Для наших образцов величина L_0/L_a для ПП составляла 2,1, для ПЭТФ — 1,6—2,3, для ПКА-6 —2—2,7 в зависимости от температуры вытяжки. Вычисленное значение $\varepsilon_ц$, представленное в таблице, как оказалось, не зависит от величины отношения L_0/L_a и совпадает для образцов, полученных при разных температурах вытяжки.

Отметим, что при вычислении значения деформации цепи уже не учитывалось предположение относительно справедливости закона Гука и спектроскопическая ошибка в определении $\overline{\Sigma}$, а использовалось только экспериментальное значение прироста деформации $\Delta\varepsilon$ и данные по рентгеноструктурному анализу.

Эти два способа оценки деформации цепи не зависят друг от друга. Поскольку значения $\varepsilon_ц$ при этом совпадают, можно полагать, что закон Гука для перенапряженных цепей выполняется с достаточной точностью.

В заключение оценим, какую долю в деформации цепи может вносить искажение валентных углов. Для простоты предположим, что длина связей в скелете полимерной молекулы не изменяется, и в максимально напряженном состоянии цепь представляет собой прямую. Значения длин связей и конформаций полимерных цепей взяты из [15, 16]. Результаты расчета по такому предположению представлены в таблице. Видно, что деформация цепей $\varepsilon_{теор}$ за счет искажения валентных углов под действием растягивающих сил соответствует значениям деформации цепи, определенным экспериментально.

Московский государственный
педагогический институт
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
13 IV 1976

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе
АН СССР

ЛИТЕРАТУРА

1. *Э. Е. Томашевский, А. И. Слуцкер,* Заводск. лаб., *23*, 934, 1963.
2. *К. Ю. Фридлянд,* Диссертация, 1975.
3. *В. И. Веттегрень, И. И. Новак,* Физика твердого тела, *15*, 417, 1973.
4. *V. I. Vettegren, I. I. Novak, K. Yu. Friendland,* Intern. J. Fracture, *11*, 789, 1975.
5. *I. Sakyrada, T. Ito, K. Nakomae,* J. Polymer Sci., *C15*, 75, 1966.
6. *T. R. Manley, C. G. Martin,* Polymer, *14*, 491, 1973.
7. *Л. И. Слуцкер, Л. Е. Утевский, З. Ю. Черейский, И. М. Старк, Н. Д. Минькова,* Высокомолек. соед., *A15*, 2372, 1973.
8. *М. А. Гезалов, В. С. Куксенко, А. И. Слуцкер,* Механика полимеров, 1972, 51.
9. *P. Flory, G. Joeve, A. Ciferri,* J. Polymer Sci., *34*, 337, 1959.
10. *И. И. Новак, М. В. Шаблыгин, П. М. Пахомов, В. Е. Корсуков,* Механика полимеров, 1975, 1077.
11. *K. Yu. Friendland, K. Nitzsche, V. I. Vettegren,* Faserforsch. und Textiltechn., *26*, 128, 1975.
12. *K. Ness, H. Mahl, E. Gutter,* Kolloid-Z., *155*, 1, 1957.
13. *С. И. Журков, А. И. Слуцкер, А. А. Ястребинский,* Физика твердого тела, *6*, 3601, 1964.
14. *С. И. Журков, В. И. Веттегрень, В. Е. Корсуков, И. И. Новак,* Физика твердого тела, *11*, 290, 1969.
15. *Р. Хувинк, А. Ставерман,* Химия и технология полимеров, т. 1, «Химия», 1965.
16. Справочник химика, т. 1, «Химия», 1962, стр. 352.

УДК 541.64:536.7

ВОЗМОЖНОСТЬ ПЕРЕОХЛАЖДЕНИЯ КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРОВ

Р. Я. Сагитов, А. И. Маклаков

В ряде случаев возникает необходимость получения аморфного состояния полимеров путем закалки расплава. Решение этой задачи представляет определенные трудности в случае полимеров, имеющих значительную скорость кристаллизации. Возможность закалки определяется несколькими параметрами, в первую очередь размерами образца, скоро-

стью кристаллизации полимера и условиями охлаждения, т. е. температурой охлаждающей среды и коэффициентом теплоотдачи.

В настоящей работе рассматривается возможность переохлаждения образцов ряда широко распространенных полимеров, имеющих различную скорость кристаллизации: полиамида-6 (ПА-6), ПЭТФ, изотактического ПС и НК.

Аморфизованный образец может быть получен охлаждением расплава лишь в том случае, когда $t_к \geqslant t_0$, где $t_к$ — время, необходимое для того, чтобы в ходе его охлаждения возникла минимально заметная для измерения кристалличность, t_0 — время охлаждения образца от температуры плавления $T_{пл}$ до температуры стеклования T_c, при которой образец заведомо не кристаллизуется. Тогда поставленная задача состоит в определении величин t_0, $t_к$ и сравнении их для конкретных условий.

Определение времени охлаждения. Не ограничивая общности предлагаемого метода, рассмотрим задачу об охлаждении цилиндрического образца радиуса r_0 и бесконечной длины [1]. Пусть в начальный момент $t=0$ все точки образца имеют одинаковую температуру T_0, а на поверхности имеет место теплообмен со средой (ее температура T_l), пропорциональный разности температур образца и среды. Тогда в цилиндрической системе координат, если ось образца совпадает с OZ, уравнение теплопроводности, начальные и краевые условия будут иметь вид

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a\left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial T}{\partial r}\right) \tag{1}$$

при $t=0$ и $r_0 \geqslant r \geqslant 0$ $T_0=\text{const}$, $T_l=\text{const}$;

при $$t>0 \quad (\partial T/\partial r)_{r=0}=0, \quad (\partial T/\partial r)_{r=r_0}=-\frac{\alpha}{\lambda}(T-T_l)_{r=r_0}$$

Здесь $a=\lambda/\rho c$ — коэффициент температуропроводности, λ, ρ и c — коэффициент теплопроводности, плотность и удельная теплоемкость полимера соответственно, α — коэффициент теплоотдачи на поверхности образца. Решение уравнения (1) имеет вид

$$\theta = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2J_1(\mu_n)}{\mu_n[J_0^2(\mu_n)+J_1^2(\mu_n)]} J_0(\mu_n R)\exp(-\mu_n^2 Fo), \tag{2}$$

где $\theta=T-T_l/T_0-T_l$, $R=r/r_0$, $Fo=at/r_0^2$ — критерий Фурье, J_0 и J_1 — функции Бесселя первого рода нулевого и первого порядков, μ_n — корни характеристического уравнения

$$\frac{J_0(\mu)}{J_1(\mu)} = \frac{\mu}{Bi}, \tag{3}$$

где $Bi=\alpha r_0/\lambda$ — критерий Био.

Для определения коэффициента теплоотдачи (для свободной конвекции) вычисляли критерий Нуссельта по уравнению [2]

$$Nu = \frac{\alpha l_0}{\lambda} = C(GrPr)^m, \tag{4}$$

где $Gr=g\beta l_0^3\Delta T/\nu^2$ — критерий Грасгофа, $Pr=\nu/a$ — критерий Прандтля, C и m — константы, значения которых зависят от произведения $GrPr$ и находятся из таблицы [2], g — ускорение силы тяжести, β — коэффициент объемного расширения, ν — кинематическая вязкость, a — температуропроводность среды, l_0 — размер охлаждаемого образца (диаметр), ΔT — разность температур среды и образца. Характеристики охлаждающих сред взяты из работ [3, 4], полимеров — из [5—8] (таблица). Потери тепла через излучение не учитывались. В случае $Fo \geqslant 0{,}2$, что оказывается справедливым для рассмотренных систем, ряд (2) быстро сходится.

Некоторые характеристики переохлаждаемых образцов

Характеристики образцов		Образцы							
		ПА-6		ПЭТФ		ПС		НК	
ρ, *кг/м*³		1130		1330		1040		910	
λ, *дж/м·сек·град*		0,234		0,171		0,105		0,134	
c, *дж/кг·град*		2300		1520		1340		1880	
Охлаждающая среда	Вычисляемые параметры	Радиус образцов *M*							
		0,005	0,001	0,005	0,001	0,005	0,001	0,005	0,001
Воздух, 20°	θ_c	0,1		0,2		0,36		–	
	α, *дж/м²·сек·град*	48	72	50	76	50	76	–	–
	Bi_c	1	0,3	1,5	0,4	2,3	0,7	–	–
	Fo_c	1,35	4,6	0,9	2,4	0,54	1,04	–	–
	t_0, сек	374	51	265	28	180	14	–	–
Вода, 20°	θ_c	0,1		0,2		0,36		–	
	α, *дж/м²·сек·град*	1120	1700	1200	1800	1210	1810	–	–
	Bi_c	24	7	35	10	58	17	–	–
	Fo_c	0,56	0,66	0,37	0,44	0,28	0,33	–	–
	t_0, сек	155	7,3	110	5,2	93	4,4	–	–
Жидкий азот–196°	θ_c	0,56		0,58		0,68		0,56	
	α, *дж/м²·сек·град*	2600	2830	2700	2900	2700	2900	2170	2430
	Bi_c	56	12	80	17	128	28	80	18
	Fo_c	0,22	0,24	0,17	0,21	0,16	0,2	0,2	0,22
	t_0, сек.	61	2,7	60	2,5	53	2,7	64	2,8
	t_k, сек.	2,6		19,6		1960		4400	

Тогда для температуры на оси цилиндра ($R=0$), как самой высокой

$$\theta_{R=0} \simeq \frac{2J_1(\mu_1)}{\mu_1[J_0^2(\mu_1)+J_1^2(\mu_1)]}\exp(-\mu_1^2 Fo) \qquad (5)$$

Выражение $2J_1(\mu_1)/\mu_1[J_0^2(\mu_1)+J_1^2(\mu_1)]$ зависит только от корня μ_1 уравнения (3) и в конечном итоге является функцией критерия Bi *, т. е. известных размера образца и коэффициентов α и λ. Оно может быть заранее рассчитано. По графикам зависимости θ от Fo для заданного значения Bi [1] можно определить величину Fo_c, соответствующую достижению T_c, и, следовательно, время охлаждения t_0 точек на оси образца до значения $\theta_c=T_c-T_l/T_0-T_l$, когда полимер переходит в стеклообразное состояние. Очевидно, остальные точки образца будут иметь более низкую температуру. T_0 принималась равной $T_{пл}$ полимера.

По графикам [1], полученным на основании уравнения (5), были определены времена охлаждения t_0 расплавов названных выше полимеров до T_c при двух выбранных значениях радиусов 5 и 1 *мм*, которые приведены в таблице.

Определение времени кристаллизации. Время кристаллизации t, в течение которого достигается степень кристалличности X в ходе охлаждения образца, может быть определено из уравнения кинетики кристаллизации. Во время охлаждения образца кристаллизация происходит в неизотермических условиях. Как показано в работе [9], кинетика неизотермической кристаллизации при линейном изменении температуры описы-

* Если $Bi<0,1$ для нахождения t_0 можно использовать закон охлаждения Ньютона, не решая уравнения теплопроводности.

вается соотношением

$$X(t)=1-\exp\left\{-\ln 2\left[\int_0 \frac{dt}{\tau_{0,5}(t)}\right]^n\right\}, \qquad (6)$$

где $\tau_{0,5}$ (t) — полупериод кристаллизации, n — индекс Авраами. Поскольку нахождение явного вида функции $\tau_{0,5}$ (t) связано со значительными трудностями, мы сделаем некоторые упрощающие допущения: 1) предположим, что за время охлаждения образца до T_c происходит кристаллизация со средней скоростью, равной половине максимальной, 2) экспоненциальный спад температуры в интервале $T_{пл}-T_c$ заменим линейным. Эти допущения только увеличивают рассчитанную степень кристалличности по сравнению с истинной и поэтому являются оправданными. При наших допущениях уравнение (6) запишется в виде

$$X(t)\simeq 1-\exp\left[-\ln 2\,(t/2\tau_m)^n\right], \qquad (7)$$

где τ_m — полупериод кристаллизации при температуре максимальной скорости кристаллизации. Таким образом, неизотермическая кристаллизация формально сводится к изотермической, описываемой уравнением Авраами со средней константой скорости кристаллизации. Время $t_к$, необходимое для достижения определенной степени кристалличности X из выражения (7), равно

$$t_к=\left[\frac{\ln(1-X)}{\ln 0{,}5}\right]^{1/n} 2\tau_m \qquad (8)$$

Если учесть, что экспериментальная точность определения кристалличности не превышает 1%, то величину можно принять в качестве условно допустимой при получении аморфного полимера. По уравнению (8) для рассмотренных полимеров были определены $t_к$ для $n=3$ (если $n=4$, $t_к$ возрастает), соответствующие $X=0{,}01$. Значения $t_к$ даны в таблице, из которой видно, что для медленно кристаллизующихся ПС и НК условие $t_к>t_0$ выполняется при охлаждении во всех приведенных в таблице средах, и, следовательно, образцы указанных размеров должны легко переохлаждаться. Закалка быстро кристаллизующихся ПЭТФ и ПА-6 требует более жестких условий охлаждения. Так, образцы ПА-6 радиусом 1 *мм* можно закалить лишь в жидком азоте, а образцы ПЭТФ того же размера переохлаждаются также в воде.

Предложенный метод позволяет также оценивать максимальные размеры полимерных образцов, при которых их можно переохладить. Вычисление максимальных радиусов для образцов ПА-6, ПЭТФ, ПС и НК при охлаждении их в жидком азоте (время охлаждения брали равным $t_к$) дает 1; 2,5; 27 и 37 *мм* соответственно.

Авторы выражают благодарность Э. И. Нагумановой и В. С. Смирнову за полезную дискуссию.

Казанский инженерно-строительный институт
Казанский государственный университет им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступила в редакцию
23 IV 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. *В. П. Исаченко, В. А. Осипова, А. С. Сукомел,* Теплопередача, «Энергия», 1969, стр. 84.
2. *Д. Д. Рябинин, Ю. Е. Лукач,* Червячные машины для переработки пластмасс, «Машиностроение», 1965, стр. 112.
3. *Г. Эберт,* Краткий справочник по физике, Физматгиз, 1963.
4. *И. Т. Гороновский, Ю. П. Назаренко, Е. Ф. Некряч,* Краткий справочник по химии, Изд-во АН УССР, 1963.
5. *Ф. Х. Джейл,* Полимерные монокристаллы, «Химия», 1968, стр. 451.
6. *Ю. С. Липатов, А. Е. Нестеров, Т. М. Гриценко, Р. А. Веселовский,* Справочник по химии полимеров, «Наукова думка», 1971.

7. *А. П. Григорьев*, Практикум по технологии полимеризационных пластмасс, «Высшая школа», 1964, стр. 273.
8. *Л. Мандельберн*, Кристаллизация полимеров, «Химия», 1966, стр. 257.
9. *В. А. Бороховский, К. А. Гаспарян, Р. Г. Мирзоев, Л. К. Севастьянов, В. Г. Баранов*, Высокомолек. соед., *Б17*, 35, 1975.

УДК 541.64+49

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИАМИНОСТИРОЛОВ, ОБЛАДАЮЩИХ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИМИ СВОЙСТВАМИ

А. П. Доня, А. М. Шур, С. И. Сохина, З. З. Малинина

Полимеры, содержащие хинолиновые циклы, способны связывать переходные и некоторые тяжелые металлы [1—4]. В настоящем сообщении приведены результаты синтеза ионообменников, содержащих 8-оксихинолиновые группировки, на основе сополимеров *п*- и *м*-аминостиролов и стирола и дана характеристика ионогенных групп по статистической объемной емкости (СОЕ) на ионы меди. Представляло интерес также изучение влияния положения аминогруппы в сополимерах и соответствующих им полифеназоксинах на их обменную емкость.

Ионообменники, содержащие 8-оксихинолиновые группировки, получали из гомополимеров *п*- и *м*-аминостиролов (I и VII) и сополимеров их со стиролом (II—VI и VIII—XII) различного состава (методика синтеза полимеров и сополимеров и их характеристики описаны в работах [5, 6]) полимеранологичным азосочетанием диазотированных аминополимеров с 8-оксихинолином. Диазотирование поли-*п*-аминостирола (I) проводили по Мартынову [7] с той лишь разницей, что для улучшения растворимости полимера в реакционную смесь вводили 30 *мл* ДМФ. В стакане емкостью 100 *мл* растворяли 1,19 *г* (0,01 моля) I в 20 *мл* ДМФ, содержащем 6 *мл* HCl (1 : 1). Раствор охлаждали смесью льда и соли до 0° и при помешивании в него вводили 0,7 *г* (0,01 моля) $NaNO_2$ в 2 *мл* воды. Через 40 мин. при 0—4° к реакционной смеси прибавляли раствор 1,45 *г* (0,01 моля) 8-оксихинолина в 10 *мл* ДМФ. Кислоту нейтрализовали мелкорастертым Na_2CO_3 и добавляли 10 *мл* уксусной кислоты. Смесь размешивали в течение 2 час., прибавляли концентрированный раствор Na_2CO_3 (избыток), выливали содержимое в стакан с 300 *мл* воды, отсасывали полимерный феназоксин, промывали горячей водой, 0,1 н. раствором едкого натра, 0,1 н. раствором соляной кислоты и водой до нейтральной реакции, сушили в вакууме при 50° до постоянного веса и анализировали на содержание азота по Дюма.

По аналогии с описанным поступали при синтезе других полифеназоксинов из сополимеров аминостиролов. Реакционные навески содержали по 0,01 моля аминостирольных звеньев.

Использовав метод расчета глубины конверсии полимераналогичного превращения, описанный в работе [6], определили степень азосочетания в цепях макромолекул аминополимеров (табл. 1).

Идентификацию полифеназоксинов проводили сопоставлением их ИК-спектров со спектрами исходных аминополимеров и проведением анализа на азот. Повышение содержания азота в продуктах модификации по сравнению с исходными полимерами свидетельствует о химическом присоединения остатков оксина. Образование полифеназоксинов подтверждается появлением в их спектрах полос поглощения в области 750, 1540—1600, 3100—3500 $см^{-1}$ [8].

Для полученных серий полифеназоксинов измерена статистическая объемная емкость по меди в зависимости от pH среды (табл. 2) по методике [9]. Емкость всех образцов полифеназоксинов имеет тенденцию увеличиваться при pH $\geqslant$ 8, так как в этом интервале pH начинают реагировать