

Отсюда среднее значение температуры текучести селена можно считать равной 45°.

Из рис. 4 далее видно, что значения температуры текучести селена при различных временах действия (растягивающей) силы различны.

Таким образом, исследование температурной зависимости деформации селена позволило определить температуру текучести, которую не удавалось оценить посредством измерения других его свойств [8—10].

Выводы

1. Определена температура текучести аморфного селена методом изучения зависимости деформации от температуры.

2. Показано, что переход аморфного селена в вязко-текучее состояние зависит не только от структуры самого селена, но и от природы введенной примеси и режима деформации.

Институт физики
АН АзербССР

Поступила в редакцию
25 I 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, Изд-во Моск. гос. ун-та, 1960.
2. Т. И. Соловова, Диссертация, 1963.
3. С. Н. Журков, Э. В. Томашевский, Ж. техн. физ., 25, 66, 1955.
4. Х. М. Халилов, Б. Б. Кулев, Физика твердого тела, 7, 2847, 1965.
5. Б. Б. Кулев, С. А. Абасов, Х. М. Халилов, Физика твердого тела, 7, 1860, 1965.
6. Kh. M. Khalilov, B. B. Kuliev, F. A. Gambarov, Physica Status Solidi, 26, K 113, 1968.
7. A. V. Tobolsky, G. N. Owen, A. Eisenberg, J. Colloid Sci., 17, 787, 1962.
8. С. У. Джалилов, Сб. Научн. конференции молодых ученых и аспирантов АН АзербССР, сер. физ.-техн. и мат. наук, Баку, 1966.
9. К. К. Мамедов, И. Г. Керимов, М. И. Мехтиев, М. И. Велиев, Сб. Химическая связь в полупроводниках и термодинамика, изд-во «Наука и техника», 1966, стр. 174.
10. Х. М. Халилов, К. И. Рзаев, Изв. АН АзербССР, сер. физ.-техн. и мат. наук, 1966, № 3, 71.

УДК 66.095.26 : 678.674

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ β,β -ДИМЕТИЛ- β -ПРОПИОЛАКТОНА В ПРИСУТСТВИИ КИСЛЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Ю. Н. Сазанов, Н. А. Глухов, М. М. Котон

Как было показано в предыдущей работе [1], β,β -диметил- β -пропиолактон (ДМПЛ) в присутствии катализаторов основного характера полимеризуется очень медленно и дает полимер невысокого молекулярного веса. Было высказано предположение, что на ход процесса влияет повышение электрофильности β -углеродного атома, обусловленное наличием метильных заместителей. Можно было ожидать, что использование кислых катализаторов для полимеризации указанного мономера приведет к ускорению процесса, тем более, уже известно [2], что полимеризационная активность β -лактонов возрастает при переходе от а- к β -алкильным заместителям.

С целью выяснения влияния кислых катализаторов проведена полимеризация ДМПЛ в присутствии гексафторфенилдиазонийфосфата, а также таких катализаторов, как PF_5 , PCl_5 , P_2O_5 и AlCl_3 .

Экспериментальная часть

Мономер. Синтез, очистка и способ полимеризации ДМПЛ, за исключением случая применения PF_5 , аналогичны применявшимся ранее способам [1].

Катализаторы. Гексафторфенилдиазонийфосфат, P_2O_5 , PCl_5 и AlCl_3 — продажные препараты, причем последние два перегоняли непосредственно перед применением. PF_5 получали при пиролизе гексафтордиазонийфосфата.

Полимеризация в присутствии PF_5 . В раствор 5 г ДМПЛ в толуоле пропускали совместно с током сухого аргона PF_5 (0,01 моль на моль мономера), который одновременно получали циролизом гексафторфенилдиазонийфосфата при 140—150°; реакцию проводили при —10, 0, 20—25°. После пропускания всего количества PF_5 , реакционную колбу закрывали и выдерживали при указанных температурах в течение заданного времени.

Выделение, очистка и анализ полимеров. После вскрытия ампул продукты реакции растворяли в хлороформе или бензole и осаждали петролейным эфиrom. Полученный полимер дважды переосаждали из хлороформа петролейным

эфиrom и сушили в вакууме при 40°. Для всех синтезированных полимеров проводили элементарный анализ и снимали ИК-спектры. Молекулярные веса полимеров определяли на основании вискозиметрических измерений (в хлороформе при 25°) и

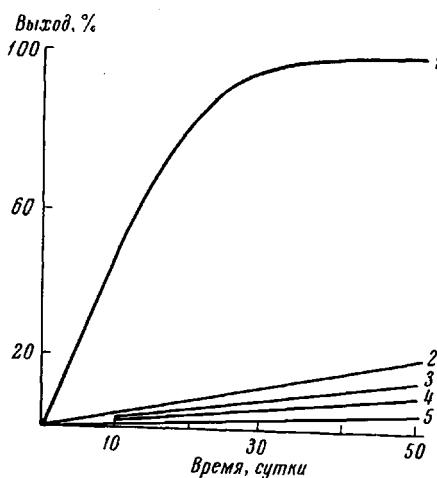


Рис. 1. Полимеризация ДМПЛ в присутствии кислых катализаторов (0,01 моль/моль мономера) при 22—25°:

1 — PF_5 ; 2 — гексафторфенилдиазонийфосфат; 3 — PCl_5 ; 4 — P_2O_5 ; 5 — AlCl_3

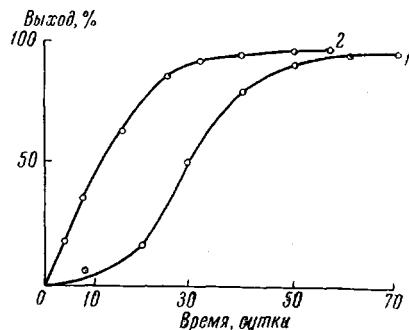


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации ДМПЛ от природы катализатора (условия опыта аналогичны приведенным на рис. 1):

1 — триэтиламин; 2 — гексафторфенилдиазонийфосфат

по методу концевых групп (для полимеров с молекулярным весом <1000). Для образца с наибольшим молекулярным весом проведены дифференциальный термический и термогравиметрический анализы на дериватографе системы Паулика — Эрдена при скорости нагревания 8 град/мин и весе навески 100 мг.

Результаты опытов и их обсуждение

На основании результатов, полученных при полимеризации ДМПЛ в присутствии кислых катализаторов, приведенных на рис. 1, видно, что полимеризация исходного мономера протекает с низкой скоростью, и 100%-ный выход полимера достигается за 30—50 суток. Наилучшие результаты по выходу полимера получены при проведении процесса при 20—25° и концентрации катализатора 0,01 моль/моль мономера; понижение температуры реакции приводит к резкому замедлению процесса. Повышение температуры полимеризации вызывает декарбоксилирование мономера. Наиболее эффективным из примененных катализаторов оказался PF_5 ; в присутствии остальных катализаторов за тот же период времени происходило лишь образование олигомеров с выходом не более 20% и с коэффициентом полимеризации 5—8. Молекулярные веса синтезированных полимеров не превышают молекулярного веса полимера ДМПЛ, синтезированного в присутствии триэтиламина [1]. Однако при сравне-

нии процесса полимеризации в присутствии основных и кислых катализаторов (рис. 2) видно, что скорость образования полимера в присутствии кислого катализатора значительно превышает скорость образования полимера в присутствии основного катализатора.

Если предположить ступенчатый характер полимеризации лактонов, состоящий из реакций зарождения и роста, и рассчитать по известному методу [3] соответствующие константы этих реакций k_1 и k_2 для случая полимеризации в присутствии триэтиламина и PF_5 , то получим следующие значения: для триэтиламина $k_1 = 3.83 \cdot 10^{-6} \text{ л} \cdot \text{моль}/\text{мин}$, $k_2 = 5.5 \cdot 10^{-4} \text{ л} \cdot \text{моль}/\text{мин}$, для $\text{PF}_5 - k_1 = \Delta T = 3.1 \cdot 10^{-5} \text{ л} \cdot \text{моль}/\text{мин}$, $k_2 = 4.43 \cdot 10^{-4} \text{ л} \cdot \text{моль}/\text{мин}$.

Эти расчеты также подтверждают большую эффективность кислых катализаторов по сравнению с основными. Однако при сравнении значений молекулярных весов полимеров, полученных как в присутствии триэтиламина, так и в присутствии PF_5 , найденных экспериментальным путем, с вычисленными на основании

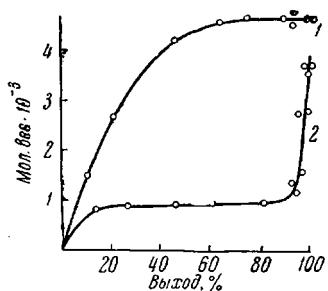


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость молекулярного веса полимера от выхода (условия опыта аналогичны приведенным на рис. 1, продолжительность полимеризации 50 суток):

1 — триэтиламин, 2 — гексафторфенилдиазонийfosfat (молекулярный вес измеряли двумя методами — вискозометрически и по концевым группам, расхождение значений 5—10%).

Рис. 4. Кривые ДТА и ТГА полимера ДМПЛ (мол. вес 3500) на воздухе при скорости нагревания 8 град/мин. (Полимер получен в присутствии PF_5 — концентрация 0,01 моль/моль мономера, температура 20—25°, продолжительность 50 суток.)

предложенного выше механизма, оказалось, что расчетные величины выше экспериментальных. На рис. 3 показано изменение молекулярного веса полимера в зависимости от конверсии, откуда видно замедление и постепенная остановка роста цепи (около 50—60%-ной конверсии) в случае полимеризации ДМПЛ в присутствии триэтиламина (кривая 1, рис. 3), что можно, вероятно, объяснить налипанием реакции обрыва или передачи цепи. При полимеризации в присутствии PF_5 (кривая 2, рис. 3) наблюдается аналогичная картина уже при 10%-ной конверсии; однако при достижении глубины полимеризации около 90% наблюдалось дальнейшее резкое увеличение молекулярного веса с течением времени, что можно объяснить взаимодействием полимерных цепей друг с другом с образованием более длинных макромолекул. В пользу такого предположения говорит также количественное соотношение олигомеров и твердых полимеров, образующихся в ходе реакции, где на ранней стадии в основном образуются олигомеры, а по мере исчерпания мономера уменьшается содержание олигомеров и возрастает содержание полимеров с максимальным молеку-

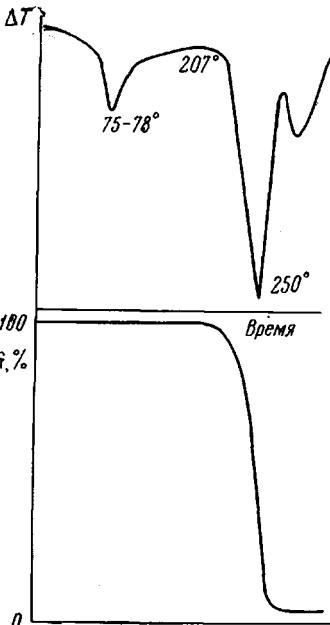


Рис. 4

лярным весом, что особенно заметно при конверсии 90% и более. Однако возрастание молекулярного веса происходит лишь до определенного предела (3000—4000), что можно объяснить преобладанием на данном этапе реакции обрыва.

Все синтезированные в присутствии указанных кислых катализаторов полимеры представляют собой полиэфиры, что подтверждено данными ИК-спектроскопии. Продукты в виде вязких жидкостей (олигомеры с молекулярным весом не более 1000) или твердые полимеры с молекулярным весом 3000—4000 растворимы в обычных органических растворителях и по данным ДТА плавятся при 75—95°. Термогравиметрическое исследование образцов с максимальным молекулярным весом (рис. 4) показало, что синтезированный полимер термостабилен на воздухе до 205—207° (практически не теряет в весе до указанной температуры); выше этой температуры происходит быстрая деструкция продукта с потерей в весе ~ 96% при 240—250°. Как видно из термограммы, процесс деструкции происходит с большим поглощением тепла, что указывает на отсутствие термоокислительных реакций при разрушении полимерной цепи.

Выходы

1. β,β -Диметил- β -пропиолактон полимеризуется в массе в присутствии гексафторфенилдиазонийфосфата, PF_5 , PCl_5 , P_2O_5 и AlCl_3 .
2. Определены константы скорости зарождения и роста при полимеризации β,β -диметил- β -пропиолактона в присутствии PF_5 и $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$.
3. Полимер β,β -диметил- β -пропиолактона представляет собой сложный полиэфир, термостабильный до 200°.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
22 II 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Н. Сазанов, Н. А. Глухов, М. М. Котон, Высокомолек. соед., **B10**, 8, 1968.
2. T. Tsuda, T. Shimizu, Y. Yamashita, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sect., **10**, 1661, 1964.
3. А. А. Коротков, А. Ф. Подольский, Высокомолек. соед., **8**, 332, 1966.

УДК 678. 742 : 678.01 : 53

ВЛИЯНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР НА ДИНАМИЧЕСКИЕ МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИПРОПИЛЕНА

Г. М. Бартенев, Ю. В. Зеленев, Л. А. Осинцева,
З. Я. Берестнева, В. Г. Калашникова, В. А. Каргин

Проведенные ранее исследования показали [1, 2], что как для твердых, так и для каучукоподобных полимеров в широком интервале температур проявляется зависимость динамических механических свойств от типа и размеров надмолекулярных образований, меняющихся в процессе изменения механической и термической истории образцов. В связи с тем, что и релаксационные свойства полимеров тесно связаны с их структурой, представляет интерес исследование процессов механической релаксации с одновременным наблюдением структуры полимеров прямыми оптическими и рентгенографическими методами. В настоящей работе приводятся результаты исследования взаимосвязи надмолекулярной структуры и динамических механических свойств полипропилена (ПП).