

тов системы. Изменяя соотношения компонентов системы, можно получить стабильные растворы этого полимера с высоким молекулярным весом.

Ленинградский филиал Всесоюзного научно-исследовательского института искусственного волокна

Поступила в редакцию
18 VII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Holub, J. Hoback, Англ. пат. 1263963, 1972.
2. E. Chodkowski, B. Stawicka, Polimery-tworz. Wielkocz., 18, 414, 1973.
3. C. Courtet, R. Evain, Bull. Soc. Chim., 49, 427, 1931.
4. А. А. Федоров, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., А12, 2185, 1970.
5. В. С. Захаров, Г. И. Блейвас, Химия волокон, 1969, № 1, 41.
6. А. К. Диброва, Г. Е. Прозорова, А. М. Щетинин, Препринты Международного симпозиума по химич. волокнам, Калинин, 1974, № 4.

УДК 541(64+24+127)

О ВЛИЯНИИ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА НА КИНЕТИКУ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВ

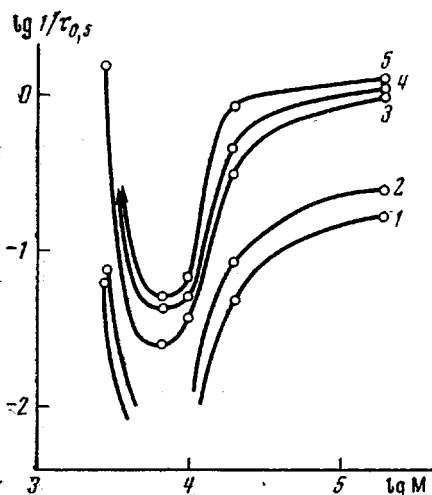
В. Ю. Левин, К. А. Андрианов, Г. Л. Слонимский.
А. А. Жданов, Е. А. Любавская

В исследованиях, посвященных изучению влияния молекулярного веса на кинетику кристаллизации полиэтиленгликолей, отмечалась сложная зависимость скорости кристаллизации от молекулярного веса [1]. Представляет интерес изучение влияния молекулярного веса на кинетику кристаллизации другого класса полимеров, в качестве которого были выбраны полидиметилсилоксаны (ПДМС) с широким набором молекулярных весов.

Исследование кинетики кристаллизации проводили с помощью микрокалориметрического [2] и светооптического [3] методов. В качестве параметров, характеризующих скорость кристаллизации ПДМС различных молекулярных весов, выбраны величина, обратная времени полукристаллизации $1/\tau_{0,5}$, и скорость роста сферолитов.

На рисунке в логарифмических координатах представлена зависимость величины, определяющей скорость кристаллизации, от молекулярного веса. Из рассмотрения экспериментальных данных видно, что характер зависимости скорости кристаллизации от молекулярного веса весьма сложен. При переходе от молекулярного веса $4 \cdot 10^5$ к молекулярным весам

порядка 10^4 наблюдается существенное понижение скорости кристаллизации тем более резкое, чем выше степень переохлаждения. В области молекулярных весов порядка $5-6 \cdot 10^3$ наблюдается перелом, и дальнейшее понижение молекулярного веса сопровождается резким возрастанием скорости кристаллизации. Аналогичная картина имеет место при анализе скоростей роста сферолитов в ПДМС различных молекулярных весов. Следует отметить, что при кристаллизации полимера с молекулярным весом порядка $4 \cdot 10^5$ видимое в микроскопе поле покрывается множеством точек, превращающихся затем в отчетливо различимые сферолиты небольших размеров, образующих на следующем этапе сплошное кристаллическое поле, а в случае полимера с молекулярным весом порядка 10^3 при кристаллизации возникают отдельные достаточно редкие сферолитные образования, которые ра-



Зависимость скорости кристаллизации от молекулярного веса при -60 (1), -64 (2), -72 (3) -74 (4) и -76° (5)

стут до тех пор, пока их рост не приостанавливается в результате встречи с соседними растущими сферолитами.

Как вытекает из рассмотрения литературных данных, кристаллизация полимеров может происходить как со складыванием макромолекул, так и с полностью вытянутыми макромолекулами в зависимости от условий кристаллизации [4]. Наличие экстремума в полученной нами зависимости может, на наш взгляд, объясняться переходом от кристаллизации со складыванием макромолекул (в области молекулярных весов от $6 \cdot 10^3$ и выше) к кристаллизации с полностью вытянутыми макромолекулами (в области молекулярных весов $6 \cdot 10^3$ и ниже).

В принципе переход от статистического клубка к вытянутой макромолекуле кажется затруднительным, однако из рассмотрения структуры элементарной ячейки ПДМС видно, что период идентичности равен витку спирали, на которую приходится три мономерных единицы (через элементарную ячейку проходят две цепи), т. е., как легко подсчитать, полидиметилсилоксановая цепь с молекулярным весом 10^3 может проходить через $1000/74 \cdot 3 = 2-3$ кристаллические ячейки. Естественно, что складывание такой цепи практически невозможно, так как оно сопровождалось бы слишком большим нарушением кристаллической структуры. Исходя из рентгеновских данных, этого не происходит. Таким образом, именно переход в кристаллическое состояние с реализацией кристаллической решетки ПДМС приводит к распрямлению цепей. Очевидно, складывание макромолекул становится затруднительным в области молекулярных весов порядка $6 \cdot 10^3$, где скорость кристаллизации минимальна. Переход же к кристаллизации с вытянутыми цепями приводит к резкому увеличению скорости кристаллизации.

Аналогичное объяснение наблюдаемой экстремальной зависимости скорости кристаллизации различных узких фракций полиэтиленгликоля от молекулярного веса, заключающееся в переходе от кристаллизации со складчатыми цепями к кристаллизации с вытянутыми цепями, однозначно подтверждено анализом величин больших периодов, строго отвечающих различным формам кристаллизации [1]. К сожалению, мы не смогли проанализировать изменение величины большого периода, поскольку величина большого периода кристаллического ПДМС до настоящего времени не определена, что объясняется, очевидно, малым различием плотностей кристаллического и аморфного ПДМС.

Интересно отметить, что, несмотря на резкое возрастание скорости кристаллизации при переходе от молекулярных весов порядка $6 \cdot 10^3$ к меньшим молекулярным весам, характер роста кристаллической фазы отличен от наблюдаемого в случае высокомолекулярных ПДМС. Например, ПДМС с молекулярным весом $3 \cdot 10^3$, скорость кристаллизации которого, определенная на основании калориметрических данных, приблизительно равна скорости кристаллизации полимера с молекулярным весом порядка $2 \cdot 10^5$, кристаллизуется с образованием редких крупных сферолитов (в отличие от множества мелких для высокомолекулярного), растущих, однако, существенно быстрее чем у ПДМС с молекулярным весом порядка $2 \cdot 10^5$. Это свидетельствует о том, что, если при переходе от полимеров с молекулярным весом порядка $6 \cdot 10^3$ к полимерам с молекулярным весом порядка $2-4 \cdot 10^5$ существенно увеличивается как число зародышей кристаллизации, так и скорость их роста, что выражается в ускорении процесса кристаллизации, то резкое возрастание скорости кристаллизации при переходе к полимерам с молекулярными весами меньше $6 \cdot 10^3$ не сопровождается увеличением числа зародышей, а только ускорением их роста. Последнее объясняется, очевидно, большей легкостью перехода выпрямленных макромолекул из расплава на поверхность кристаллита по сравнению со складчатыми макромолекулами.

Весьма интересен факт, что введение в ПДМС с молекулярным весом ниже $6 \cdot 10^3$ (т. е. в полимеры, кристаллизующиеся, по нашему мнению, с

вытянутыми макромолекулами) высокомолекулярного (порядка $2 \cdot 10^5$) ПДМС в количестве до 5% не приводит к каким-либо заметным изменениям. И количество образующихся зародышей сферолитов, и скорость их роста остаются прежними.

Введение же очень незначительного количества высокомолекулярного полимера в полимер с молекулярным весом выше $6 \cdot 10^3$ существенно повышает скорость кристаллизации последнего. Очевидно, высокомолекулярная цепь, складываясь, служит зародышем при кристаллизации со складчатыми макромолекулами, но не является при этом зародышем в случае кристаллизации с вытянутыми макромолекулами. Это проливает некоторый свет на высокую селективность полимеров по отношению к гетерогенным включениям, некоторые из которых существенно повышают скорость кристаллизации, в то время как другие не изменяют ее.

Исходя из того, что характер экстремальной зависимости скорости кристаллизации от молекулярного веса в широком диапазоне молекулярных весов аналогичен у ПДМС и полиэтиленгликолей, можно предположить, что эта зависимость имеет общий характер для полимеров. Разумеется, структура цепи и, прежде всего, ее гибкость, а также структура элементарной ячейки должны вносить в эту зависимость ряд особенностей. Однако отсутствие такого рода исследований, кроме [1] и описанных в данной работе, не позволяет провести сопоставления зависимостей кинетики кристаллизации от молекулярного веса для различных классов полимеров.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
25 VII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Л. Слоимский, Ю. К. Годовский, Н. М. Гарбар, *Высокомолек. соед.*, А15, 815, 1973.
2. Ю. К. Годовский, В. Ю. Левин, Г. Л. Слоимский, А. А. Жданов, К. А. Андрианов, *Высокомолек. соед.*, А11, 2444, 1969.
3. К. А. Андрианов, Г. Л. Слоимский, В. Ю. Левин, А. А. Жданов, И. Ф. Манучарова, *Высокомолек. соед.*, В10, 773, 1968.
4. В. Wunderlich, *Macromolecular Physics*, v. 1, N.Y., 1973.

УДК 541.64:547.241

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИОКСИАРИЛЕНОКСИФОСФАЗЕНОВ НА ОСНОВЕ ФЕНИЛХЛОРЦИКЛОФОСФАЗЕНОВ И ДВУХАТОМНЫХ ФЕНОЛОВ

*А. А. Кудряшов, В. Н. Китаев, В. В. Киреев,
В. В. Коршак*

Продукты поликонденсации двухатомных фенолов и хлорциклофосфазенов (в частности, гексахлорциклотрифосфазотриена) негорючи, отличаются термостойкостью и другими ценными свойствами [1]. Однако высокая функциональность исходных хлорциклофосфазенов часто является причиной образования неплавких нерастворимых полимеров уже на ранних стадиях поликонденсации. Поэтому в последнее время для синтеза полиоксиариленоксифосфазенов все чаще применяют хлорциклофосфазены, в которых часть атомов хлора замещена на инертные радикалы [2—5]; однако сведения о закономерностях поликонденсации органохлорциклофосфазенов с дифенолами в литературе практически отсутствуют.