O. A. Никитина, Н. А. Словохотова, В. А. Карагин

Целью данной работы было исследование структурных изменений в процессе плавления кристаллического политрифтоторхлорэтилена с последующим изучением как процессов разрушения структуры расплава при определенной температуре в зависимости от времени, так и процессов структурообразования в расплаве. Попутно исследовали изменение структуры полимера в кристаллическом состоянии при изменении температуры от -110° до температуры плавления. В работе был использован метод ИК-спектроскопии.

Методика исследования

Политрифтоторхлорэтилен (ПТФХЭ) очищали осаждением из горячего раствора в мезитолене при его медленном охлаждении. Очищенный полимер освобождали от остатков растворителя в вакууме. Образцы для измерения ИК-спектров приготавливали в виде пленок толщиной 30, 15 и 10 μm горячим прессованием при температуре 250°. Полученные пленки подвергали отжигу при температуре 200° в течение 6 час.

При исследовании спектров расплава пленку полимера помещали в разборную кювету постоянной толщины, которую зажимали в нагревателе. Спектры снимали на приборе UR-10 в области 400—1500 см^{-1} , спектральная ширина щели была равна 3 см^{-1} .

Исследование процессов релаксации в расплаве полимера производилось по изменению интенсивности полосы 437 см^{-1} следующим образом: полимер быстро нагревали (10—20 град/мин) от 40 до 220° и спектр записывали в области 400—500 см^{-1} через каждые 8 мин. до тех пор пока интенсивность полосы 437 см^{-1} не принимала постоянного значения. Затем температуру повышали до 245° и образец выдерживали при этой температуре также до постоянства интенсивности полосы 437 см^{-1} , после чего температуру снижали до 220° с последующей регистрацией спектральных изменений. Затем вновь полимер нагревали до 245°. Измерение спектров в области температур от -110 до 105° проводили в кювете, описанной в работе [1].

Экспериментальные данные и их обсуждение

Как видно из рис. 1, понижение температуры ведет к увеличению интенсивности почти всех полос в спектре ПТФХЭ, и, по-видимому, поэтому при низкой температуре (-110°) в спектре появляется ряд дополнитель-

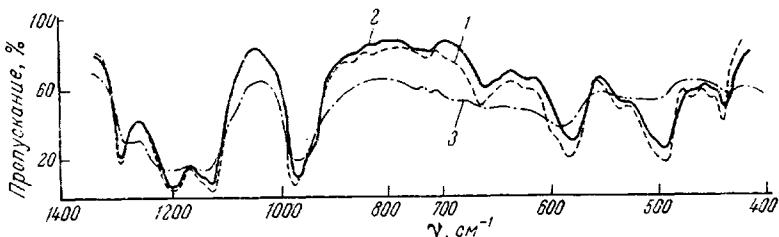


Рис. 1. ИК-спектр ПТФХЭ ($d = 0,01 \text{ м.м.}$) при -220 (1), 35 (2) и 250° (3)

ных полос: 450, 470, 830 и 870 см^{-1} . При плавлении полимера в его спектре наблюдается резкое увеличение фона и полуширины полос поглощения, уменьшение их интенсивности и некоторый сдвиг их максимумов, что ранее наблюдал Матцую [2]. По-видимому, это обусловлено тем, что процесс плавления связан с поворотной изомеризацией [3], а также с увеличением амплитуд крутильных колебаний полимерной цепи [4].

Увеличение интенсивности полосы 755 см^{-1} в спектре при плавлении ПТФХЭ можно рассматривать как свидетельство увеличения концентрации поворотного изомера, соответствующего аморфному разупорядоченному состоянию полимера.

Полосы 1290, 580, 490 и 437 см^{-1} были отнесены Матцуо [2] к полосам кристалличности на основании того, что интенсивность этих полос растет с увеличением степени кристалличности полимера. Очевидно, что эти полосы связаны с регулярностью цепи полимера в кристаллическом состоянии. Однако, они не исчезают полностью выше температуры плавления, вплоть до 265° . Этот факт указывает на то, что и в расплавленном поли-

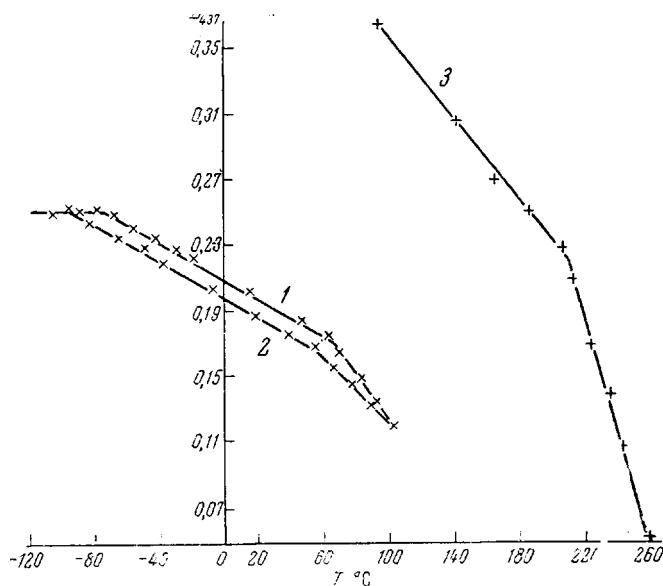


Рис. 2. Температурная зависимость оптической плотности полосы 437 см^{-1} (D_{437}) в спектре ПТФХЭ при нагреве от -110 до 102° (1) и при охлаждении от 102 до -110° (2); при нагреве от 90 до 260° (3). Толщина пленки ПТФХЭ для 1 и 2 равна $0,01 \text{ мм}$, для 3 — $0,03 \text{ мм}$

мере сохраняются упорядоченные структурные элементы, где цепь полимера находится в той же конформации, как и в кристалле. Более подробно была исследована температурная зависимость полосы 437 см^{-1} , которая относится к деформационным колебаниям группы СFCI [5]. При повышении температуры в интервалах от -75 до 68° , от 68 до 212° и от 212 до 265° эта зависимость линейна (рис. 2). В точках -75 , 68 и 212° имеются изломы, после которых наблюдается увеличение углов наклона прямых, соединяющих эти точки. Выше точки плавления 212° наблюдается наиболее резкий спад оптической плотности D_{437} полосы 437 см^{-1} с ростом температуры. Это указывает на то, что скорость изменения конформационного равновесия резко увеличивается, т. е. концентрация поворотного изомера, соответствующего регулярности цепи в кристаллическом состоянии полимера, резко падает. При нагреве полимера от 40 до 220° время установления τ постоянного значения оптической плотности полосы 437 см^{-1} при 220° D_{437}^{220} равно 85 мин. (рис. 3). При дальнейшем нагревании полимера от 220 до 245° время установления постоянной величины D_{437}^{245} равно 50 мин. Эти данные указывают на то, что падение интенсивности полосы 437 см^{-1} при нагревании полимера выше точки плавления идет с измери-

мой скоростью до определенной величины, соответствующей определенной концентрации связанного с этой полосой конформационного изомера. Но эта концентрация не равновесна, ибо при охлаждении полимера от 245 до 220° достигаемая предельная величина оптической плотности полосы 437 см⁻¹ при 220° D_{437}^{220} имеет меньшее значение, чем при нагреве от 40 до 220°. При повторном нагреве от 220 до 245° вся кривая зависимости оптической плотности от времени идет ниже, чем при первом нагреве.

Следовательно, при нагревании полимера от температуры ниже его температуры плавления наблюдается запаздывание в дезориентации полимерных цепей, и в расплаве сохраняются элементы упорядоченной структуры, имеющие флюктуационный характер.

При охлаждении расплавленного полимера для температурной зависимости оптической плотности полосы 437 см⁻¹ наблюдается гистерезис и точки излома прямых, изображающих эту зависимость, смещаются к более низким значениям. В области температуры плавления ПТФХЭ гистерезис наблюдал и Матцю [6], согласно его и нашим данным температура кристаллизации смещается при охлаждении расплавленного полимера к 195°. Вторая точка излома от 68 смещается к 52°. Очевидно, эта точка соответствует процессу стеклования полимера. По данным Мандельберна [7] температура стеклования (T_c) ПТФХЭ равна 45°. Несколько

Рис. 3. Скорость изменения оптической плотности полосы 437 см⁻¹ в спектре ПТФХЭ при нагреве от 40 до 220° (1), от 220 до 245° (2), при охлаждении от 245 до 220° (3) и при повторном нагреве от 220 до 245° (4)

1 — 85; 2 — 50; 3 — 70; 4 — 45 мин.

повышенное значение T_c , полученное нами, по-видимому, объясняется довольно высокой скоростью изменения температуры стеклования прямая имеет меньший наклон, т. е. интенсивность полосы изменяется более медленно в зависимости от температуры. Очевидно, это связано с тем, что никаких конформационных изменений ниже T_c не должно происходить, и изменение интенсивности полос может быть обусловлено только изменением взаимодействия соответствующих им колебаний атомов в молекуле с крутильными колебаниями цепи [8].

Третья точка излома от -75° смещается к -95°. Ниже ее интенсивность полосы перестает меняться. Вероятно, третья точка излома соответствует температуре хрупкости, при которой происходит полная фиксация всех звеньев полимерной молекулы. Следовательно, постепенное замораживание крутильных колебаний полимерной цепи при понижении температуры ведет к увеличению интенсивности полосы «кристалличности» 437 см⁻¹ в спектре. При полном вымораживании этих колебаний полимерной цепи ниже температуры хрупкости интенсивность полосы перестает зависеть от температуры.

Выводы

1. В расплаве полимера сохраняются упорядоченные структурные элементы, имеющие временной флюктуационный характер.
2. Интенсивность полосы «кристалличности» 437 см⁻¹ в спектре ПТФХЭ линейно зависит от температуры.

3. В области температур плавления, стеклования и хрупкости наблюдаются изломы на прямых, выражающих зависимость интенсивности полосы 437 см^{-1} от температуры.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карапова

Поступила в редакцию
3 VII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Walsh, J. B. Willis, J. Chem. Phys., 18, 552, 1950.
2. H. Matsuo, J. Bull. Chem. Soc. Japan, 30, 593, 1957.
3. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд-во АН СССР, 1959.
4. C. W. Bunn, J. Polymer Sci., 16, 323, 1955.
5. С. Янг, С. Кримм, Сб. Физика полимеров, Изд-во иностр. лит., 1960, стр. 277.
6. H. Matsuo, J. Polymer Sci., 21, 331, 1956.
7. L. Mandelkern, G. M. Martin, F. A. Quinn, J. Keserch, Nat. Bur. Standard, 58, 137, 1957.
8. Ф. Ф. Сухов, Н. А. Словохотова, В. А. Каргин, Д. М. Марголин, Ж. прикл. спектроскопии, 6, 388, 1967.

УДК 541.64:678.675

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ДИХЛОРАНГИДРИДА ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ С 2,4-ДИАМИНОДИФЕНИЛОМ

*Г. С. Матвелашили, О. Я. Федотова, В. М. Гудашева,
Г. С. Колесников*

Ароматические полиамиды представляют большой научный и практический интерес в свете создания новых термостойких полимерных материалов. Ароматические полиамиды обладают высокими температурами разложения, повышенной термо- и теплостойкостью, хорошими электрическими и механическими свойствами. Этим обусловлен повышенный интерес к указанным полимерам. Однако в настоящее время ароматические полиамиды изучены недостаточно, что можно объяснить некоторыми специфическими свойствами полностью ароматических полиамидов, а также большими затруднениями, встречающимися при синтезе полиамидов с достаточно высоким молекулярным весом, пригодных для практического применения. Поэтому понятно то внимание, которое уделяется в последнее время изучению закономерностей синтеза высокомолекулярных ароматических полиамидов [1—4].

Нам представлялся интересным синтез нового ароматического полиамида на основе дихлорангидрида терефталевой кислоты и 2,4-диаминодифенила (ДАД), изомерного бензидину.

Попытки получения высокомолекулярных ароматических полиамидов из указанных выше соединений поликонденсацией на границе раздела фаз успеха не имели. Поэтому нами был выбран метод низкотемпературной поликонденсации в растворе. В качестве растворителя нами был использован N,N-диметилацетамид (ДМАА), являющийся одновременно растворителем и акцептором хлористого водорода.

Следует отметить, что анализ литературных данных, относящихся к синтезу ароматических полиамидов в растворе, показывает, что в зависимости от характера исходных соединений и образующегося полимера условия проведения реакции поликонденсации меняются в широких пределах [1—6]. Поэтому при синтезе новых полиамидов на основе ДАД мы считали необходимым изучение основных закономерностей реакции образования полиамидов (на примере поли-2,4-дифенилтерефталамида) и определение оптимальных условий их синтеза.