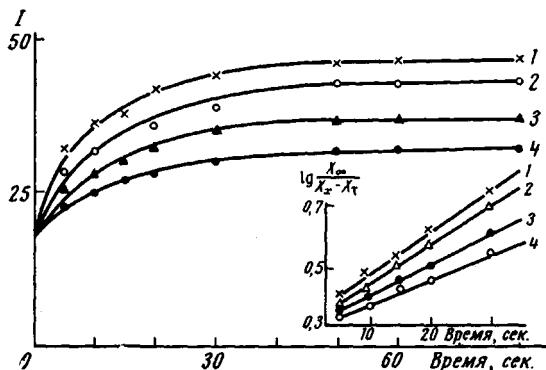


**ОБРАЗОВАНИЕ α -МОНОКЛИННОЙ СТРУКТУРЫ
В ПОЛИКАПРОАМИДЕ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ**

***A. B. Квиклис, Э. Э. Торнау, А. Н. Мачюлис,
В. С. Маркин, Ю. В. Моисеев, Г. Е. Заиков***

Известно, что структура поликацапроамида (ПКА), полученная при быстром охлаждении расплава, далека от равновесного состояния [1—3]. Поэтому в пленках и на поверхности блоков, изготовленных из ПКА, при быстром охлаждении образуется γ -мезоморфная структура*, в которой водородные связи расположены поочередно в плоскостях (100) и (010) [2]. Однако при воздействии на ПКА полярными растворителями [4—6], водными растворами неорганических кислот [7] или нагреванием при



Изменение интенсивности интерференции (200)
при 200 (1), 190 (2), 180 (3) и 170° (4)

определенной температуре γ' -форма переходит в моноклинную модификацию, называемую α -формой. Ранее [8] было показано, что α -модификация более устойчива к термоокислительной деструкции, чем γ' -форма. Поскольку получение стойких к термоокислению полимерных материалов при помощи структурной модификации представляет значительный практический интерес, нами были изучены кинетические закономерности образования α -формы при нагревании пленки ПК-4 ($l \approx 50 \text{ мк}$) в интервале температур 170—200°.

Кинетику образования α -структуры ПКА исследовали по увеличению интенсивности интерференции (200) (рисунок); интерференции (002), (202) при этом изменяются менее четко. Все измерения производили при помощи аппарата УРС-50М (счетчик Гейгера, излучение $\text{Cu}K\alpha$, Ni-фильтр, метод «на отражение»). Оказалось, что кинетика перехода $\gamma \rightarrow \alpha$ до степени превращения 0,8—0,9 может быть описана уравнением первого порядка, решение которого для данного случая выглядит

$$\frac{X_{\infty} - X_t}{X_{\infty} - X_0} = e^{-kt}, \quad (1)$$

где X_0 — начальная интенсивность интерференции (200), а X_t и X_{∞} соответственно текущая и предельная. После логарифмирования уравнение (1) преобразуется к виду

$$\lg \frac{X_{\infty}}{X_{\infty} - X_t} = \frac{k}{2,303} t + \lg \frac{X_{\infty}}{X_{\infty} - X_0} \quad (2)$$

* γ' -Форма является метастабильной модификацией истинной γ -формы, которая может быть получена воздействием на ПКА водным раствором $\text{KI} + \text{I}_2$ с последующей отмыткой комплекса тиосульфатом натрия.

Уравнение (2) хорошо описывает экспериментальные данные и позволяет определить значения эффективных констант скоростей процесса $\gamma' \rightarrow \alpha$ -перехода при исследованных температурах, а также начальное содержание α -формы. Следует отметить, что в настоящее время практически нет методов, при помощи которых можно было бы определить содержание α -формы в присутствии большого количества γ' -формы. Кинетический метод экстраполяции к моменту $t = 0$ позволяет сделать это.

Относительно высокое значение энергии активации можно объяснить тем, что кроме разрыва Н-связей в γ' -форме, образование α -формы должно сопровождаться раскручиванием и выпрямлением молекулярных цепей.

В таблице приведены значения эффективных констант скоростей и среднее значение начальной интенсивности интерференции (200), определенных по уравнению (2), а также эффективное значение энергии активации процесса перехода $\gamma' \rightarrow \alpha$ согласно уравнению Аррениуса.

Параметры перехода $\gamma' \rightarrow \alpha$ в ПКА

T, °C	$k_{\text{эфф}} \cdot 10^3$, сек^{-1}	$X_0^{\text{ср}}, \%$	E_a , ккал/моль
170	18,6	22	9
180	23,4		
190	28,8		
200	34,7		

Из полученных данных следует, что константа равновесия процесса образования α -структуры существенно зависит от температуры.

Следует отметить, что после термической обработки не получается идеально упакованной α -структурой. По данным работы [9] отношение интерференции (002) и (200) в идеально упакованной структуре равно 1,4, в данной же работе это отношение равно 0,8. Величины констант скоростей реакций и энергии активации процесса перехода $\gamma' \rightarrow \alpha$, полученные в данной работе, значительно отличаются от данных, приведенных в работе [10], авторы которой проводили кинетические исследования с помощью ИК-спектрометрических измерений в области температур 80–140°. При этом энергия активации перехода $\gamma' \rightarrow \alpha$ определена ими равной 5,1 ккал/моль, а величина константы скорости реакции, полученная экстраполяцией в аррениусовых координатах при температуре 170°, составляет $0,7 \cdot 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$, что в 20 раз меньше, чем константа скорости, вычисленная нами для этой температуры (таблица). Такое различие, скопее всего, связано с тем, что экспериментальные данные, полученные в работе [10] и нами в данном исследовании, относятся к разным температурным областям. Энергия активации перехода $\gamma' \rightarrow \alpha$, являясь величиной эффективной, меняется с изменением температуры: с увеличением температуры энергия активации возрастает. Причем, для области температур ниже 100° энергия активации процесса равна 5,1 ккал/моль [10], а для области температуры выше 100° – 9 ккал/моль. Эти заключения можно подтвердить также, проанализировав данные работы [10]. Величины констант скоростей перехода $\gamma' \rightarrow \alpha$ для температур 140 и 120° равны соответственно $0,7 \cdot 10^{-3}$ и $2,2 \cdot 10^{-5} \text{ сек}^{-1}$ [10]. Оцененная по этим двум точкам $E_a = 10$ ккал / моль, что практически совпадает с нашими результатами. Значение константы скорости при 170°, полученное экстраполяцией этой аррениусовой зависимости, составляет $8,3 \cdot 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$, что только в два раза ниже данных, приведенных нами (таблица). Такая оценка позволяет понять причину в различии данных по значениям энергии активации в нашем исследовании и в работе [10].

Увеличение энергии активации с повышением температуры, возможно, связано с тем, что изменение температуры при $T < 100$ –110° не при-

водит к существенному изменению сегментальной подвижности в цепи полимера и, следовательно, к резкому изменению скорости процесса перехода $\gamma' \rightarrow \alpha$. При температурах же выше 110—120° сегментальная подвижность резко растет с увеличением температуры, что наблюдается в виде увеличения эффективной энергии активации процесса.

Выводы

Исследована кинетика образования α -структуры в пленке ПК-4 при термической обработке. Найдены эффективные константы скоростей и энергия активации γ' — α -перехода в области 170—200°.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
3 III 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. D. C. Vogelsong, J. Polymer Sci., A1, 1055, 1963.
2. E. M. Bradbury, A. Elliott, Polymer, 4, 47, 1963.
3. Э. Э. Торнау, А. Н. Мачюлис, Труды АН ЛитССР, Б4(56), 117, 1969.
4. Ch. Ruscher, V. Grobe, H. Versaumler, Faserforsch. und Tekstiltechn., 12, 214, 1961.
5. А. Н. Мачюлис, А. В. Квиклис, А. А. Жечюс, Физ.-химич. механ. материалов, 5, 962, 1969.
6. J. Rubin, R. D. Androws, Polymer Engng and Sci., 8, 302, 1968.
7. А. Н. Мачюлис, А. В. Квиклис, Э. Э. Торнау, В. С. Маркин, Ю. В. Мойсеев, Г. Е. Заикова, Труды АН ЛитССР, Б4(63), 151, 1970.
8. А. Н. Мачюлис, Диссертация, 1969.
9. W. Wegner, Chemieforsch., 1966, N 38, 632.
10. Л. Л. Фомина, Т. В. Михальцева, Пласт. массы, 1970, № 9, 55.

УДК 541.64:620.183

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРОЕНИЯ ОЛИГОМЕРНОГО БЛОКА НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ

*А. А. Берлин, Л. А. Сухарева, С. М. Киреева,
М. Р. Киселев, Ю. М. Сивергин*

Ранее было обнаружено [1], что процесс полимеризации олигомеров проходит через стадию образования надмолекулярных структур.

При исследовании кинетики полимеризации олигоэфирокрилатов было высказано предположение [2], что пространственно-сплитые полимеры на основе олигоэфирокрилатов по своей структуре представляют собой набор трехмерных агрегатов, в которых звенья макромолекул пространственно связаны между собой химическими связями, а сами агрегаты могут быть соединены как химическими, так и ван-дер-ваальсовыми или водородными связями.

Было показано [2], что при заданных условиях отверждения, числе и типе концевых групп механические свойства отверженных олигоэфирокрилатов определяются в основном природой олигомерного блока, связывающего полиметакрилатные цепи в пространственно-сплитую структуру.

В данной работе исследовали влияние строения олигомерного блока * полимеров на основе бис-(α , ω -метакрилоксиэтиленкарбонатов) некоторых

* Олигомерным блоком в данном случае мы называем часть молекулы, заключенную между концевыми двойными связями.