

Выводы

Показано, что циклодегидратация поли-*o*-метил-*m*-фениленизофталамида приводит к образованию полиамидиндола.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
искусственного волокна

Поступила в редакцию
16 IV 1969

ЛИТЕРАТУРА

- Гетероциклические соединения, под ред. Р. Эльдерфилда, Изд-во иностр. лит., т. 3, 1960, стр. 12.

УДК 541.6:678.742

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООКИСЛЕНИЯ РАСПЛАВА НА НАДМОЛЕКУЛЯРНУЮ СТРУКТУРУ ПОЛИЭТИЛЕНА

P. A. Балътенас, Я. Ю. Балътенене

Термоокисление расплава полиэтилена (ПЭ) ухудшает его свойства [1]. Характерно, что изменение свойств начинается с самого начала окисления, когда химические превращения в материале еще незначительны. Поэтому трудно предположить, что изменение механических и особенно эластических свойств ПЭ является прямым результатом химических превращений материала. Вероятнее всего термоокисление изменяет надмолекулярную структуру, которая, как известно [2], определяет физико-механические свойства полимера. В литературе не обнаружены данные о влиянии термоокисления расплава полимера на надмолекулярную структуру, несмотря на большое практическое значение этой проблемы. В промышленности, особенно при интенсификации процессов переработки, при изготовлении крупных и толстостенных изделий, при нанесении покрытий из порошкообразного полимера с последующим оплавлением, расплав, имеющий 200—300°, находится сравнительно длительное время в контакте с кислородом воздуха и вероятность окисления полимера весьма велика.

Ранее нами были обнаружены необычно крупные сферолиты у внутренней поверхности толстостенной экструдированной трубы [3], а также в полиэтиленовых покрытиях, полученных вибро-вихревым способом [4]. В обоих случаях укрупнение сферолитов объяснялось влиянием термоокисления расплава. В работе [5] показано, что многими исследователями наблюдаемые крупные сферолиты характерны для окисленного ПЭ в то время, как неповрежденному ПЭ такие сферолиты не свойственны.

Ввиду большого практического и теоретического значения этого вопроса, нами начаты исследования влияния термоокисления расплава на надмолекулярную структуру и свойства ПЭ. В данной работе изучено изменение сферолитной структуры ПЭ в зависимости от степени окисления расплава.

Экспериментальная часть

В работе использовали промышленный ПЭ низкого давления (ПЭНД): порошкообразный марки П 4070 Куйбышевского завода; гранулированный марки П 4007 Грозненского химкомбината и ПЭ высокого давления (ПЭВД) марки П 2020Т Салаватского комбината.

Образцы для исследования прессовали в виде пластинок толщиной 3 мм. Окисление ПЭ проводили в термошкафу при $190 \pm 1^\circ$ с привудительной циркуляцией воздуха.

Образцы охлаждали двумя методами: на открытом воздухе со скоростью охлаждения ~ 10 град/мин и погруженном в холодную воду.

Период индукции окисления ПЭ при 190° определяли поглощением кислорода по методике [6], при давлении кислорода, близком к его парциальному давлению в воздухе; период индукции составлял 18 мин. для ПЭНД и 20 мин. для ПЭВД.

Надмолекулярную структуру изучали с помощью микроскопа МБИ-6 на срезах толщиной 8—10 мк в проходящем поляризованном свете. В каждом опыте сопоставляли структуру окисленного и неокисленного ПЭ, имеющего одинаковую термическую предысторию.

Результаты и их обсуждение

Основным объектом исследования был линейный ПЭ, для которого изучали надмолекулярную структуру, реализованную при кристаллизации из расплава после определенного режима обработки.

В данной работе проверено и учтено влияние режима охлаждения, а также механической и термической предыстории расплава на размер и форму сферолитной структуры. Определено, что наиболее существенные, легко обнаруживаемые изменения надмолекулярной структуры вызывают только химические, хотя и незначительные, превращения в расплаве.

Процесс изменения сферолитной структуры вследствие термоокисления является ступенчатым. Первые следы этих изменений появляются уже после 5 мин. контакта расплава с кислородом (при 190°), т. е. еще задолго до окончания периода индукции. Вначале окисление ПЭ вызывает сильное укрупнение исходной надмолекулярной структуры (рис. 1, а) с образованием крупных кольцевых сферолитов размером 70 мк и больше (рис. 1, б).

При дальнейшем окислении ранее образовавшиеся крупные сферолиты распадаются на мелкие сферолиты (5—20 мк) нерегулярной формы (рис. 1, в). Они по величине сравнимы со сферолитами неокисленного ПЭ (рис. 1, а), однако отличаются не только искаженной формой, но и более низкой температурой кристаллизации и большей чувствительностью к скорости охлаждения. Обнаружено, что появление новой структуры совпадает с началом автокатализического процесса термоокисления.

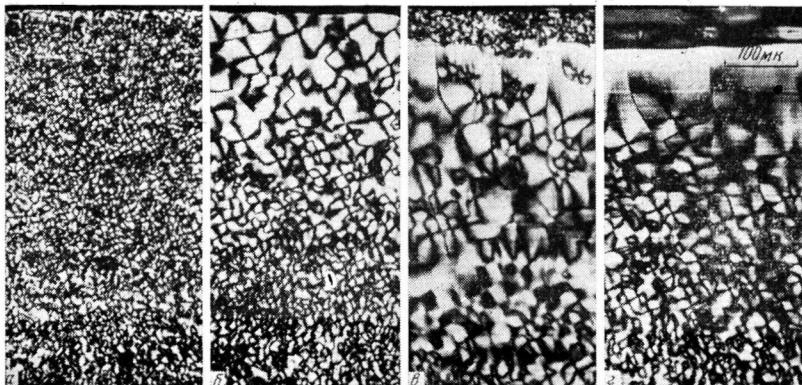


Рис. 1. Изменение структуры ПЭНД в зависимости от продолжительности термоокисления при 190° : а — 0; б — 9; в — 30; г — 120 мин.

Мелкие сферолиты являются как бы переходящей формой к новой структуре, образующейся во время автокатализического термоокисления ПЭ. При дальнейшем окислении ПЭ теряет способность кристаллизоваться, становится «условно аморфным», так как в оптическом микроскопе надмолекулярные структуры не обнаруживаются (рис. 1, г). Однако при медленном охлаждении (~ 5 град/час) в аморфной массе могут образоваться отдельные разбросанные звездообразные, игольчатые сферолиты (рис. 2).

Как и следовало ожидать, вызванное термоокислением изменение надмолекулярной структуры начинается с поверхности контакта расплава с кислородом и по мере окисления распространяется в глубину образца. Это создало возможность проследить распространение реакции термоокисления в объеме полимера.

Из литературы [7] известно, что ход реакции термоокисления зависит от толщины образца. Указывалось, что термоокисление ограничено диффузией кислорода и является поверхностным процессом. Ввиду этого для исследования нами подобран блок ПЭ, имеющий достаточную толщину для наблюдения за распространением процесса термоокисления.

В начале окисления слой крупных сферолитов постепенно распространяется и достигает 500 мк. Распространение слоя прекращается при появлении на поверхности образца новой структуры (рис. 3). Это совпадает с концом периода индукции окисления. Глубина слоя, видимо, ограничена химическим связыванием кислорода, которое в начале окисления невелико, и поэтому слой имеет сравнительно большую толщину.

В отличие от слоя слабоокисленного ПЭ, последующие формы надмолекулярной структуры образуются в сравнительно узкой полосе у самой поверхности, толщина которой не превышает 100 мк даже при высокой степени окисления. Это явление связано с автокатализическим характером реакции термоокисления. Про-

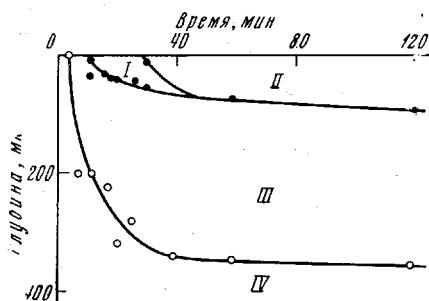


Рис. 3. Изменение структуры ПЭНД в зависимости от продолжительности термоокисления:

I — мелкие сферолиты; II — аморфный слой, III — крупные сферолиты; IV — сферолиты неокисленного ПЭ

цесс окисления развивается настолько быстро и скорость связывания кислорода настолько велика, что кислород не успевает проникнуть в более глубокие слои полимера. Этим проявляется самозащитное действие поверхностного слоя ПЭ при термоокислении. Нами определена толщина поверхностного реакционного слоя, которая совпадает с полученной в работе [7] максимальной толщиной образца (25—125 мк), при которой скорость реакции пропорциональна массе, а не поверхности.

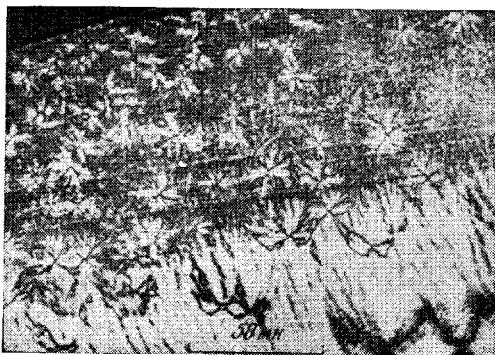


Рис. 2. Структура сильноокисленного ПЭ (40—60 мин.) после медленного охлаждения

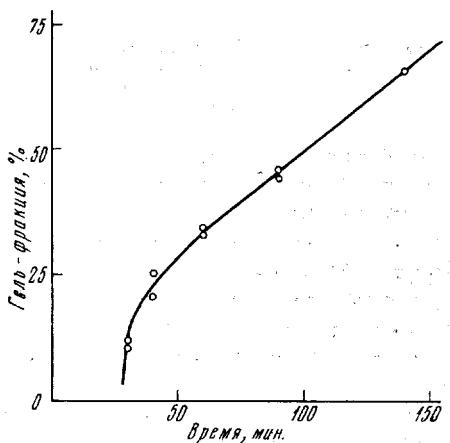


Рис. 4. Образование гель-фракции в тонкой пленке ПЭНД в зависимости от продолжительности термоокисления (*n*-ксилол, 120°)

Имеющиеся литературные и наши предварительные данные позволяют в определенной степени судить о причинах изменения структуры. В начале окисления преобладают деструкционные процессы, вязкость расплава [8] и раствора [9] резко падает. Видимо, снижение вязкости способствует росту кристаллитов, а присутствие сильнополярных перекисных групп [10] затрудняет нуклеацию, и, таким образом, равновесие скоростей нуклеации и линейного роста передвигается в сторону последнего, что яв-

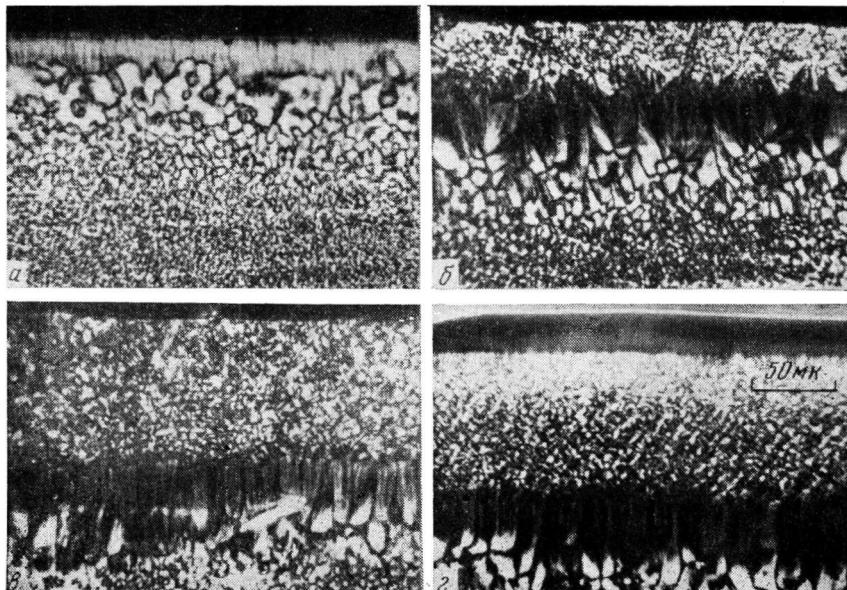


Рис. 5. Изменение структуры ПЭВД в зависимости от продолжительности термоокисления при 190°: а — 9; б — 20; в — 40 и г — 60 мин.

ляется причиной образования крупных сферолитов. С наступлением автокаталитического процесса окисления цепи сшиваются (рис. 4), резко повышается вязкость расплава [8], накапливаются трудно кристаллизующиеся продукты окисления, образуются многочисленные кислородсодержащие группы. Наряду с термодинамическими факторами, тормозящими в этой стадии кристаллизацию [11, 12], могут быть и кинетические, обусловленные диффузионными процессами [13]. Все это приводит к образованию мелких, дефектных надмолекулярных структур, и в конечном итоге к их исчезновению.

В разветвленном полиэтилене высокого давления надмолекулярная структура после термоокисления, за исключением некоторых особенностей, изменяется аналогично линейному полиэтилену (рис. 5).

Выводы

1. Определено, что термоокисление расплава вызывает изменение надмолекулярной структуры полиэтилена низкого и высокого давления.
2. Показано, что надмолекулярная структура изменяется ступенчатым образом в зависимости от степени окисления. Термоокисление в пределах периода индукции вызывает образование крупных кольцевых сферолитов. С наступлением автокаталитического процесса окисления сферолиты размельчаются. Сильноокисленный полиэтилен видимых надмолекулярных структур не образует.

3. Изучено распространение процесса термоокисления полиэтилена от поверхности в глубину образца. Показано защитное действие поверхностного слоя при окислении блока полимера.

Институт химии и химической технологии
АН ЛитССР
Вильнюсский государственный университет
им. В. Капсукаса

Поступила в редакцию
21 IV 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Шифрина, Н. Н. Самосатский, Полиэтилен, З-е изд., Госхимиздат, 1961.
 2. В. А. Карагин, Современные проблемы науки о полимерах, изд-во МГУ, 1962.
 3. Р. А. Бальтенас, Н. Гележяускайте, Материалы Всесоюзного симпозиума по вопросам производства и применения труб и деталей трубопроводов из полистибена, Ин-т химии и химич. технологии АН ЛитССР, 1966, стр. 69.
 4. Р. Бальтенас, А. Вицинене, Материалы VIII Юбилейной республиканской научно-технической конференции по вопросам исследования и применения полимерных материалов, Ин-т химии и химич. технологии АН ЛитССР, 1966, стр. 25.
 5. Н. А. Ланселей, Polymer, 6, 15, 1965.
 6. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Б. А. Громов, Высокомолек. соед., 2, 1409, 1960.
 7. B. S. Biggs, W. L. Hawkins, Mod. Plast., 31, № 1, 121, 203, 1953.
 8. Б. М. Коварская, И. И. Левантовская, М. П. Язвикова, М. Б. Нейман, Пласт. массы, 1968, № 2, 67.
 9. Е. Н. Матвеева, С. С. Хилькис, А. И. Цветкова, В. А. Баландина, Пласт. массы, 1963, № 1, 2.
 10. J. P. Luongo, J. Polymer Sci., 42, 139, 1960.
 11. F. P. Price, J. Phys. Chem., 64, 169, 1960.
 12. D. Bodily, B. Wunderlich, J. Polymer Sci., 4, A-2, 25, 1966.
 13. F. Gornick, L. Mandelkern, J. Appl. Phys., 33, 907, 1962.

УДК 66.095.26:678.(744+746)-13

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛИГОЭФИРМАЛЕИНАТАУРЕТАНОВ

С. Н. Онуфрченко, В. Г. Матюшова

Модификация ненасыщенных олигоефиров полиизоцианатами дает возможность сочетать технологические преимущества олигоефирмалеинатных связующих с ценностями свойствами, присущими полиуретанам. Ненасыщенные олигоефиры уретаны могут содержать либо только винильные, либо винильные и изоцианатные реакционноспособные группы, что и определяет специфику образования сетчатых пространственных полимеров на их основе.

Информация о ненасыщенных олигоэфиуретанах исчерпывается, в основном, патентными данными [1–3]; процесс их структурирования практически не изучен.

Настоящая работа посвящена исследованию сополимеризации слигоАФМ-алеинатуретанов [1], отличающихся строением, гибкостью цепи и содержанием свободных изоцианатных групп, со стиролом:

