Можно заключить, что наличие корреляции между индексом растекания расплава ПЭ высокого давления по твердой поверхности и молекулярно-массовым распределением — проявление связи поверхностных свойств расплавов полимеров с их макромолекулярным строением.

Значения γ, I_m и $[\eta]$ промышленных образцов ПЭ

Образец	γ *	I_m, г/10 мин	$[\eta]$ **, дл/г	Образец	γ *	I_m, г/10 мин	$[\eta]$ **, дл/г
А	2,04	1,8	0,68	Г	2,82	2,1	0,66
Б	2,19	1,9	0,63	Д	3,26	1,9	0,66
В	2,70	1,8	0,65				

* Высота цилиндра 3 *мм*, диаметр 2,2 *мм*, время 1 час, 190°.
** Растворитель α — бромнафталин, 110°.

Автор выражает благодарность И. А. Черкасовой за помощь в проведении измерений.

Охтинское научно-производственное объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию 5 III 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. *T. P. Yin*, J. Phys. Chem., *73*, 2413, 1969.
2. *K. Kanamaru*, Kolloid-Z., *192*, 51, 1963.
3. *T. K. Kwei, H. Schonhorn, H. L. Frish*, J. Colloid. Interface Sci., *28*, 543, 1968.
4. *М. П. Платонов, В. М. Беляев, Ф. П. Григорьева*, Пласт. массы, 1975, № 4, 77.

УДК 541.64:542.953

ОБ ОДНОМ ИЗ ВОЗМОЖНЫХ СПОСОБОВ ОЦЕНКИ СТЕПЕНИ ЦИКЛИЗАЦИИ ПОЛИИМИДОВ

Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, Ф. Н. Нурмухаметов, Я. С. Выгодский, З. В. Геращенко, С. В. Виноградова, В. В. Коршак

Оценка степени циклизации (СЦ) в случае полиимидов и других полигетероариленов, образующихся циклизацией предварительно полученных высокомолекулярных полимеров, имеет большое значение, так как от нее существенно зависят практически все свойства готового продукта. Существующие методы оценки СЦ нерастворимых полиимидов (ИК-спектроскопия, измерение плотности и т. д.) обладают недостаточной точностью (ошибка 5—10%), особенно при высоких СЦ. В связи с этим представляют интерес способы измерения, позволяющие на циклизованном полимере (изделии) с большей точностью оценивать наличие незациклизованных фрагментов макромолекул. Одним из таких способов, как показано ниже, является измерение температурной зависимости тангенса угла механических потерь tg δ в области звуковых частот.

Проведенные нами опыты показали, что химическая реакция циклизации в процессе нагревания образца приводит к существенному изменению температурной зависимости tg δ.

Опыты состояли в следующем: пленку полиамидоэфира на основе анилинфталеина и 2,5-дикарбометокситерефталоилхлорида (устойчивого производного полиамидокислоты) подвергали нагреванию со скоростью 100 *град/час* и определяли температурную зависимость tg δ (рис. 1, кривая *1*) *. После прогревания до 400° образец

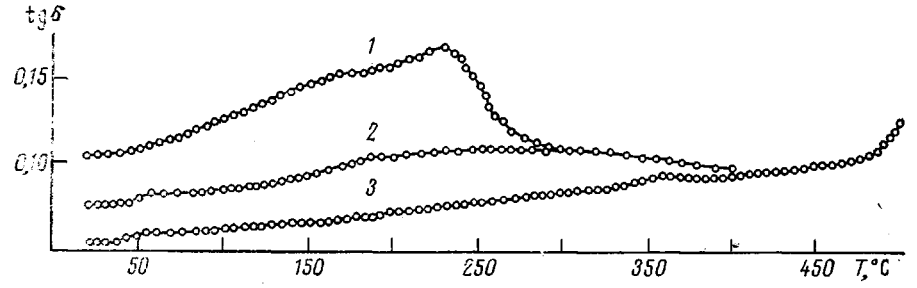

Рис. 1. Температурная зависимость tg δ для полипиромеллитамидоэфира анилинфталеина (полимер I) (пояснения в тексте)

охлаждали до комнатной температуры и испытание повторяли вновь. После такого прогревания величина tg δ при 20° была существенно меньше, а температурная зависимость tg δ – более плавной, причем максимум tg δ оказался гораздо менее выраженным (рис. 1, кривая *2*). Полностью зациклизованный полиимид обладал самы-

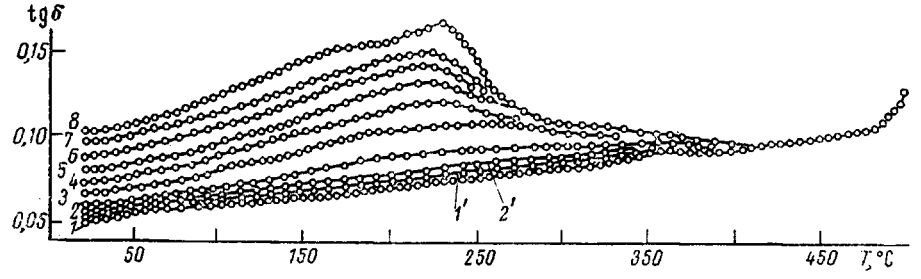

Рис. 2. Зависимость tg δ от температуры для полимера I с СЦ=100 (*1*), 98 (*1'*), 95 (*2'*), 81 (*2*), 75 (*3*), 65 (*4*), 50 (*5*), 35 (*6*), 25 (*7*), 0% (*8*)

ми низкими значениями tg δ (рис. 1, кривая *3*), причем СЦ, близкая к 100%, достигалось получением полиимида одностадийным методом [2], который приводит к образованию практически количественно зациклизованного полиимида. Для более полного исследования влияния СЦ на характер механических потерь в полиимидах нами были определены температурные зависимости tg δ для образцов, имеющих различную СЦ, которая предварительно определялась дилатометрическим методом [3].

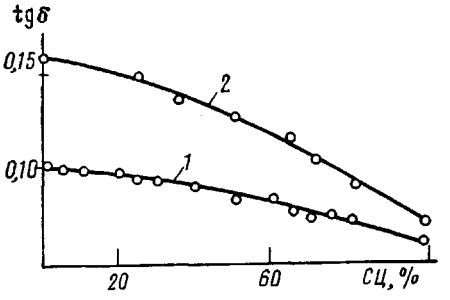

Рис. 3. Зависимость tg δ от СЦ полимера I при 20 (*1*) и 200° (*2*)

Эти зависимости представлены на рис. 2, из которых видно, что с уменьшением СЦ наклон зависимости tg δ от температуры увеличивается, а максимум проявляется более отчетливо. При этом абсолютные значения tg δ повышаются при всех температурах. Несмотря на это, ввиду ограниченности в точности измерения tg δ (±5%), судить о СЦ только по значению tg δ при какой-либо выбранной температуре можно лишь в первом приближении (рис. 3).

Для более точной оценки СЦ оказалось целесообразным определять площадь *S* под кривой зависимости tg δ от температуры и строить калиб-

* Измерения проводились на приборе [1], предназначенном для испытаний пленочных образцов.

ровочный график для исследуемого полимера в виде зависимости S от СЦ (рис. 4). По этому графику легко определить СЦ, если известна температурная зависимость tg δ. Можно предположить, что полиимиды другого химического строения будут проявлять те же особенности механического поведения при нагревании, что найдет отражение в существенном изменении зависимостей tg δ от температуры при испытании систем с разной степенью циклизации. Все отмеченные особенности поведения изученных нами полиимидов при нагревании, обладающих разной СЦ, позволили обосновать следующий способ оценки их СЦ, пригодный, по-видимому, и для других типов полиимидов: 1) по нескольким образцам полиимидов с разной известной СЦ строится калибровочный график (типа рис. 4); 2) определяется температурная зависимость tg δ для исследуемого образца при строго заданной скорости нагревания пленки (в нашем случае 100 *град/час*); 3) рассчитывается площадь под кривой зависимости tg δ от температуры в интервале температур от 20 до 500°; 4) по калибровочному графику оценивается величина СЦ.

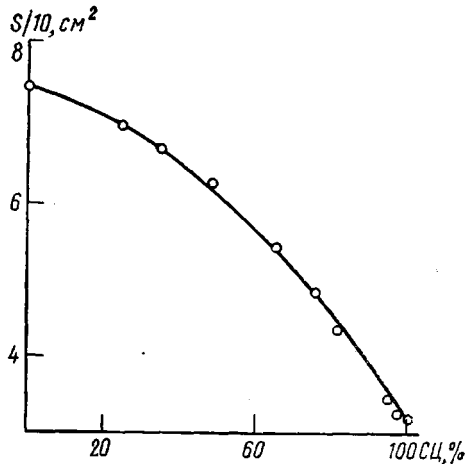

Рис. 4. Зависимость S от СЦ полимера (пояснения в тексте)

Предложенный способ обладает большей точностью (±3%) по сравнению с существующими, так как оценка СЦ производится на основе функциональной зависимости достаточно чувствительного параметра (tg δ) от температуры. Кроме того, поскольку в процессе измерения происходит химическое превращение, это увеличивает дополнительно площадь под кривой tg δ — температура, что повышает точность оценки СЦ.

Следует при этом подчеркнуть, что точность метода не может быть выше точности вспомогательного калибровочного метода. Также следует иметь в виду, что при наличии в циклизуемом форполимере остатков растворителя или других примесей возможно искажение температурной зависимости механических потерь и, следовательно, возможна неточная оценка СД. Поэтому, естественно, необходимо проводить измерения только на образцах, максимально свободных от примесей. Выполнением этого условия объясняется высокая воспроизводимость наших результатов.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию 18 III 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. *Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, Ф. Н. Нурмухаметов, Б. Д. Тартаковский, Ю. И. Матвеев*, Механика полимеров, 1975, 340.
2. *П. П. Нечаев, Я. С. Выгодский*, Тезисы 18-й конференции по высокомолекулярным соединениям, Казань, 1973, стр. 106.
3. *В. В. Коршак, С. В. Виноградова, З. В. Геращенко, Я. С. Выгодский, К. А. Бычко*, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1972, вып. 70, стр. 168.