

что восстановление CO_2 в CO происходит под действием атомарного водорода.

Таким образом, некоторое увеличение количества CO , выделяющегося при разложении композиций в области температур 450–500°, связано не с интенсификацией процессов гомолитического распада амидных связей, а с протеканием реакции восстановления CO_2 в CO водородом (рисунок). В пользу этого вывода свидетельствует также уменьшение количества CO_2 , определяемое хроматографическим анализом с увеличением содержания ПАК в композициях (рисунок, б, г). Следовательно, при оценке устойчивости композиций, содержащих полиамидокарбораны, следует принимать во внимание суммарное количество окислов углерода (таблица).

Поскольку в реальных условиях переработки и эксплуатации полимерных материалов на них кроме тепла и влаги воздействует также и кислород, было проведено исследование термоокислительной деструкции композиций. Как и следовало ожидать, при термоокислении наблюдается выделение значительно большего количества окислов углерода, чем при деструкции в вакууме и с водой. Тем не менее, из данных, представленных в таблице, видно, что суммарное количество окислов углерода, выделяющихся при разложении композиций, значительно меньше, чем при разложении полиамида ПА-9.

Таким образом, исследование термодеструкции композиций ароматических карбовых и α -карбонсодержащих полиамидов показало, что они обладают повышенной термостойкостью в области температур 300–500° при нагревании в вакууме, в атмосфере паров воды и в кислороде.

Авторы выражают благодарность Н. И. Бекасовой, Л. Г. Комаровой, Я. С. Выгодскому за предоставление образцов полиамидов.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
18 I 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Родз, П. Н. Грибкова, Я. С. Выгодский, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., А10, 2550, 1968.
2. В. В. Родз, П. Н. Грибкова, Я. С. Выгодский, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 85.
3. Е. П. Краснов, В. М. Савинов, Л. В. Соколов, В. И. Логунова, В. К. Беляков, Т. А. Полякова, Высокомолек. соед., 8, 380, 1966.
4. С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, Успехи химии, 42, 1225, 1973.
5. В. В. Коршак, Л. Г. Комарова, Н. И. Бекасова, Высокомолек. соед., А12, 1866, 1970.
6. С. Р. Рафиков, В. В. Родз, И. В. Журавлева, Сб. Старение и стабилизация полимеров, «Химия», 1966, стр. 73.
7. В. В. Коршак, П. Н. Грибкова, Т. Н. Балыкова, Л. Г. Комарова, Н. И. Бекасова, Высокомолек. соед., А14, 1557, 1972.

УДК 541.64:539(199+3)

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА КОНФОРМАЦИОННОЕ СОСТОЯНИЕ МАКРОМОЛЕКУЛ НАГРУЖЕННОГО ПОЛИКАПРОАМИДА

Гафуров Ю. Г.

В работе [1] методом ИК-спектроскопии нами было показано, что растягивающая нагрузка смещает температуру плавления кристаллитов поликапроамида в сторону более высоких температур. Видимо, под действием растягивающей нагрузки происходит торможение конформационных переходов макромолекулярных звеньев из вытянутых в более свернутые изо-

меры, что вместе с межмолекулярными водородными связями способствует эффекту сохранения кристаллитов под нагрузкой выше температуры плавления полимера. Кроме того, с нагружением полимера происходит растяжение аморфных и мезоморфных прослоек и в них должна увеличиваться доля вытянутых цепей. Увеличение доли вытянутых *транс*-изомеров в аморфных прослойках путем *гис*- \rightarrow *транс*-переходов при растяжении ориентированного полимера было прямо показано на примере ориентированного ПЭ [2].

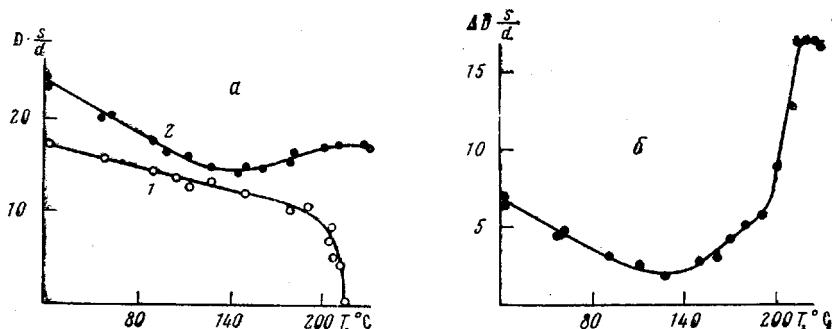


Рис. 1. Температурная зависимость интегральной интенсивности (отн. ед.) полосы поглощения 930 см^{-1} для нагруженного (1) и ненагруженного поликарбоната (2) (нагрузка 30 кГ/мм^2) (а), а также относительного изменения интегрального поглощения той же полосы под влиянием растягивающего напряжения (б)

В данной работе тем же методом ИК-спектроскопии изучено влияние растягивающей нагрузки на конформационную структуру полимерных цепей поликарбоната при различных температурах.

Количество макромолекулярных звеньев в вытянутой *транс*-конформации контролировали по поглощению при 930 см^{-1} . Эта полоса поглощения отвечает скелетным колебаниям в основном амидных группировок, когда несколько этих группировок (≥ 6) в *транс*-конформации расположены последовательно в одной плоскости с метиленовыми группировками вытянутой полиамидной цепи [3, 4].

Образцы исследовали в виде ориентированных при высокой температуре моноволокон. Спектры снимали с помощью ИК-спектрометра ИКС-12, снабженного микроприставкой ПМО-2. Температуру варьировали с помощью специально сконструированной нами для микроприставки высокотемпературной кюветы, описание которой дано в работе [1].

На рис. 1 приведены температурные зависимости интегральной интенсивности полосы поглощения 930 см^{-1} (рис. 1, а), пропорциональной количеству молекулярных звеньев в вытянутой *транс*-конформации для ориентированного поликарбоната в нагруженном и свободном состояниях и величины увеличения этой интенсивности под действием нагрузки (рис. 1, б). Нагрузка ниже предразрывного значения была взята с целью возможности проведения спектроскопических измерений нагруженного образца при повышенной температуре. Увеличение поглощения полосы при нагружении высокоориентированного полимера до температур, при которых начинается плавление α -кристаллитов, происходит за счет выпрямления аморфных и мезоморфных участков макромолекул в результате растяжения межкристаллитных прослоек, поскольку известно [5, 6], что в этих условиях при растяжении кристалличность почти не меняется. Как уже было отмечено [1], в области температур, когда начинается плавление кристаллитов ненагруженного полимера (для ориентированного поликарбоната это выше 190°), растягивающая нагрузка предотвращает распад кристаллитов, а при нагружении полимера с частично расплавленными кристаллитами происходит увеличение кристалличности.

Уменьшение интенсивности полосы поглощения 930 см^{-1} с ростом температуры до начала плавления кристаллитов, по-видимому, происходит

в основном из-за малых конформационных изменений и ослабления при этом межмолекулярных водородных связей. Плавление кристаллических полимеров обычно происходит в сравнительно узком интервале температур, который зависит от морфологии и дисперсности структуры полимера [7].

Как видно из рис. 1, с повышением температуры до $\sim 130^\circ$ число участков макромолекул, переходящих под действием одной и той же растягивающей нагрузки в вытянутые конформации, уменьшается. При дальнейшем же повышении температуры это число возрастает, а с началом плавления кристаллитов довольно значительно, достигая максимального значения около температуры плавления ненагруженного полимера. Выше этой температуры вплоть до разрыва образца эта величина остается примерно на одном уровне.

В полимерах обычно реализуются различные кристаллические и мезоморфные модификации с набором размеров и упорядоченностью в них макромолекул. В силу такой дисперсности структуры приложенная к полимеру внешняя нагрузка неравномерно распределится по отдельным микрообластям. Конформационные и полиморфные переходы с выпрямлением макромолекул будут происходить в первую очередь в максимально нагруженных микрообластях. На менее упорядоченные участки нагрузка будет передаваться через относительно сильные водородные связи. При этом растяжение аморфных и мезоморфных прослоек при деформации полимера происходит путем как полиморфных переходов и выпрямления макромолекул в максимально нагруженных микрообластях, так и менее напряженных участках. С повышением температуры межмолекулярные силы ослабляются, и нагрузка в меньшей степени передается от напряженных к другим аморфным участкам макромолекул. Повышение температуры увеличивает энтропийные силы, стремящиеся перевести кристаллиты в менее упорядоченную модификацию, а макромолекулу в более свернутую конформацию. Для сохранения цепи в вытянутой конформации требуется уже более высокое значение растягивающей нагрузки. Вследствие указанных причин с ростом температуры до $\sim 130^\circ$ уменьшается число молекулярных участков цепей, находящихся в вытянутой конформации в напряженном полимере.

Об ослаблении водородной связи и полиморфных переходов при повышении температуры свидетельствует смещение с температурой в сторону больших значений частоты в максимуме полосы поглощения 3300 см^{-1} (рис. 2). Эта полоса отвечает валентным колебаниям N—H-группировок, связанных межмолекулярными водородными мостиками с группировками C=O соседних макромолекул [8].

Проведенные нами исследования показали, что кроме ослабления межмолекулярного взаимодействия примерно со 130° начинают проявляться случайные тепловые движения амидных группировок в α -кристаллических областях поликарбоната. Об этом свидетельствует экспоненциальное уширение полосы 930 см^{-1} с $\sim 130^\circ$ (рис. 3 и [9]). Амидные группировки являются наиболее жесткими структурными элементами в макромолекулах полиамидов и наличие их тепловых движений свидетельствует о подвижности всей полимерной цепи в кристаллических и тем более в аморфных частях полимера.

С ослаблением межмолекулярного взаимодействия и появлением подвижности цепей значительно облегчается проскальзывание напряженных микрофибрил и уменьшается время протекания релаксационных процессов и конформационных перестроек. При том же растягивающем усилии увеличивается степень деформации аморфных прослоек и с «выскользыванием» уже выпрямленных напряженных участков без разрыва цепей. В этих условиях нагрузка перераспределяется и уже непосредственно передается и на полиморфные участки с более свернутыми проходными

полимерными цепями, которые также выпрямляются при растяжении полимера. До температур проявления тепловых движений молекул в кристаллических частях проскальзывание и перераспределение нагрузки маловероятно вследствие высокой энергии активации этого процесса [10], поскольку полиамидные цепи скреплены довольно сильными водородными связями.

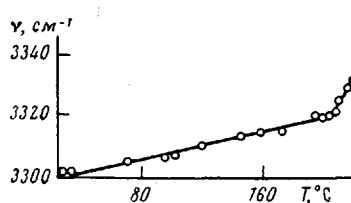


Рис. 2. Температурная зависимость частоты в максимуме полосы поглощения 3300 см^{-1}

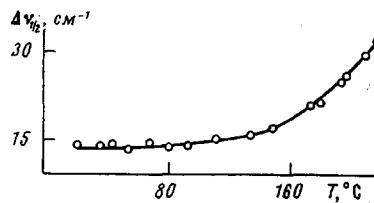


Рис. 3. Влияние температуры на полуширину полосы поглощения 930 см^{-1} для ориентированного поликапропамида

В области плавления кристаллитов и выше температуры плавления ненагруженного полимера значительный вклад в число выпрямленных под нагрузкой макромолекул дают цепи, которые свернулись бы при плавлении кристаллитов. По всей видимости, при температурах выше температуры плавления ненагруженного полимера в вытянутом состоянии сохраняются только проходные, непосредственно нагруженные микрофибриллы и цепи, которые и ответственны за механические, в частности прочностные, свойства полимера. В таких условиях эти цепи и определяют величину поглощения исследуемой полосы.

Следует также отметить, что сохранению макромолекул в транс-вытянутой конформации и кристаллитов в напряженном полимере при повышенных температурах способствует, как показали проведенные нами измерения, сохранение в большей степени по сравнению с ненагруженным полимером упорядоченных межмолекулярных водородных мостиков между этими нагруженными цепями. Эти межмолекулярные силы помимо растягивающего усилия конформационно стабилизируют нагруженные макромолекулы и препятствуют взаимопроскальзыванию и тепловому их разупорядочению.

Институт ядерной физики
АН УзССР

Поступила в редакцию
25 I 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Новак, А. В. Савицкий, У. Г. Гафуров, Высокомолек. соед., Б10, 306, 1968.
2. У. Г. Гафуров, И. И. Новак, Механика полимеров, 1973, 584.
3. C. G. Cannon, Spectrochim. acta, 16, 302, 1960.
4. J. Jakeš, P. Schmidt, B. Schneider, Collect. Czechoslov. Chem. Commun., 30, 996, 1965.
5. С. Н. Журков, А. И. Слуцкер, А. А. Ястребинский, Физика твердого тела, 6, 3601, 1964.
6. D. R. Beresford, H. Beven, Polymer, 5, 247, 1964.
7. T. Okada, L. Mandelkern, Polymer Letters, 4, 1043, 1966; Л. Манделькерн, Кристаллизация полимеров, «Химия», 1966.
8. Дж. Пиментол, Водородная связь, «Мир», 1964.
9. У. Г. Гафуров, Механика полимеров, 1971, 649.
10. Н. А. Гущина, В. А. Кособукин, А. Д. Чевычелов, Физика твердого тела, 16, 3000, 1974.