

# ВЛИЯНИЕ СТЕРИЧЕСКИХ ПРЕПЯТСТВИЙ НА РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЖЕСТКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ

*P. M. Кессених, A. B. Петров*

В работе проведено исследование температур стеклования ( $T_c$ ) полистирола (ПС) и сополимеров \* стирола с диаллиловым эфиром 9-этилкарбазол-3,6-дикарбоновой кислоты (ДЭДК) (таблица), в структуру которых входят громоздкие фенильные кольца, а также фенильные кольца.

Влияние методов измерения на  $T_c$

Название ма-териала	$T_c$ , °C				Разность $T_c$ по диэлектрическим и дилатометрическим измерениям	$\rho$ , $\text{г}/\text{см}^3$		
	метод определения							
	диэлектрический	дилатометрический	термографический	термомеханический				
ПС	113	80	79	95	33	1,06		
ПС + 5% ДЭДК	102	78	77	91	24	1,0632		
ПС + 30% ДЭДК	79	54	55	76	25	1,1112		
ПВХ *	—	76	78	86	—	—		
ПВХ + 2% ДБС *	71	67	—	65	4	—		
ПВХ + 25% ДБС *	—	52	—	50	—	—		

\* Использовали технические полимеры.

и карбазольные циклы соответственно. Одновременно исследовали непластифицированный и пластифицированный поливинилхлорид (ПВХ).

## Экспериментальная часть

Температуру стеклования полимеров определяли диэлектрическим, дилатометрическим, термомеханическим и термографическим методами. Диэлектрические потери измеряли на неуравновешенном мосте в диапазоне частот  $20-2 \cdot 10^5$  Гц и температурном интервале от 20 до  $200^\circ$  [1]. Тепловое расширение изучали с помощью интерференционного дилатометра, а термомеханические зависимости — на весах Каргина. Термограммы исследуемых веществ снимали на пиromетре ФПК-55. Нагревание образцов при дилатометрических измерениях и на ФПК-55 производили автоматически с постоянной скоростью 0,5 и 3°/мин. соответственно. Такое различие в скоростях нагрева практически не сказывается на результатах измерений  $T_c$  [2, 3].

В случае диэлектрических и термомеханических исследований постоянство температуры образца поддерживали электронным терморегулятором мостового типа. Погрешность измерения температуры во всех исследованиях не превышала 3°.

Образцы готовили методом прессования. Для термомеханических и дилатометрических исследований образцы готовили в форме таблеток диаметром 10 и толщиной 4–5 мм. Для диэлектрических исследований образцы представляли собой плоские диски с припрессованными электродами из фольги диаметром 30 мм. Для термографических исследований использовали образцы в виде цилиндра, внутрь которого вводилась термопара. Перед исследованием все образцы подвергали вакуумированию, а затем отжигали в течение 10 час. при температуре на 5–10° выше  $T_c$ . Отсчет деформации при исследовании термомеханических свойств производили через 10, 20, 30, 60 и 120 сек. после приложения нагрузки. При этом напряжение в образце составляло 0,6 кГ/см<sup>2</sup>. Использование малой нагрузки обусловлено желанием приблизить результаты исследования  $T_c$  термомеханическим методом к дилатометрическим. Температуру стеклования определили экстраполяцией зависимости  $\lg t = \Phi(1/T)$  к  $t = 1$  сек.

\* Сополимеры получены в проблемной лаборатории полимеров Томского политехнического института под руководством В. П. Лопатинского и Е. Е. Сироткиной.

## Результаты и их обсуждение

На основании полученных результатов по определению  $T_c$  ПС и сополимеров на основе стирола с ДЭДК, определенных дилатометрическим и термографическим методами, можно сделать вывод, что абсолютные значения  $T_c$  находятся в хорошем соответствии друг с другом.

Действительно, согласно представлению о характере теплового движения в полимерах [2, 4] увеличение коэффициента линейного расширения полимеров при переходе через область стеклования обусловлено участием в тепловом движении более крупных участков макроцепи. Характерный перегиб, наблюдаемый на термографической кривой в области  $T_c$ , свидетельствует об эндотермическом эффекте, связанном с увеличением теплоемкости вещества ( $C_p$ ) в высокоэластическом состоянии. Увеличение  $C_p$  в данном случае обусловлено дополнительной затратой энергии на перегруппировку расположения звеньев цепи [2]. Совпадение перегибов  $C_p = \varphi(1/T)$  и  $\Delta l/l = \varphi(T)$  указывает в этом случае на общность механизмов теплового движения.

Температуры размягчения, определенные дилатометрическим методом ( $T_{c,d}$ ) имеют заниженные значения на 13–22° по сравнению с температурой размягчения, определенной термомеханическим методом ( $T_{c,m}$ ). Если релаксация в полимере развивается по закону [5]

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{\frac{U - \alpha\sigma}{RT}}$$

то всякое приложение нагрузки должно приводить к уменьшению времени релаксации или же при одном и том же времени — к уменьшению  $T_{c,m}$ . Поэтому  $T_{c,m}$  должна иметь пониженное значение по сравнению с  $T_{c,d}$ .

Однако для ПС и сополимеров на основе стирола термомеханический метод дает повышенное значение  $T_{c,m}$ . На термомеханических кривых при  $T = T_{c,d}$  не наблюдается еще увеличения деформации, хотя дилатометрический метод при этой температуре позволяет судить о наличии коллективного движения звеньев цепи.

Можно полагать, чем более громоздким будет боковой радикал, или чем больше силы межмолекулярного воздействия, тем при более высокой температуре начнется это перемещение [6].

Для подтверждения сказанного были взяты полимеры, не содержащие в своей структуре громоздких радикалов. Например, в непластифицированном ПВХ  $T_{c,m}$  на 10° превышает  $T_{c,d}$ . В ПВХ пластифицированном 2 и 25% дибутилсебацината (ДБС),  $T_{c,m}$  и  $T_{c,d}$  практически совпадают (таблица). В исследуемых сополимерах, полученные значения  $T_c$  диэлектрическим методом на 30° превышают  $T_{c,d}$ .

Различие  $T_c$ , полученных диэлектрическим и дилатометрическим методами для ПС и его сополимеров, лежит в гораздо более широком интервале температур, чем это дают расчетные данные. Для ПВХ + 2% ДБС расчетные и экспериментальные данные согласуются достаточно хорошо.

На основании сказанного выше можно сделать предположение, что в ПС и его сополимерах имеются некоторые особенности в механизме теплового движения макромолекул, обусловленные значительным стерическим взаимодействием.

## Выводы

1. Приведены результаты исследования температур стеклования ( $T_c$ ) новых полимеров на основе стирола.

2. Установлено влияние громоздких боковых радикалов на температуру стеклования и показано, что диэлектрическая релаксация проявляется в области  $T > T_c$ . В качестве сравнения даются результаты исследования

температур стеклования, полученных этими же методами, для технических полимеров, не содержащих в своей структуре значительных стерических радикалов.

Томский политехнический институт  
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию  
22 I 1968

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Б. И. Ворожцов, Приборы и техника экспер., 1, 112, 1959.
2. П. П. Кобеко, Аморфные вещества, Изд-во АН СССР, 1952.
3. Вопросы электрической изоляции, Сб. трудов ВЭИ, под ред. К. И. Забыриной, изд-во «Энергия», 1966.
4. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Успехи физ. наук, 83, 63, 1964.
5. В. А. Карагин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, изд-во «Химия», 1967.
6. С. Е. Бреслер, Б. Л. Ерусламский, Физика и химия макромолекул, изд-во «Наука», 1965.

УДК 541.64:678.675

### О РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ДИАНГИДРИДОВ И ЭФФЕКТЕ ИХ ГИДРОЛИЗА В ПРОЦЕССЕ СИНТЕЗА ПОЛИАМИДОКИСЛОТ

*С. А. Закоцников, К. П. Померанцева, Н. В. Николаева*

Образование полиамидокислот представляет собой сложный процесс взаимодействия диангидридов с диаминами. Помимо главной реакции полимеризации в ходе синтеза полиамидокислот имеют место конкурирующие реакции аминолиза, ацидолиза, циклодегидратации и гидролиз как ангидридных групп, так и амидных групп. Несмотря на наличие нескольких работ, посвященных изучению стабильности полиамидокислот к гидролизу, взаимодействию их с диаминами и диангидридами [1—3], перечисленные выше процессы изучены не достаточно полно. В частности, совершенно не изучено соотношение скоростей гидролиза ангидридных групп и образования полиамидокислот. Гидролиз диангидридов и амидных групп вызывается водой, которая вносится в реакционную массу вместе с реагентами. Процесс гидролиза, ввиду своей необратимости, должен строго учитываться при рассмотрении механизма образования полиамидокислот и оформлении технологических процессов.

В предыдущем сообщении нами косвенно было показано, что реакция гидролиза ангидридных групп в условиях постепенного прибавления сухого диангидрида к раствору диамина в диметилформамиде занимает незначительное место при сополимеризации диангидридов с диаминами [4]. Цель настоящей работы — попытаться определить и сопоставить скорости гидролиза ангидридных групп и взаимодействия диангидридов с диаминами, которые наблюдались нами по изменению эквивалентной электропроводности переменного тока звуковой частоты 500 гц.

Вначале нами исследовался гидролиз диангидридов различного строения. На рис. 1 представлена кинетика гидролиза диангидридов. Соотношение диангидридов : вода брали равным 0,2 : 1,4 (в г-экв). Избыточное количество воды вводили для создания условий, благоприятствующих гидролизу, и исключения влияния факторов гидратации на нарушение стехиометрического соотношения реагентов.

Из рассмотрения зависимостей следует, что скорость гидролиза диангидридов определяется, прежде всего, их строением. Установлено, что диангидриды кислот располагаются в порядке убывания реакционной спо-