

Получение смешанных полисилоксангидразидов. В термостойкую пробирку помещали 0,5 моля дигидразида дикарбоновой кислоты и нагревали до плавления. Затем в расплав добавляли эквимольное количество силоксандикарбоновой кислоты. После чего реакционную массу нагревали в течение 6–8 час. при 160–180° / 2 мм. Образовавшийся продукт промывали эфиром и сушили.

Синтез полисилоксанапилсемикарбазидов. 0,04 моля исходного дигидразида растворяли в 25 мл диметилформамида в токе сухого азота. В этот раствор добавляли 0,04 моля кремнийорганического диизоцианата при 100°. Полимер осаждали эфиром и сушили при 100–120° / 2 мм.

Выводы

1. Нагреванием в вакууме солей гидразина и силоксандикарбоновых кислот получены полисилоксангидразиды: взаимодействием дигидразидов с силоксандикарбоновыми кислотами синтезированы смешанные полисилоксангидразиды.

2. Получены полисилоксанапилсемикарбазиды поликонденсацией кремнийорганических диизоцианатов с дигидразидами дикарбоновых кислот.

Поступила в редакцию
3 V 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Н. Андреев, И. С. Охрименко, Г. С. Смирнов, И. М. Вербанова, Высокомолек. соед., А9, 1477, 1967.
2. Р. М. Фрунзе, В. В. Коршак, Д. Н. Андреев, Э. В. Кухарская, Высокомолек. соед., 1, 489, 1959.
3. Г. С. Гольдин, С. Н. Циомо, Т. В. Щекина, В. П. Козюков, Высокомолек. соед., Б12, 307, 1970.
4. Н. Kovacs, A. Delmap, B. Simmer, J. Polymer Sci., 6, A-1, 2103, 1968.
5. Н. С. Федотов, И. Г. Рыбалка, В. Ф. Миронов, В. П. Козюков, В. Г. Шелудяков, Ж. общ. химии, 39, 2011, 1969.
6. В. Ф. Миронов, Н. С. Федотов, И. Г. Рыбалка, Гетероциклич. соед., 1960, 440.

УДК 541.64:539

МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПОЛИОКСИМЕТИЛЕНА

*Б. А. Розенберг, В. В. Стрюков, И. Я. Слоним,
Я. Г. Урман, Л. Г. Казарян, Н. С. Ениколопян*

Исследуя некоторые химические превращения полиоксиметиlena, мы обнаружили, что образцы полимеров, полученные катионной полимеризацией триоксана (полиформальдегид катионный (ПФК)) и анионной полимеризацией газообразного формальдегида * (ПФА), резко различаются по своей реакционной способности в реакциях, идущих как по концевым группам (этерификация концевых гидроксильных групп), так и по срединным участкам цепи (реакции межцепного обмена). Оба полимера получаются с гидроксильными концевыми группами, которые ацетилированием уксусным ангиридидом могут быть переведены в сложнозифирные. Этерификация ПФА весьма гладко протекает в суспензии, и при соответствующих концентрациях реагентов может быть проведена с количественным выходом продукта ацетилирования [1], тогда как этерификация в аналогичных условиях ПФК не идет вовсе и может быть проведена лишь в растворе.

В таком же соотношении находится реакционноспособность этих полимеров в реакции, идущей с разрывом основной цепи макромолекулы, а именно: в реакции образования сополимера при обменном взаимодействии двух гомополимеров. В то время как реакция образования сополимера при обменном взаимодействии полидиоксолана и полимера ПФА протекает достаточно легко [2], эта же реакция в аналогичных условиях с полимером ПФК практически не идет.

* Условия получения полимеров приведены в табл. 1.

В работе [3] методом спинового зонда было показано, что различная реакционная способность полимеров ПФА и ПФК обусловлена различием в надмолекулярной упаковке этих полимеров. Вращательная и поступательная диффузия стабильного иминоксильного радикала в ПФК более затруднена, чем в ПФА, что свидетельствует о более жесткой упаковке аморфных областей в полимере ПФК. Кроме того, в работе [3] был сделан также вывод о метастабильности надмолекулярной упаковки полимера ПФК.

Для проверки этих заключений, сделанных с помощью сравнительно нового метода, нами были привлечены классические методы исследования микроструктуры полимеров — рентгеновское рассеяние и ядерный магнитный резонанс (ЯМР).

Экспериментальная часть

Методика исследования реакций ацетилирования и межцепочечного обмена подробно описана в работах [1, 2].

Образцы полимеров перед исследованием высушивали в вакууме при температуре не выше 45°.

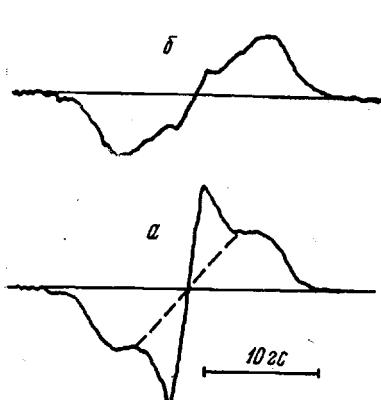


Рис. 1

Рис. 1. Спектр ЯМР образцов ПФА (a) и ПФК (б) при комнатной температуре
Рис. 2. Дифрактограммы ПФА (a) и ПФК (б). Метки — значения 2θ через один градус; пунктир — аморфное тело

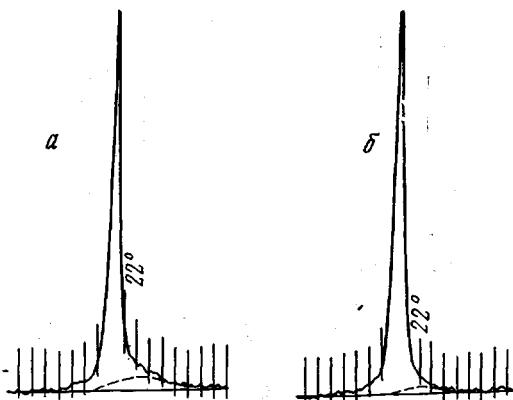


Рис. 2

Спектры ЯМР снимали на спектрометре ЦЛА [4]. Расчет динамической степени кристалличности (ДСК) производили графическим интегрированием компонент линий ЯМР.

Рентгеновские дифрактограммы снимали на установке УРС-50-ИМ с таблеток, полученных из порошков полимеров на холду при давлении до 1500 кГ/см². Степень кристалличности X оценивали по отношению интенсивности аморфного гало с центром при $2\theta = 20,9^\circ$ и пика (100) при $2\theta = 22^\circ$. Расчет X проводили методом, описанным в работе [5], по формуле

$$X = 1 / \left(1 + 0,56 \frac{A_a}{A_{kp}} \right), \quad (1)$$

где A_a и A_{kp} — площади гало и пика, а коэффициент 0,56 введен для учета лоренцевой поляризации и атомного рассеяния, или по формуле [6]

$$X = 1 / \left(1 + \frac{A_a}{A_{kp}} \right) \quad (2)$$

без введения поправок.

Размеры кристаллитов оценивали по методу, описанному в работе [5] по ширине пиков (100) при $2\theta = 22,9^\circ$ и (105) при $2\theta = 34,4^\circ$; стандартное вещество — уротропин. Рассчитаны размеры кристаллитов L_{100} (в направлении, перпендикулярном оси c), L_{105} (под углом 42° к оси c) и L_{005} (вдоль оси c).

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены спектры ЯМР обоих образцов полиоксиметилена. Широкая компонента линии (с шириной $\delta H = 12 \text{ гс}$) у обоих образцов имеет одинаковую интенсивность, однако интенсивность узкой компоненты ($\delta H \approx 2 \text{ гс}$) у ПФА значительно больше, чем у ПФК. Расчет ДСК дает значение 86% для ПФА и $\geq 99\%$ для ПФК. Более точное определение в последнем случае невозможно, так как в узкую компоненту линии дают вклад не только подвижные сегменты макромолекул аморфных областей, но и низкомолекулярные примеси в полимере.

Таблица 1
Характеристика структуры некоторых образцов полиоксиметилена

Условия получения образца	$[\eta]$	ЯМР ДСК, %	Рентгенография				ЭПР [3]			
			степень кристалличности, рассчитанная по формулам		размер кристаллитов, Å		τ_c , сек	$D_{\text{вр}}$, сек^{-1}	$T_{\text{мин}}$, °С	
			(1)	(2)	L_{100}	L_{103}				
Полимеризация формальдегида в уайт-спирите при 50°, катализатор — стеарат кальция (образец ПФА)	1,5	86	82	72	159	131	228	$4 \cdot 10^{-9}$	$4 \cdot 10^7$	90
Полимеризация триоксана в бензоле при 50°, катализатор — $(C_6H_5)_3C^+SbF_6^-$ (образец ПФК)	1,1	99	93	82	125	100	162	$1 \cdot 10^{-8}$	$1,6 \cdot 10^7$	130
Радиационная твердофазная полимеризация триоксана, γ -облучение 0,5 $Mrad$, пост-полимеризация при 55°	—	99	98	96	158	114	167	—	—	—

Рентгеновские дифрактограммы обоих образцов полиоксиметилена показаны на рис. 2. На них заметно различие в интенсивности аморфного гало и в ширине линий, но вследствие трудности разделения аморфного гало и пика, величины степени кристалличности, рассчитанные по дифрактограммам, имеют, по-видимому, лишь ограниченную ценность.

Результаты исследований приведены в табл. 1. Для сравнения в таблице приведены данные для образца полиоксиметилена, полученного твердофазной радиационной полимеризацией триоксана. В табл. 1 приведены также характеристическая вязкость $[\eta]$ и уточненные данные по спектрам ЭПР радикалов-зондов в исследованных образцах полимеров: время корреляции τ_c , коэффициент вращательной диффузии $D_{\text{вр}}$ и минимальная температура области быстрых вращений радикалов $T_{\text{мин}}$.

Сравнение данных ЯМР и рентгенографии позволяет сделать вывод, что в аморфной фазе ПФА интенсивность сегментальных движений значительно больше, чем в ПФК.

Как видно из таблицы, исследованные образцы отличаются не только степенью кристалличности, но и размерами кристаллитов, причем более высококристаллический образец ПФК характеризуется кристаллитами меньших размеров. Интересно отметить, что образец ПФК по своим свойствам весьма близок к полиоксиметилену, полученному твердофазной радиационной полимеризацией триоксана.

Представляло интерес получить также информацию о стабильности «нативной» структуры как аморфной, так и кристаллической фазы исследуемых полимеров. С этой целью было исследовано влияние термо-

обработки на величину ДСК и X . Образец полимера нагревали в ампуле для съемки спектров в медном блоке, затем охлаждали и снимали спектр при комнатной температуре. Результаты представлены в табл. 2.

Как видно, существенные изменения ДСК наблюдаются лишь при термической обработке полимера при температурах, превышающих температуру плавления полимера ($\sim 180^\circ$). После плавления образец ПФК имел $X = 74\%$ (по формуле (1)) и 61% (по формуле (2)), $L_{100} = 166$, $L_{105} = 109$ и $L_{005} = 144 \text{ \AA}$. У образцов ПФА после сплавления величины ДСК и X совпадают с аналогичными величинами образцов ПФК.

Эти факты свидетельствуют о полном размораживании сегментальной подвижности цепей аморфной части переплавленного полимера и о метастабильности как надмолекулярных структур, так и кристаллитов в

Таблица 2

Изменение ДСК при термической обработке образца ПФК

Время, мин.	T, °C	ДСК, %	Время, мин.	T, °C	ДСК, %
Исходный образец	—	99	15	190	
60	165	99	60	180	
15	180	95	15	190	77
60	180	95	10	200	
60	180	87	Сплавление	—	74

«нативных» образцах полимеров. Морфологические особенности нативных структур полимеров, очевидно, определяются соотношением скорости роста цепи и скорости структурообразования.

Из полученных выше результатов следует, что наблюдаемое различие в реакционноспособности полимеров ПФА и ПФК связано с различием в степени кристалличности этих полимеров, и, что, по-видимому, играет определяющую роль, с различной степенью иммобилизации сегментов в аморфных областях полимера. В пользу последнего утверждения свидетельствуют данные о различии в размерах кристаллитов образцов (они меньше для образца ПФК), тогда как ДСК для образца ПФК существенно превышает ДСК для ПФА. Это означает, что средняя длина проходных цепей между кристаллитами в образце ПФК меньше, чем в образце ПФА, что и обуславливает более высокую жесткость аморфной фазы в образце ПФК.

Выходы

1. Изучено рентгеновское рассеяние и ЯМР широких линий двух образцов полиоксиметилена, характеризующихся различной реакционной способностью в реакциях, идущих как по концевым группам (этерификация концевых гидроксильных групп), так и по срединным участкам цепи (реакции межцепного обмена).

2. Показано, что реакционная способность этих образцов определяется различием содержания и динамических свойств аморфной части полимера.

Институт химической физики

АН СССР

Научно-исследовательский институт
пластических масс

Поступила в редакцию

26 III 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Абросимов, А. А. Брикенштейн, Н. И. Васильев, Л. А. Дудина, А. И. Ефремова, В. А. Суворова, Хим. пром-сть, 1967, № 2, 23.
2. С. П. Давтян, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., А11, 2042, 1969.

3. В. Б. Стрюков, А. В. Дубовицкий, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколов-
пяя, Докл. АН СССР, **190**, 642, 1970.
 4. А. Н. Любимов, А. Ф. Вареник, И. Я. Слоним, Заводск. лаб., **28**, 991, 1962.
 5. С. F. Намшер, Т. А. Koch, J. Whitney, J. Appl. Polymer Sci., **1**, 169, 1959.
 6. В. В. Кочервинский, В. П. Рошупкин, Г. Е. Голубков, В. А. Талыков,
 Г. В. Королев, Высокомолек. соед., **A10**, 2340, 1968.

УДК 541.64:54-142

ОБ УТОЧНЕНИИ УРАВНЕНИЯ ВИЛЬЯМСА — ЛАНДЕЛА — ФЕРРИ

Д. С. Сандитов, Г. М. Бартенев

Эквивалентность влияния температуры и времени на релаксационные свойства полимеров впервые была раскрыта Кобеко, Александровым и Лазуркиным [1, 2] и впоследствии подтверждена большим экспериментальным материалом в работах Лидермана, Тобольского, Ферри и др. [3, 4].

В полимерах физическая релаксация связана с двумя основными процессами: 1) ориентацией и перемещением свободных сегментов цепных молекул, происходящей очень быстро, с временами релаксации 10^{-6} — 10^{-4} сек. при 20° ; 2) перегруппировкой элементов надмолекулярной

Значения постоянных уравнений (1) и (5), характеризующих температурную зависимость $\alpha_T(T)$ для различных полимерных систем

Аморфное вещество	$T_c, ^\circ\text{K}$	a_1	$\frac{a_2}{\text{град}}$	$a_0 = \left(1 - \frac{a_1}{T_c}\right)$
-------------------	-----------------------	-------	---------------------------	--

Органические полимеры [4]

Полиизобутилен	202	38,1	104,4	0,50
Натуральный каучук	204	38,5	53,6	0,82
Полигексан-1	218	51,1	20,2	0,90
Полиуретан	238	35,6	32,6	0,86
Полиметилакрилат	276	41,6	45,0	0,84
Поливинилхлорацетат	296	40,1	40,4	0,86
Поливинилацетат	305	35,9	46,8	0,85

Неорганические полимеры и стекла [8]

Стеклообразный борный ангидрид	533	42,6	246	0,54
Свинцовосиликатное стекло	713	32,2	280	0,61
Щелочносиликатное стекло	783	36,1	284	0,64
Щелочносиликатное стекло № 1	788	30,0	260	0,67
Щелочносиликатное стекло № 10	828	36,8	320	0,61

структурой, происходящей медленно, с временами релаксации, находящимися в пределах 10 — 10^4 сек. В частности, с этим вторым процессом связано вязкое течение линейных полимеров [5, 6].

Эти два процесса относятся соответственно к быстрой и медленной стадиям физической релаксации. Процесс медленной стадии релаксации обнаруживается в высокоэластическом состоянии и может быть приближенно описан дискретным спектром времен релаксации [5]. Процесс быстрой стадии физической релаксации, играющий основную роль в процессе стеклования полимеров, может быть достаточно точно описан одним усредненным временем релаксации [2, 4].