

Выводы

1. Изучено влияние ряда солей металлов первой группы периодической системы элементов (HCl, LiCl, LiBr, LiI, LiNO₃, LiSCN, NaSCN, KSCN, NaNO₃) на молекулярный вес ароматических полиамидов, синтезируемых в растворе в диметилацетамиде.

2. Показано, что величина молекулярного веса получаемых полиамидов зависит от природы соли, применяемой при синтезе.

Научно-исследовательский институт
синтетических волокон

Поступила в редакцию
8 II 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Roques, J. Néel, Compt. rend., C264, 63, 1967.
2. J. Preston, J. Polymer Sci., 4, A-1, 529, 1966.
3. F. Dobinson, J. Preston, J. Polymer Sci., 4, A-1, 2093, 1966.
4. A. H. Frazer, F. T. Wallenberger, J. Polymer Sci., A2, 1147, 1964.
5. S. Motoo, S. Toshiyuki, J. Polymer Sci., B4, 869, 1966.
6. Л. М. Валецкий, А. С. Лебедева, Химия и технол. полимеров, 1967, № 3, 52.
7. В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, А. А. Федоров, Высокомолек. соед., B10, 111, 1968.
8. Г. Моравец, Макромолекулы в растворе, изд-во «Мир», 1967, стр. 78.
9. Англ. пат. 871580, 1961; Chem. Abstrs., 56, 6168, 1962.
10. В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Химич. волокна, 1965, № 4, 22,
11. D. A. Lee, Inorgan. Chem., 3, 289, 1964.
12. В. С. Якубович, Н. Н. Вознесенская, Г. И. Браз, И. Е. Кардаш, А. Я. Ардашников, А. Н. Праведников, А. Я. Якубович, Высокомолек. соед., A9, 1973, 1967.

УДК 678.763:678.01:53

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ПЛАСТИФИКАТОРОВ НА СТЕПЕНЬ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ ЛАТЕКСНЫХ ПОЛИХЛОРОПРЕНОВЫХ ПЛЕНОК

*Р. Л. Вольченко, Г. П. Щербачев, В. Н. Проворов,
В. В. Черная, В. Е. Гуль*

В настоящее время считается общепринятым [1], что пластификация полимеров является одним из методов их структурной модификации. Изучению влияния пластификаторов на кристаллические образования жесткоцепных кристаллизующихся полимеров посвящено ряд работ [2—4]. Эти работы позволили установить основные закономерности действия пластификаторов на структуру полимеров. Сравнительно мало работ посвящено изучению влияния пластификации на кристаллическую структуру эластомеров и практически отсутствуют работы по исследованию влияния пластификаторов на кристалличность эластомеров на стадии латекса.

В данном сообщении будут приведены некоторые результаты исследования процессов кристаллизации хлоропренового полимера на стадии латекса.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были взяты хлоропреновые латексы наириты Л-7 и ЛНТ.

Первый латекс получают при температуре полимеризации 40°, в результате чего полимер имеет сравнительно нерегулярное строение. Способность к кристаллизации у него проявляется при низких температурах, либо при растяжении, либо при длительном хранении (4—5 месяцев) в условиях комнатной температуры.

Латекс ЛНТ синтезируют при 5°, что обеспечивает получение полимера с довольно регулярной структурой, способного кристаллизоваться уже в условиях комнатных температур.

В качестве пластификаторов были взяты соединения различной совместимости с полимером хлоропренового латекса. Совместимость оценивали по величине параметра Хаггинса — μ [5], характеризующего величину межмолекулярного взаимодействия в системе полимер — пластификатор. Известно, что чем выше параметр μ , тем хуже совместимость [6].

Результаты определения параметра μ для исследованных систем приведены в таблице.

Пластификаторы вводили в латексы в виде эмульсий, приготовленных по рецепту: пластификатор — 100 вес. ч.; олеиновая кислота — 4 вес. ч.; триэтаноламин — 2 вес. ч.; вода — 30 вес. ч.

Пленки из латексной смеси получали методом ионного отложения [7] на фиксаторе — водном, незагущенном растворе хлористого кальция (16%). Толщина полученных пленок была $0,06 \pm 0,02 \text{ мкм}$.

Степень кристалличности в пленках определяли с применением метода инфракрасной спектрофотометрии.

Как было показано в работе [8], проведенной с целью изучения структуры неопределя, о степени кристалличности можно судить по отношению интенсивности полос поглощения при $10,5 \text{ мкм}$ (952 см^{-1}) или $12,8 \text{ мкм}$ (780 см^{-1}) к интенсивности поглощения полосы спектра при $6,9 \text{ мкм}$ (1660 см^{-1}). Последняя является внутренним стандартом для полихлоропрена.

На основании наших опытных данных [9] (780 см^{-1}) обладает большей чувствительностью

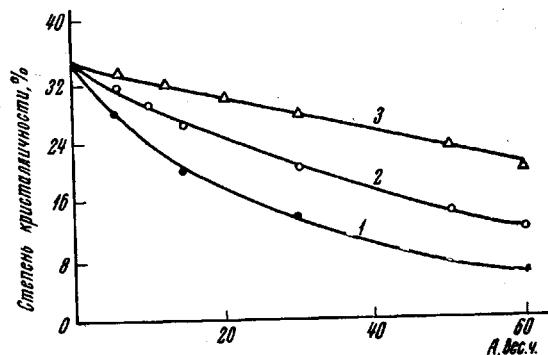


Рис. 1. Зависимость степени кристалличности пленок из хлоропренового латекса нарида ЛНТ от содержания пластификаторов (A): 1 — дибутилсебацинат; 2 — эфир 7; 3 — вазелиновое масло

Проведенные опыты показали незначительное в указанных пределах, на интенсивность поглощения измеряли на спектrogramмах с применением метода базовых линий [10].

Степень кристалличности θ рассчитывали по формуле:

$$\theta = \frac{I_{12,8}}{I_{6,9}} \cdot 100\%,$$

где $I_{12,8}$ — интенсивность полосы поглощения при $12,8 \text{ мкм}$; $I_{6,9}$ — интенсивность полосы поглощения при $6,9 \text{ мкм}$.

Воспроизводимость показаний прибора проверяли перед снятием каждой серии спектров испытываемых образцов по стандартной пленке полистирола. Точность измерения составляла $\pm 2\%$.

На рис. 1 представлена зависимость общей степени кристалличности пленок из ЛНТ от содержания пластификаторов *.

Наименование исследованных пластификаторов и величина параметра μ

Наименование	Параметр Хаггинса, μ
Дибутилсебацинат (ДБС)	0,33
Эфир 7 *	0,38
Вазелиновое масло (ВМ)	0,86

* Эфир на основе диэтиленгликоля и жирных кислот C_8-C_{10} .

полоса поглощения при $12,8 \text{ мкм}$ к изменению кристалличности, чем полоса при $10,5 \text{ мкм}$ (952 см^{-1}) и поэтому была нами выбрана для исследования. Спектrogramмы попадали на инфракрасном спектрофотометре ИКС-14 с применением призмы из монокристалла NaCl .

Для создания низких температур был изготовлен специальный криостат, приспособленный для снятия ИК-спектров с пленок при низких температурах. Охлаждение проводили смесь твердой углекислоты со спиртом.

Постоянную температуру устанавливали и измеряли с помощью терморегулятора и термопары. Смотровые окошки в криостате были изготовлены из отшлифованных пластин монокристалла NaCl . Из латексных пленок вырезали диски диаметром 50 мкм , которые надевали при небольшом растяжении на пластмассовое кольцо, имеющее выемку по образующей, и закрепляли. Влияние толщины, меняющейся

* Пленки из ЛНТ здесь и дальше испытывали при комнатной температуре.

Как следует из этих данных, степень кристалличности непластифицированных пленок составляла 34 %. По мере увеличения содержания пластификатора, независимо от типа пластификатора, происходит снижение степени кристалличности. При этом хорошо совмещающиеся с полимером — ДБС и эфир 7 снижают степень кристалличности в большей степени, чем плохо совмещающийся пластификатор (ВМ).

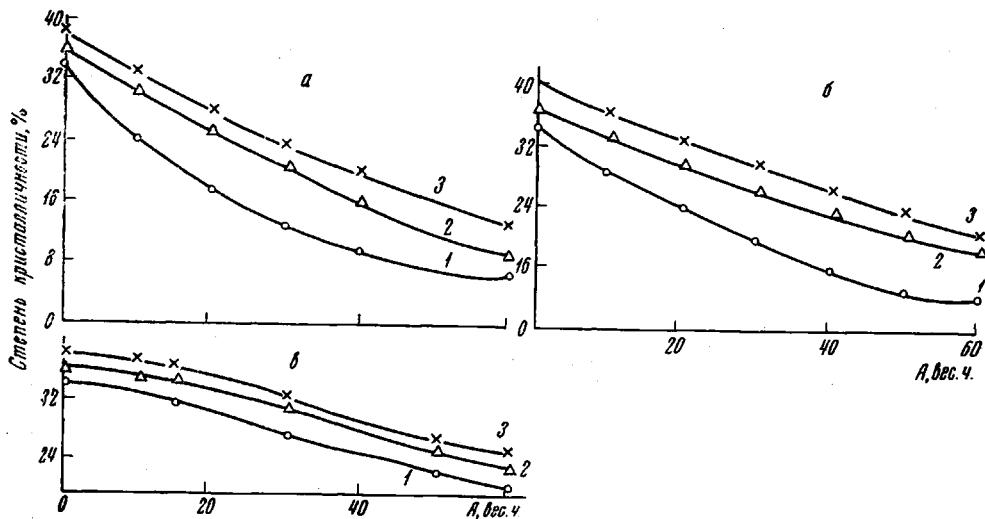


Рис. 2. Зависимость степени кристалличности пленок из хлоропренового латекса наирита ЛНТ от содержания пластификатора (A): дигидрилсебацинат (а), эфира 7 (б) и вазелинового масла (в) при различном времени хранения пленок (сутки):

1 — 1; 2 — 10; 3 — 20

Длительность хранения пленок из ЛНТ перед испытанием при комнатной температуре приводит к увеличению степени кристалличности как в непластифицированных, так и в пластифицированных пленках. Эти данные представлены на рис. 2.

Из этих данных следует, что больше всего зависит степень кристалличности от времени выдержки в пленках из ЛНТ, пластифицированных ДБС. В непластифицированных пленках и пластифицированных ВМ увеличение степени кристалличности со временем выдержки выражено слабее.

Для пленок из наирита Л-7 наблюдается несколько иная картина зависимости общей степени кристалличности от содержания пластификатора, чем для пленок из ЛНТ.

ИК-спектры для пленок из Л-7 получали при температуре -10° после выдержки образцов в течение двух часов. Как следует из дан-

Рис. 3. Зависимость степени кристалличности пленок из хлоропренового латекса наирита Л-7 от типа и дозировок пластификатора:
1 — эфир 7; 2 — вазелиновое масло; 3 — дигидрилсебацинат

ных, представленных на рис. 3, увеличение содержания различных пластификаторов в пленке из Л-7 по-разному влияет на общую степень кристалличности. Если введение плохо совмещающегося пластификатора

ВМ — приводит к монотонному уменьшению степени кристалличности, то введение таких пластификаторов, как ДБС и эфира 7, приводит к получению экстремальных зависимостей. Максимум степени кристалличности для пленок, пластифицированных ДБС, наблюдался при сравнительно небольшом содержании пластификатора — 4 вес.ч., а для пластифицированных эфиром 7 — при 10 вес.ч.

Аналогичное действие малых добавок пластификаторов наблюдали Волкова и Волькенштейн [11] при пластификации натурального каучука дибутилфталатом.

Наличие максимума на кривых может быть объяснено следующим образом.

Как известно, скорость кристаллизации зависит от двух факторов: от скорости образования центров кристаллизации и от скорости роста кристаллов. Введение пластификаторов влияет на оба эти фактора. С одной стороны, введенный пластификатор способствует увеличению подвижности молекулярных цепей и тем самым способствует росту кристаллов [12, 13], с другой стороны, пластификатор уменьшает скорость зародышеобразований, при этом число растущих кристаллов уменьшается [13].

Протекание этих двух процессов, по-разному влияющих на степень кристалличности, и обуславливает максимум на кривой. Очевидно, что хорошо совмещающийся пластификатор, существенно влияя и на скорость роста кристаллов и на скорость зародыша образования будет приводить к образованию более четкого максимума, что и наблюдается на опыте.

Для пленок из наирита ЛНТ, по-видимому, вследствие более регулярной структуры полимера и наличия значительно большего числа центров кристаллизации, чем в пленках из наирита Л-7, максимумов степени кристалличности не наблюдали.

Несколько неожиданным оказалось увеличение степени кристалличности для пленок из Л-7, пластифицированных более 35 вес.ч. ДБС. Можно предположить, что это связано с частичной кристаллизацией ДБС, проходящей при температурах -10 — -12° . Кристаллы ДБС могут являться дополнительными центрами зародышеобразования в полимере. Как следует из опытных данных, такое действие ДБС проявляется лишь при дозировках выше 35 вес.ч.

Выводы

1. Методом ИК-спектроскопии установлено, что введение пластификаторов в хлоропреновый латекс наирит ЛНТ приводит к монотонному уменьшению степени кристалличности, а введение пластификаторов в хлоропреновый латекс наирит Л-7 изменяет степень кристалличности по кривой с максимумом.

2. Отмечено, что пластификаторы, хорошо совмещающиеся с полимером, в большей степени снижают кристалличность латексных пленок.

3. Увеличение степени кристалличности со временем проявляется в большей степени на пленках, пластифицированных хорошо совмещающимися пластификаторами.

4. Высказаны предположения относительно причин различного действия пластификаторов на кристалличность пленок из хлоропреновых латексов наиритов ЛНТ и Л-7.

Научно-исследовательский институт
резиновых и латексных изделий

Московский технологический институт
мясной и молочной промышленности

Поступила в редакцию
12 II 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. П. В. Козлов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 9, 660, 1964.
2. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Г. Ш. Талипов, Высокомолек. соед., 1, 1970, 1959.
3. Г. Ш. Талипов, Т. И. Соголова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 4, 1718, 1962.
4. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Г. Ш. Талипов, Высокомолек. соед., 5, 1809, 1963.
5. М. Н. Huggins, J. Phys. Chem., 46, 151, 1942.
6. Д. Дж. Химия больших молекул, сб. I, Госиздат, 1948, стр. 161.
7. В. В. Черная, Сб. Производство и применение синтетических латексов, Госхимиздат, 1953, стр. 19.
8. J. T. Maupard, W. E. Moschel, J. Polymer Sci., 13, 235, 1954.
9. Г. П. Щербачев, В. Н. Проворов, В. В. Черная, Р. Л. Вольченко, Методы анализа производства, применяемые в резиновой промышленности, ЦНИИТЭнефтехим, 1967, стр. 67.
10. А. А. Бабушкин и др., Методы спектрального анализа, изд-во МГУ, 1962, стр. 273.
11. Л. А. Волкова, М. В. Волькенштейн, Физика твердого тела, 1, 1272, 1959.
12. В. А. Каргин, Успехи химии, 35, 1006, 1966.
13. Р. Л. Вольченко, М. Ф. Бухина, В. В. Черная, Т. В. Литвинова, В. Е. Гуль, Каучук и резина, 1968, № 6, 20.

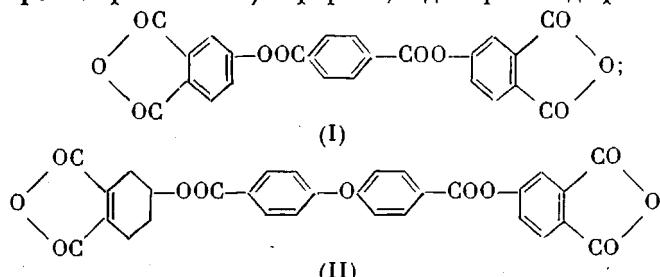
УДК 541.64:678.(674+675)-13

СИНТЕЗ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИИМИДОЭФИРОВ

М. Т. Азарова, В. С. Дюрнбаум, М. Н. Богданов

Полимеры с ароматическими циклами и гетероциклами в основной цепи обладают рядом ценных свойств и в первую очередь — высокой термостабильностью. К их числу относятся и ароматические полиииды [1]. Однако многие из названных полимеров отличаются чрезмерной жесткостью цепей, затрудняющей их переработку в изделия. Поэтому представляется целесообразным введение в макромолекулу полициклического полимера гибких связей, устраняющих жесткость цепей и вносящих возможность конформационных смещений.

В настоящей работе получены и исследованы полииидоэфиры, содержащие гибкую сложноэфирную связь в диангидридных компонентах: диангидридах дифенилтерфталат-4,4'',3,3''-тетракарбоновой кислоты (I) и *n*-(3,4-дикарбоксифенилового) эфира 4,4'-дикарбоксидифенилоксида (II):



Оба соединения были синтезированы конденсацией дихлорангидридов соответствующих кислот с ангидридом 4-оксифталевой кислоты, а полииидоэфиры получали обычным методом в две стадии [2]. Полиэфир-амидокислоты, полученные низкотемпературной конденсацией диангидридов I и II с ароматическими диаминами в диметилацетамиде (DMAA) или в диметилформамиде (DMF) (2 часа, 20°), подвергали химической циклизации в виде пленок, обрабатывая 20 час. при комнатной температуре смесью пиридина с уксусным ангидрилом [3]. Термический метод, примененный ранее для циклизации полииидоэфиров на основе тримеллитовой кислоты (4), оказался для данного случая непригодным.