

2. Для эмульсионного сополимера этилена с винилацетатом значения K значительно выше, чем для блочного сополимера одинакового среднего состава. Омыление и реацетилирование фракций эмульсионного сополимера понижает наклон концентрационной зависимости, что свидетельствует о влиянии разветвленности полимерной цепи на величину K .

Научно-производственное объединение
«Пластполимер»

Поступила в редакцию
3 V 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.
2. В. М. Беляев, В. П. Будтов, С. Я. Френкель, Н. В. Даниэль, Высокомолек. соед., А14, 2335, 1972.
3. Н. М. Домарева, В. П. Будтов, Высокомолек. соед., Б13, 505, 1971.
4. J. Burgers, Proc. Ned. Acad. wet., 44, 1045, 1941.
5. H. Yamakawa, J. Chem. Phys., 36, 2995, 1962.
6. C. Ruysh, M. Fixman, J. Chem. Phys., 41, 937, 1964.
7. В. П. Будтов, Вестник ЛГУ, 1969, № 4, 78.
8. В. П. Будтов, В. М. Беляев, Высокомолек. соед., А12, 1909, 1970.
9. S. Smaji, J. Chem. Phys., 50, 1141, 1969.
10. M. Wales, K. van Holde, J. Polymer Sci., 14, 81, 1954.
11. J. U. Billick, J. Phys. Chem., 66, 1941, 1962.
12. А. Н. Черкасов, Т. Н. Осипова, С. И. Кленин, Высокомолек. соед., А10, 1349, 1968.

УДК 541.64:539.2:536.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФОРМ ПОЛИАМИДОВ НА ПРОЦЕСС ТЕРМООКИСЛЕНИЯ

A. B. Квиклис, A. N. Мачюлис, Э. Э. Торнау

Для полиамидов (ПА) существует несколько молекулярных структур с различными типами и плотностью их упаковки, часто находящихся в термодинамически неравновесном состоянии [1, 2]. В большинстве случаев при обычно применяемых условиях формирования изделий из ПА в поверхностных слоях образуется метастабильная кристаллическая модификация [3, 4].

В процессе термоокисления внешняя поверхность образца полимера окисляется в большей степени, чем внутренние области [5] и, наряду с общими факторами чисто физико-химического характера, окисление лимитируется конформационными особенностями микроструктуры ПА. Предполагалось, что различные кристаллические формы ПА обладают неодинаковой стабильностью к термоокислению, под действием которого также возможно превращение одних форм в другие.

В настоящей работе представлены некоторые данные о полиморфных переходах и поведении отдельных молекулярных форм ПА при термоокислении.

Экспериментальная часть

В работе использован поликаапропилен (ПКА) (капроновая крошка ТУ-43-64, марки Б Даугавпилского завода) и полиамидная смола П-68-Н (П-68) (ГОСТ 10589-63). Для получения образцов с заданными кристаллическими формами, высушенные гранулы ПА помещали в термостойкие стеклянные ампулы, вакуумировали до 10^{-3} мм и запаивали.

Образцы с α -формой, для которой характерны рентгеноинтерференции моноклинной модификации ПКА ($d_{200} = 4,53$ и $d_{002, 202} = 3,74$ Å) и триклинической П-68 ($d_{100} = 4,42$ и $d_{010} = 3,79$ Å), были получены после обработки ампул по временно-тепловому режиму: нагревание со скоростью 1,5 град/мин до 240°, плавление 0,5 часа, охлаждение до 190° (1,5 град/мин), кристаллизация в течение 12 час. и охлаждение до 20° (1,5 град/мин). В элементарной ячейке ПКА и П-68 α -форм плоскости (200) и (100) соответственно связаны водородными связями, а (002), (202) и (010) — ван-дерваальсовыми силами.

Образцы с метастабильной псевдогексагональной модификацией (нами условно названной γ' -формой), для которой характерна одна интерференция при $d_{100} = 4,42$ Å, получали резким охлаждением расплава, выдержанного 0,5 часа при 260°, до —20°.

Исследование α - и γ' -форм ПА проводили методом ДТА и ТГА на дериватографе; скорость нагревания 5,4 град/мин. Теплоты плавления определяли сравнением площадей тепловых эффектов плавления соответствующих форм ПА с тепловым эффектом плавления бензойной кислоты (33,9 кал/г). Для исследования кристаллической структуры использовали рентгенодифрактометр УРС-50И (счетчик Гейгера, излучение, Cu $K\alpha$, Ni-фильтр).

Результаты и их обсуждение

В результате термоокислительного воздействия на образцы ПКА и П-68 со структурой γ' -формы при температурах, близких температуре плавления, происходит полный $\gamma' \rightarrow \alpha$ переход (рис. 1). Наряду с этим отмечено, что γ' -форма ПКА является термически более стабильной, чем для П-68 (рис. 1, б, в) (признаки перехода $\gamma' \rightarrow \alpha$ в П-68 наблюдаются уже после 15 мин. прогревания при 160°). При этом для γ' -формы ПКА происходит образование более плотной упаковки молекул: межплоскостное расстояние d_{100} уменьшается от 4,22 Å при 20° до 4,18 Å при 190°. Различия в термостабильности γ' -форм ПА следует объяснить более высокой концентрацией водородных связей и меньшей подвижностью сегментов ПКА.

Термодинамические характеристики ПА, полученные методом ДТА в инертной среде, также свидетельствуют о метастабильности и несовершенстве γ' -форм (рис. 2). Во время термографического опыта происходит образование более плотной упаковки молекул, отмеченное отклонением кривой ДТА γ' -формы вверх, которое начинается примерно при 160° (кривая 2). Переход $\gamma' \rightarrow \alpha$ происходит в широком интервале температур, однако полного превращения не наблюдается, о чем свидетельствует разница в теплотах плавления. Темплота плавления α -форм П-68 и ПКА — 18,5 и 28,7 кал/г, в то время как для γ' -форм она составляет соответственно 13,3 и 23,0 кал/г. Фазового превращения γ' -формы ПКА на кривой ДТА не замечено, так как время превращения превосходит длительность опыта (кривая 4). Это еще раз подтверждает более высокую термостабильность γ' -формы ПКА по сравнению с γ' -формой П-68.

При исследовании термоокисления ПА, содержащего в своей структуре различные типы расположения макромолекулярных цепей, выявлены существенные различия в ходе кривых ДТА и ТГА.

Увеличение массы образцов γ' -формы П-68 вследствие присоединения кислорода воздуха (образование гидроперекисей) начинается при 155°, а α -формы при 180° (рис. 3, а, кривые 1, 2). Максимальный прирост (0,22% от исходной массы) для γ' -формы достигается при 210°, а для α -формы — при 220°. Последующее значительное уменьшение массы (7,8%) связано с выделением продуктов реакции термоокисления, так как в среде аргона

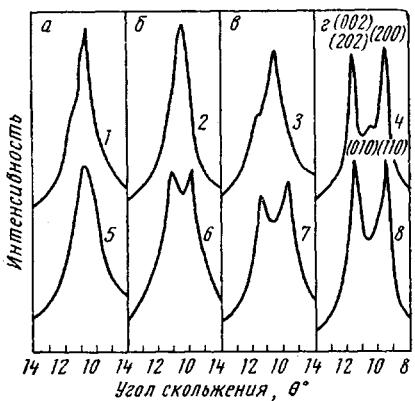


Рис. 1

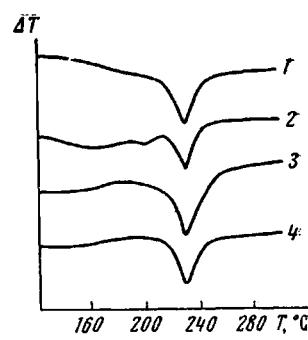


Рис. 2.

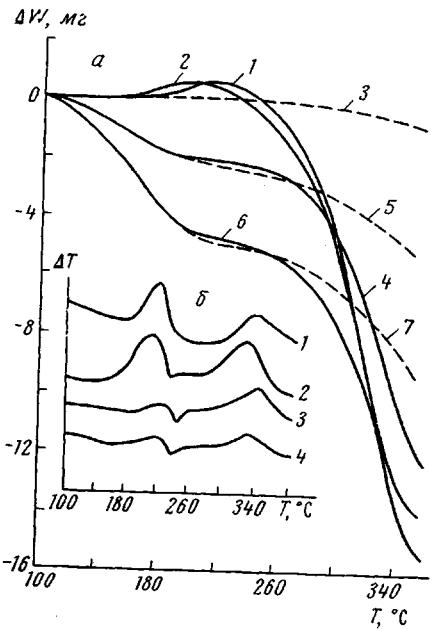


Рис. 3

эти потери незначительны и не зависят от типа форм (кривая 3). Различия в температурах отклонения кривых ДТА вверх в начале окисления и максимумов данного процесса также свидетельствуют о неодинаковой термоокислительной стабильности отдельных кристаллических модификаций П-68 (рис. 3, б, кривые 1, 2).

Наличие второй экзотермической реакции связано с интенсивно происходящими процессами термоокисления расплава, так как в инертной среде эта реакция отсутствует (рис. 2).

Окисление кристаллических модификаций ПКА имеет несколько иной характер. Увеличение массы вследствие окисления незначительно и почти одинаково для обеих кристаллических форм (рис. 3, а, кривые 4—7). Следует отметить, что в интервале температур 100—180° потеря массы образцов с α -формой составляет 2,6%, а γ' -формой — 1,1%. Известно [6], что при кристаллизации полимеров низкомолекулярные фракции вытесняются в межсферолитные области. Так как процесс не связан с окислением (рис. 3, а), предполагается, что в данном случае идет выделение мономера. При более упорядоченной структуре, какой является α -форма, количество мономера в межсферолитных областях должно быть больше, чем при нали-

чи γ' -формы. Поэтому при термическом воздействии на α -форму и выделяется более высокое его количество.

Потеря массы при более высоких температурах (270 – 350°) связана с выделением капролактама за счет реакции внутримолекулярного обмена [7] и в результате интенсивного распада перекисей и перекисных радикалов, образующихся в процессе цепного окисления ПКА [8].

Сопоставление данных по термоокислению П-68 и ПКА показало, что разница температур начала окисления α - и γ' -форм ПКА составляет только 10° (для П-68— 25°), площади экзотермических реакций окисления ПКА значительно меньше таковых для П-68 (окислительный процесс П-68 происходит столь интенсивно, что перекрывает эндотермическую реакцию плавления). Это указывает на более высокую термоокислительную стабильность ПКА и, в частности, его γ' -формы, по сравнению с аналогичной формой П-68.

Метастабильность γ' -форм ПА не исключает возможности их перехода в α -форму во время термографического опыта. Рентгенографическая проверка показала, что нагревание до определенных температур образцов П-68 с исходной γ' -формой со скоростью термографического опыта, хотя и приводит к некоторому образованию α -формы, однако полного превращения $\gamma' \rightarrow \alpha$ не происходит. Для ПКА переход $\gamma' \rightarrow \alpha$ еще менее заметен.

Причины различного поведения α - и γ' -форм ПА при термоокислении пока недостаточно выяснены. Здесь следует учитывать несколько факторов, возможно различающихся в начале эксперимента или не идентично изменяющихся в ходе процесса: различия степени кристалличности в рамках одной кристаллической модификации, образование структуры (на молекулярном и надмолекулярном уровнях), изменяющей диффузию кислорода вглубь полимерного тела, изменение реакционноспособности из-за конформационных переходов и др. Часто при полиморфном переходе из одной термодинамически неравновесной модификации в другую, более совершенную, эффекты указанных факторов накладываются. Поэтому проблема разделения отдельных эффектов требует дальнейшего изучения.

Выводы

1. Изучено влияние отдельных кристаллических форм полиамидов на процесс термоокисления. Установлено, что кристаллическое состояние полиамидов, характеризуемое γ' -формой и в основном наблюдаемое в поверхностных слоях, является метастабильным, имеющим тенденцию при термоокислении к переходу в более стабильную упаковку макромолекул — α -форму.

2. Показано, что различные кристаллические формы полиамидов обладают неодинаковой стабильностью к термоокислению. Предполагается, что более высокая стабильность α -формы обусловлена более совершенной упаковкой макромолекул в кристаллической решетке.

Институт физико-технических проблем
энергетики АН ЛитССР
Каунасский политехнический институт

Поступила в редакцию
4 V 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. L. G. Roldan, H. S. Kaufman, J. Polymer Sci., B1, 603, 1963.
2. A. B. Квиклис, А. М. Мачюлис, Полимерные материалы и их исследование, Каунас, 1969, стр. 187.
3. Э. Э. Торнау, А. Н. Мачюлис, Труды АН ЛитССР, B1(56), 117, 1969.
4. Э. Э. Торнау, А. Н. Мачюлис, Механика полимеров, 1970, 10.
5. W. L. Hawkins, W. Matgeyek, F. H. Winslow, J. Polymer Sci., 41, 1, 1959.

6. H. D. Keith, F. J. Paddeп, J. Appl. Phys., 35, 1270, 1286, 1964.
 7. С. Р. Рафиков, Р. А. Сорокина, Высокомолек. соед., 1, 549, 1959.
 8. И. И. Левантовская, Б. М. Коварская, Г. В. Дралюк, М. Б. Нейман,
 Высокомолек. соед., 6, 1885, 1964.

УДК 541.64 : 542.954

СИНТЕЗ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИ-*n*-ФЕНИЛЕНТЕРЕФТАЛАМИДА В СМЕСЯХ АМИДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

**А. А. Федоров, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов,
М. Л. Златогорский, В. С. Гречишник**

Ранее нами был изучен синтез в амидно-солевых системах высокомолекулярных политетрафталамидов, обладающих плохой растворимостью [1]. Было показано, что введение некоторых солей в амидные растворители приводит к повышению растворимости полимеров в них и, как следствие, к получению высокомолекулярных продуктов. Однако, как известно [2], имеется и другая возможность повышения растворяющей способности реакционной среды, которая состоит в том, что жидкости, порозныне растворяющие полимер, в смеси приобретают растворяющую способность.

В данной работе нами продолжены исследования по получению высокомолекулярных труднорастворимых термо- и теплостойких полимеров. С этой целью для синтеза поли-*n*-фенилентерефталамида (П-*n*-ФТА) были использованы бинарные смеси следующих амидных растворителей: гексаметилфосфортриамида (ГМФТА), N,N-диметилацетамида (ДМАА), N-метил-2-пирролидона (МП). Данные о применяемых мономерах и растворителях, а также по способам их очистки приведены в [1]. Методики синтеза полимеров, их моделей, а также определения растворимости модельных соединений в амидных растворителях описаны

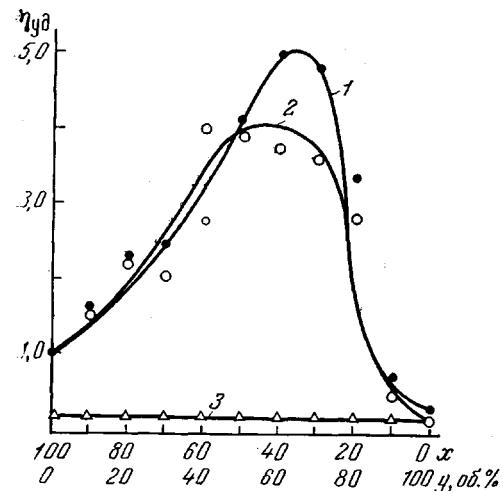


Рис. 1. Зависимость η_{sp}/c П-*n*-ФТА от соотношения амидных растворителей в бинарных смесях:

1 — ГМФТА — МП ($x - y$), 2 — ГМФТА — ДМАА ($x - y$), 3 — МП — ДМАА ($x - y$)

ранее [1]. В качестве величины, характеризующей молекулярный вес полимера, определяли удельную вязкость раствора 0,5 г полимера в 100 мл H_2SO_4 . Методика снятия спектров ЯМР бензилида в смесях амидных растворителей (эталонное вещество — гексаметилдисилоксан, концентрация бензилида в смесях 0,5 моль/л) аналогична приведенной в [3].

Были изучены зависимости удельной вязкости П-*n*-ФТА от соотношения и природы амидных растворителей в бинарных смесях, концентрации мономеров и времени синтеза (рис. 1 и 2). Из рис. 1 видно, что при определенных соотношениях компонентов в бинарных смесях ГМФТА — МП и ГМФТА — ДМАА наблюдается резкое возрастание удельной вязкости полимера, в то время как в смеси МП — ДМАА этого не происходит. Необходимо отметить, что для первых двух смесей максимумы удельной вяз-