

межмолекулярных ловушек положительными и отрицательными зарядами. При действии света заряды высвобождаются из ловушек и нейтрализуются. При одновременном воздействии происходит постоянное освобождение зарядов и использование энергии их нейтрализации на образование свободных радикалов. Возможно, течение реакций нейтрализации, приводящих к образованию радикалов, зависит от скорости выбиваемых светом электронов, что проявляется в зависимости величины эффекта от частоты облучающего света. Кроме того, при действии γ -излучения макромолекулы могут находиться в электронно- и колебательновозбужденных состояниях, что может способствовать диссоциации связей и образованию дополнительных радикалов при действии света на коротковживущие активные частицы.

Выводы

1. Методом ЭПР изучены процессы образования свободных радикалов в полимерах при одновременном воздействии ионизирующего и светового излучений. Установлено, что при 77°К в полиакриламиде, поликапролактаме и других полимерах происходит возрастание концентрации радикалов при одновременном воздействии γ -излучения и света по сравнению с их последовательным воздействием.

2. Наряду с увеличением концентрации радикалов, в полиакриловой кислоте и полиакриламиде обнаружено изменение формы спектров ЭПР, что связано с образованием новых радикалов при одновременном облучении

3. Рассмотрены возможные механизмы, приводящие к увеличению концентрации свободных радикалов при одновременном воздействии ионизирующего излучения и света.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
16 VI 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. В. К. Милинчук, С. Я. Пшежецкий, Докл. АН СССР, 152, 665, 1963.
2. В. К. Милинчук, С. Я. Пшежецкий, Высокомолек. соед., 6, 1605, 1964.
3. Э. Р. Клинишпонт, В. К. Милинчук, С. Я. Пшежецкий, Химия высоких энергий, 3, 71, 1969.
4. В. К. Милинчук, В. Я. Дударев, Химия высоких энергий, 3, 133, 1969.
5. В. К. Милинчук, Э. Р. Клинишпонт, Химия высоких энергий, 3, 366, 1969.
6. H. Basch, M. Robin, N. Kuebler, J. Chem. Phys., 47, 1201, 1967.
7. В. К. Милинчук, Э. Р. Клинишпонт, С. Я. Пшежецкий, Сб. Радиационная химия полимеров, изд-во «Наука», 1966, стр. 211.

УДК 678.744:53:677.4

ТЕРМОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА И ВОЛОКОН НА ЕГО ОСНОВЕ

*Т. Н. Калинина, Г. Н. Афанасьева, Л. А. Вольф,
А. И. Меос, Е. Б. Кремер, С. Я. Френкель,
С. С. Мнацаканов*

Методы дифференциального термического (ДТА) и термогравиметрического (ТГА) анализов широко применяются для изучения физических и химических превращений, происходящих в полимерах при нагревании и сопровождающихся тепловым эффектом или изменением массы [1—3]. Работы по термографии полимеров [3, 5—9] выполнены рядом авторов в основном на полиэфирах, полиамидах и полиолефинах.

Цель настоящей работы — исследование указанными методами различных образцов поливинилового спирта (ПВС) и волокон на его основе.

Экспериментальная часть

Термограммы (кривые ДТА и ТГА) получали на фоторегистрирующем пирометре ФПК-55 и дериватографе. В качестве эталона использовали обезвоженную окись алюминия. Навеска образцов составляла 0,3 г; скорость нагревания 5—6 град/мин. Материал термопар — хромель-алюмель. Температурный интервал 20—600°.

Объектами исследования служили образцы ПВС «лакового» способа производства; полимеризацию исходного винилацетата проводили в метиловом спирте (образец А), метилацетате (образец Б), смесях метилацетат — вода (образец В); исследовали также волокна на основе всех трех образцов ПВС.

Полимеры имели коэффициент полимеризации от 1500 до 1800, содержание остаточных ацетатных групп в них не превышало 0,3%, содержание других примесей соответствовало допустимым нормам.

Волокна из всех образцов ПВС формировали по мокрому способу в сульфатнатриевую осадительную ванну с вытяжкой в мокром состоянии 300%. После сушки волокна подвергали термопластификационному вытягиванию еще на 150% при $240 \pm 2^\circ$.

Результаты и их обсуждение

Термограммы образцов ПВС (рис. 1, а) типичны для кристаллизующихся полимеров. Кривые нагревания во всех случаях характеризуются наличием трех эндотермических эффектов с некоторым сдвигом соответствующих пиков для полимеров Б и В в сторону более высоких температур. Три эндотермических эффекта на дифференциальных кривых соответствуют происходящим при нагревании образцов последовательным процессам: расстекловыванию аморфных областей, плавлению кристаллических областей, термодеструкции.

На всех термограммах ПВС в области температур 120—140° наблюдается отклонение дифференциальной кривой, вызванное, очевидно, увеличением подвижности сегментов полимерных цепей в аморфных областях и связанное с переходом из стеклообразного состояния в высокоэластическое. Таким образом, по температурам появления кинетической подвижности сегментов исследованные образцы, по-видимому, могут быть расположены в следующей последовательности Б (141°), А (136°), В (126°).

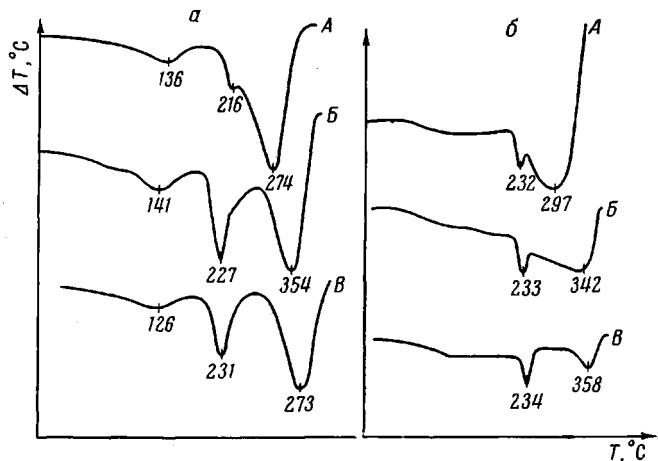


Рис. 1. Кривые ДТА образцов А, Б и В поливинилового спирта (а) и волокон на их основе (б)

Интересно отметить, что для образцов Б и В, синтезированных в среде метилацетата и его смесях с водой, температура второго и третьего эндотермических эффектов значительно сдвинута в сторону более высоких температур, что связано с некоторым увеличением их термостабильности.

На термограммах ПВС-волокон (рис. 1, б), соответствующих приведенным ранее типам полимеров и подвергнутых термопластификационной вытяжке, эффекты расстекловывания практически отсутствуют, что ука-

зывает, по-видимому, на значительное протекание процессов структурной упорядоченности при вытяжке и упрочнении волокон.

Все кривые ДТА образцов ПВС-волокон характеризуются пиками плавления, лежащими в узком температурном интервале (232—234°). По-видимому, возможные структурные различия в исходных неориентированных ПВС-образцах разного происхождения, проявляющиеся в T_c и $T_{пл}$, уже не имеют места в ориентированных волокнах.

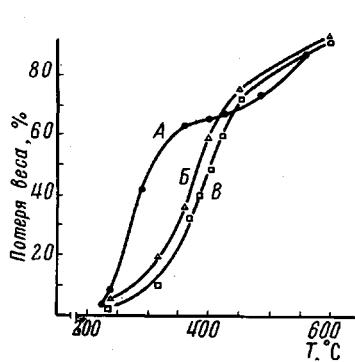


Рис. 2

Рис. 2. Кривые ТГА образцов А, Б и В поливинилового спирта

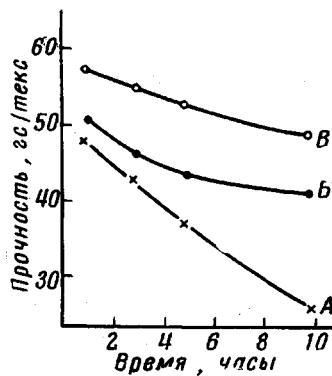


Рис. 3

Рис. 3. Изменение прочности ПВС-волокон (образцы А, Б и В) в зависимости от времени прогревания при 180°

Некоторое смещение всех пиков термодеструкции у ПВС-волокон в сторону меньших температур может быть объяснено тем, что вытяжку волокна проводили при 240°, т. е. при температуре большей, чем температура максимума второго эндотермического эффекта и, таким образом, уже заранее создавали центры последующей термоокислительной деструкции образцов.

Что касается энтальпийных процессов, то в интервале температур 200—600° в исследуемых образцах полимеров протекают, по-видимому, два противоположных процесса. Помимо эндотермических, связанных скорее всего как с удалением воды и разрывом связей, так и с последующей карбонизацией, протекают и экзотермические процессы, вызванные образованием в полимере различных химических связей, в том числе и двойных. В обоих случаях по данным ТГА с повышением температуры наблюдается понижение веса полимера (рис. 2).

В отличие от полимера А образцы В и Б имеют значительно меньшие по скорости потери веса в интервале 250—400°.

Для определения устойчивости к термоокислительной деструкции волокон, полученных из исследуемых образцов полимеров, определяли термостойкость волокон в среде воздуха в зависимости от времени прогревания при 140 и 180°. При температуре 140° потеря прочности волокон в течение 10 час. нагревания не превышала 8—10% от исходной для волокон на основе полимера В и 20% для волокон из образца А. Из данных рис. 3 следует, что более повышенной устойчивостью к термическому воздействию обладают также волокна из полимеров Б и В. При температуре 180° по истечении 10 час. сохранение прочности волокна из полимера А составляет всего 25—30%, тогда как волокна из образцов Б и В сохраняют прочность на 48—55%.

Выводы

Проведенные исследования показывают, что по данным дифференциального термического и термогравиметрического анализов определенное влияние на температуры стеклования, плавления и разложения поливи-

нилового спирта оказывает среда, в которой проводили полимеризацию винилацетата. Наиболее сильно влияние среды при полимеризации связывается на температурах разложения, что, по-видимому, связано с молекулярным строением самих полимеров.

Ленинградский институт текстильной
и легкой промышленности
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
7 VII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Г. Берг, Введение в термографию, Изд-во АН СССР, 1961.
2. Новейшие методы исследования полимеров, под ред. Е. Ки, изд-во «Мир», 1966.
3. R. M. Schulken, Jr., R. E. Boy, Jr., R. H. Cox, J. Polymer Sci., C6, 17, 1964.
4. В. О. Горбачева, Н. В. Михайлов, Колloidн. ж., 20, 31, 1958.
5. R. F. Schwenke, Jr., R. K. Zuccarella, J. Polymer Sci., C6, 1, 1964.
6. F. Paulik, J. Paulik, Z. Erdey, Analyt. Chem., 160, 241, 1958.
7. J. Paulik, H. Macskassy, F. Paulik, Z. Erdey, Plaste und Kautschuk, 12, 588, 1961.
8. H. C. Anderson, Nature, 191, 1088, 1961.
9. Д. Липтац, О. Биро, И. Селлеши, Periodica Polytechnica, Budapest, 8, 191, 1964.

УДК 678.745:537.11

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ НАПОЛНЕННОГО АЗОТНОКИСЛЫМ НИКЕЛЕМ ТЕРМООБРАБОТАННОГО ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

M. A. Magrulov, X. M. Gafurov, A. V. Mazikina

Термическая обработка полиакрилонитрила (ПАН) приводит к образованию веществ, обладающих полупроводниковыми свойствами [1, 2]. В частности, показана возможность получения продукта термического превращения ПАН с проводимостью в интервале 10^{-2} — 10^{-14} ом $^{-1}$ см $^{-1}$, с энергией активации проводимости 0,3—2,0 эв и значением термоэлектродвижущей силы 30—500 мкв/град.

Представляют [2, 3], что путь носителей тока в полимерных полупроводниках складывается из пути внутри макромолекулы и пути между макромолекулами. Следовательно, изменяя структуру макромолекулы и характер взаимодействия между ними, можно изменять в широком диапазоне электрические свойства полимерных полупроводников.

Изменение молекулярной структуры и характера межмолекулярного взаимодействия можно добиться изменением условий термообработки и введением в полимер различных добавок.

В данной работе излагаются результаты исследования электропроводности термообработанного ПАН, предварительно наполненного азотнокислым никелем.

ПАН, использованный в данной работе, приготавляли окислительно-восстановительным инициированием из очищенного мономера.

Полимер представлял собой белый порошок, растворимый в диметилформамиде, и имел характеристическую вязкость $[\eta] = 4,9$, что в пересчете по формуле $[\eta] = 1,75 \cdot 10^{-3} M^{0,68}$ соответствует мол. весу 170 000.

В качестве наполнителя использовали химически чистый азотнокислый никель. Были получены образцы, содержащие от 2,5% до 55,5% азотнокислого никеля, термообработанные при 220, 300 и 400°. Для измерения электропроводности образцы брали в виде таблеток диаметром 8 и толщиной 3 мм, на основании которых были нанесены напылением серебряные электроды. Измерения проводили в вакууме по методике, описанной в работе [4].

Для большинства исследованных образцов для зависимости проводимости от температуры выполняется соотношением $\sigma = \sigma_0 \exp \left(-\frac{\Delta E}{2kT} \right)$.