

олигомеризации и за счет образования связей Р—О—Р между фосфатеновыми циклами.

Полученные соединения негорючи и растворимы в ацетоне, бензоле, тетрагидроуране и нерастворимы в воде; свойства их приведены в таблице. Динамический ТГА соединений на основе бис-(тетрафторпропокси)тетрахлорциклогексафазена, фенокси- и фтораллоксисиланов показывает, что олигомеры начинают разлагаться при 240 и 270° и теряют 10% веса при 320 и 410° соответственно.

Из кривых ДТА, на которых эндоцермический пик в первом случае невелик, а во втором отсутствует, следует, что термоокислительные процессы незначительны.

Исходные ФАХФ получали методом [6]. Фенокситриметилсилан и фтораллокситриметилсилан синтезировали, как в работе [4].

Смесь 10,78 г (0,02 моля) бис-(тетрафторпропокси)тетрахлорциклогексафазена, 13,28 г (0,08 моля) фенокситриметилсилана, 0,5 г полифосфорной кислоты и 1 мл пиридина нагревали в атмосфере азота. При 140° началось выделение триметилхлорсилана. Температуру поддерживали в интервале 140—160°; по окончании выделения триметилхлорсилана нагревание прекращали.

Полученный продукт растворяли в диэтиловом эфире, раствор промывали 3 раза водой и затем эфирный слой сушили сульфатом магния. Диэтиловый эфир отгоняли и полученное олигомерное соединение выдерживали в вакууме (1—2 торр) при 100°.

Пробы, отобранные по ходу реакции, анализировали на хроматографе ЛХМ-7а с программированием температуры в интервале 150—250° со скоростью 4 град/мин. Колонку длиной 2 м наполняли хромосорбом W с нанесенным на него эластомером Е-301 (20% от веса сорбента).

Аналогично проводили реакции с другими органоксисиланами.

Поступила в редакцию  
22 III 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. И. Б. Телкова, В. В. Киреев, В. В. Коршак, Труды Московского хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1973, вып. 74, стр. 105.
2. В. Г. Сартания, В. В. Киреев, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., Б16, 38, 1974.
3. В. Н. Пронс, М. П. Гринблат, А. Л. Клебанский, Высокомолек. соед., А16, 1620, 1974.
4. Г. С. Гольдин, С. Г. Федоров, Г. С. Никитина, С. Ф. Запускалова, Высокомолек. соед., Б17, 344, 1975.
5. С. Г. Федоров, Г. С. Гольдин, Г. С. Никитина, Высокомолек. соед., Б18, 376, 1976.
6. Г. С. Гольдин, С. Г. Федоров, С. Ф. Запускалова, А. Д. Наумов, Ж. общ. химии, 46, 688, 1976.

УДК 541.64 : 539.2 : 534

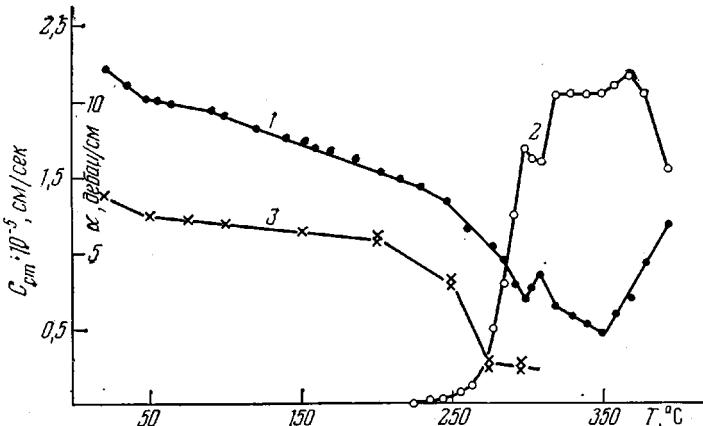
#### АКУСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ПЛЕНКАХ ПОЛИАМИДОИМИДА

Э. Л. Участкина, В. И. Участкин, Е. Г. Лурье,  
В. И. Коробов

Исследование структурных превращений в жесткоцепных высокомолекулярных соединениях типа полиамидоимида (ПАИ), сочетающих в себе термостойкость с хорошими механическими свойствами, позволяет выяснить диапазон и перспективы их практического применения. Механические свойства и структура исходных и термообработанных пленок ПАИ рассмотрены в работе [1]. Представляется целесообразным провести изучение акустических параметров этих пленок в более широком интервале температур 20—400° для выяснения особенностей процессов, протекающих в этой области. Заметим, что наблюдаемые при структурной

перестройке температурные переходы идентифицируются по максимумам акустических потерь и резкому изменению температурного хода скорости.

В настоящей работе ультразвуковым методом на частоте 200 кгц изучали структурные превращения пленок ПАИ, толщиной 25–30 мкм и шириной 2 мм. Измерения выполнены на двухканальной установке с общим входным и идентичными выходными преобразователями по относительному изменению задержки сигналов  $\Delta t$  и их амплитудам  $A_{1,2}$ .



Температурная зависимость акустических характеристик для аморфной пленки ПАИ:

1 —  $C_{st}$  — скорость ультразвука на частоте 200 кгц; 2 —  $\alpha$ -затухание ультразвуковых колебаний на частоте 200 кгц; 3 —  $C_{st}$  — скорость звука, рассчитанная из данных для модуля Юнга, полученных при растяжении пленки с постоянной скоростью при малых деформациях

Двухканальная система исключала температурные ошибки скорости и затухания из-за изменения упругих параметров ультразвуковых буферов и преобразователей с температурой. Измеряли скорость распространения  $C$  и затухание  $\alpha$ .

$$C = \frac{\Delta L}{\Delta t}, \quad \alpha = \frac{20}{\Delta L} \lg \frac{A_1}{A_2}$$

Здесь  $\Delta L$  — разность длин пленок и соответственно хода сигнала в 1-м и 2-м каналах.

Поскольку длина ультразвуковой волны  $\sim 1 \text{ см} \gg d$ , где  $d$  — характерные поперечные размеры пленки, то, согласно [2], в системе измеряется «стержневая» скорость  $C_{st}$ , эквивалентная модулю Юнга материала  $E = \rho C_{st}^2$  (здесь  $\rho$  — плотность материала). Для исключения отражений от торцов пленки она выбиралась достаточно длинной.

Динамические характеристики  $C_{st}$  и  $\alpha$  (кривые 1 и 2, рисунок) сравнивали с квазистатистическими измерениями  $C_{st}$  (кривая 3), т. е. для частот  $f \rightarrow 0$ , полученными из данных для модуля Юнга при растяжении пленки с постоянной скоростью при малых деформациях.

Чисто статистические результаты давала дилатометрическая методика — здесь определялось относительное удлинение пленки с температурой.

Исследовали аморфные пленки ПАИ-I и пленки со степенью кристалличности 21 (ПАИ-III) и 28 % (ПАИ-IV), см. [1]. Приведенные на рисунке кривые 1 и 3 для аморфных пленок близки по виду и показывают плавное уменьшение скорости с температурой в интервале температур 50–200°. Затем имеет место сравнительно резкое уменьшение скорости. Заметим, что за счет так называемого механического стеклования резкое изменение скорости на ультразвуковой частоте (кривая 1) наблюдается при более высокой температуре. Выше 260° наряду с резким уменьшением скорости

ультразвука в пленке растет затухание. Для аморфных пленок всегда на кривой  $C_{ст}$  наблюдался характерный скачок при  $300^\circ$ , соответствующий слабой аномалии затухания на фоне общего роста  $\alpha$ . Для кристаллических образцов ПАИ-III и ПАИ-IV эти аномалии выражены слабее. Однако всегда для этих материалов при температуре  $300^\circ$  на кривых  $C_{ст}$  наблюдается излом (изменение температурного коэффициента скорости). При дальнейшем увеличении температуры скорость ультразвука достигает минимума при  $350^\circ$  для любых материалов ПАИ, а затем нарастает. В этой же области для всех материалов наблюдается широкий максимум поглощения  $\alpha$ . Чисто статические дилатометрические данные показывают, что при  $300^\circ$  имеет место резкое самоудлинение материала, наблюдаемое в сравнительно узком интервале температур  $290$ — $310^\circ$ .

Проанализируем полученные результаты последовательно по мере роста температуры. При комнатных температурах пленки ПАИ находятся в стеклообразном состоянии. Выше  $200^\circ$ , по-видимому, происходит размораживание сегментальной подвижности. На это указывает ход кривых 1 и 3 на рисунке. Вероятно, с общим увеличением подвижности в системе выше  $200^\circ$  и связан процесс кристаллизации, обнаруженный в работе [1] для пленок ПАИ, отожженных при  $250^\circ$ .

Наличие скачка скорости для пленок ПАИ-I, совпадающее с аномалией затухания при  $300^\circ$ , по всей вероятности, обусловлено перестройкой кристаллической структуры. Как показано в [1], выше  $300^\circ$  возникает плоскостная текстура с преимущественной ориентацией плоскостей параллельно пленке. Аналогичная структура наблюдалась и для подобного же материала полизифиримида [3]. При анализе особенности поведения ультразвуковых параметров  $C_{ст}$  и  $\alpha$  вблизи  $300^\circ$  следует обратить внимание на их совпадение с температурой резкого самоудлинения ( $300^\circ$ ), полученной при статических испытаниях. Отсутствие видимого сдвига аномальной точки при изменении частоты на 5 порядков указывает на то, что, по-видимому, температура  $300^\circ$  соответствует фазовому переходу. Заметим, что скачок скорости и максимум затухания всегда служат критерием наличия фазового перехода. При температурных релаксационных переходах в высокомолекулярных соединениях обычно наблюдаются лишь изломы температурного хода скорости ультразвука. Необходимость явления самоудлинения и ослабление акустических аномалий при  $300^\circ$  для кристаллических материалов ПАИ-III и ПАИ-IV свидетельствуют о закреплении новой плоскостной структуры в пленках.

Анализ явления фазового перехода в ПАИ-I значительно усложняется в связи с наложением другого процесса, протекающего при температурах  $260$ — $400^\circ$ . Это может быть, например, процесс деструкции, сопровождающийся выше  $350^\circ$  сплавлением материала. Сплавление материала выше  $350^\circ$ , на что указывает резкое возрастание скорости ультразвука в материале, подтверждается нерастворимостью пленок ПАИ, прогретых до  $400^\circ$ , в ДМАА. Заметим, что образцы ПАИ-IV сравнительно легко растворялись.

Проведенное исследование показало, что выше  $200^\circ$  имеет место увеличение подвижности в системе. При  $300^\circ$  в ПАИ, по-видимому, наблюдается фазовый переход, сопровождающийся перестройкой кристаллической структуры материала, на который накладывается процесс деструкции. При температурах выше  $350^\circ$  происходит сплавка материала.

Научно-исследовательский институт  
пластических масс

Поступила в редакцию  
2 IV 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Азриэль, Е. Г. Лурье, Л. Г. Казарян, Э. Л. Участкина, В. Д. Воробьев, М. Л. Доброхотова, Л. И. Чудина, Е. Г. Шкурова, Высокомолек. соед. A18, 335, 1976.
2. Р. Терстон, Физическая акустика, под ред. У. Мэзона, гл. I, «Мир», 1966.
3. Н. А. Адрова, А. И. Артиюхов, Ю. Г. Баклагина, Т. И. Борисова, М. М. Котон, Н. В. Михайлова, В. Н. Никитин, А. В. Сидорович, Высокомолек. соед., A15, 153, 1973, A16, 1653, 1974.