

С практической точки зрения вызывает интерес влияние исходной молекулярной массы ПАК на ход процесса термической имидизации. Для изучения этого вопроса мы провели численное моделирование процесса термической имидизации, задавая соотношением концевых аминных и срединных *o*-карбоксиамидных групп различные начальные среднечисленные ММ. Все три константы фиксировали постоянными. Полученные данные представлены на рисунке, в, из которого видно, что независимо от исходной молекулярной массы ПАК при достаточной глубине превращения получается полиимид одинаковой ММ. Также можно отметить, что с ростом ММ уменьшается глубина распада, причем максимум сдвигается в сторону больших времен. Однако существует некая предельная молекулярная масса ПАК, дальнейшее увеличение которой практически не оказывается на ходе процесса.

В данной работе проводили численное моделирование процесса термической имидизации ПАК в предположении, что реакция протекает в растворе (константа синтеза остается постоянной). Однако, по нашему мнению, полученные закономерности могут иметь место и при проведении процесса в твердой фазе.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
29 VII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. В. Камзолкина, П. П. Нечаев, В. С. Маркин, Я. С. Выгодский, Т. В. Григорьева, Г. Е. Заиков, Докл. АН СССР, 219, 650, 1974.
2. М. М. Котон, В. В. Кудрявцев, В. П. Склизкова, М. И. Бессонов, В. Е. Смирнова, Б. Г. Беленький, В. И. Колегов, Ж. прикл. химии, 49, 387, 1976.
3. В. М. Денисов, А. И. Кольцов, Н. В. Михайлова, В. Н. Никитин, М. И. Бессонов, Н. А. Глухов, Л. М. Щербакова, Высокомолек. соед., A18, 1556, 1976.
4. В. И. Колегов, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A18, 1680, 1976.
5. В. И. Колегов, Высокомолек. соед., A18, 1689, 1976.
6. В. И. Колегов, В. П. Склизкова, В. В. Кудрявцев, Б. Г. Беленький, С. Я. Френкель, М. М. Котон, Докл. АН СССР, 232, 848, 1977.
7. D. M. Hawkins, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1976, 642.
8. M. L. Bender, A.-L. Chow, F. Cholonek, J. Amer. Chem. Soc., 80, 5380, 1958.
9. A. J. Kirby, P. W. Lancaster, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1972, 1206.
10. J. A. Kreuz, A. L. Endrey, F. R. Gay, C. E. Sroog, J. Polymer Sci., 4, A-1, 2607, 1966.
11. Е. В. Камзолкина, П. П. Нечаев, Я. С. Выгодский, Г. Е. Заиков, Докл. АН СССР, 232, 156, 1977.
12. М. М. Котон, В. В. Кудрявцев, Н. А. Адрюса, К. К. Калниньш, А. М. Дубнова, В. М. Светличный, Высокомолек. соед., A16, 2081, 1974.
13. Е. В. Камзолкина, Г. Тейес, П. П. Нечаев, З. В. Геращенко, Я. С. Выгодский, Г. Е. Заиков, Высокомолек. соед., A18, 2784, 1976.
14. П. П. Нечаев, О. А. Мухина, В. А. Кособуцкий, В. К. Беляков, Я. С. Выгодский, Ю. В. Моисеев, Г. Е. Заиков, Изв. АН СССР, серия химич., 1977, 1750.

УДК 541.64:539.3

ОСОБЕННОСТИ РЕЛАКСАЦИИ ОБРАЗЦОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРЕССОВАНИЕМ ПОРОШКООБРАЗНОГО ПВХ

Лодыгина Г. С., Скоробогатова А. Е., Аржаков С. А.

На примере ПММА и некоторых сополимеров ММА, полученных полимеризацией в блоке, показана возможность восстановления части вынужденно-эластической деформации при температурах ниже T_c [1]. Низкотемпературная релаксация была определена как явление вынужденно-эластической релаксации, обусловленной структурной неоднородностью аморфного полимерного тела.

Аналогичные явления играют определяющую роль и в процессах превращения порошков аморфных полимеров в монолитный материал: прозрачность спрессованных образцов при комнатной температуре определяется релаксацией той доли вынужденно-эластической деформации, которая может привести к нарушению плотного контакта между частицами порошка в интервале температур ниже комнатной; оптимальные же свойства изделий зависят от релаксации в процессе монолитизации высокотемпературной составляющей вынужденно-эластической деформации [2].

$\Delta H, \text{мм}$

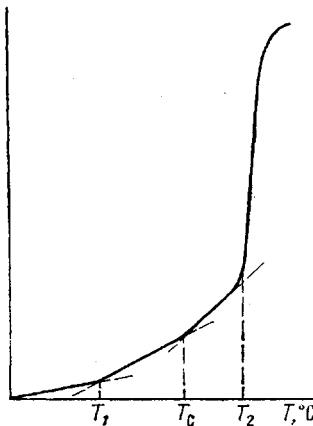


Рис. 1. Общий вид кривой восстановления образца ПВХ, полученного прессованием

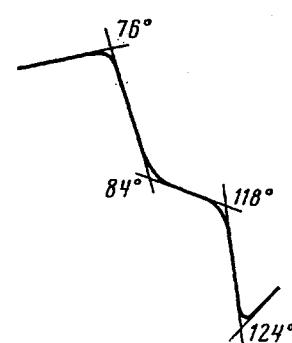


Рис. 2. Термограмма образца ПВХ, полученного прессованием при давлении 200 кг/см² и температуре 120°

При детальном изучении этих явлений оказалось, что восстановление образцов, спрессованных из порошков аморфных полимеров, имеет особенности, обусловленные сложностью деформации сжатия порошкообразной системы в замкнутом объеме и ее влиянием на распределение внутренних напряжений и их последующую релаксацию. Некоторые из этих особенностей приведены в предлагаемой работе на примере изучения релаксации сжатой при различных температурах и давлениях порошкообразной системы ПВХ.

Прессование проводили в замкнутой прессформе диаметром 10 мм. Навеску полимера массой 0,5 г скимали определенной величиной давлением, выдерживали в течение 15 мин., затем нагревали до заданной температуры. При этой температуре снова выдерживали 15 мин. Спрессованный в таких условиях образец охлаждали под давлением до $-60\text{--}70^\circ$, извлекали из прессформы, а затем восстанавливали, нагревая со скоростью 1 град/мин и замеряя высоту с помощью специально приспособленного для этой цели толщинометра. Восстановление прекращали когда заметного изменения высоты образцов уже не наблюдалось. По результатам измерений строили кривую восстановления, представляющую собой зависимость изменения высоты от температуры.

В общем виде кривая восстановления образца ПВХ, полученного прессованием порошка, приведена на рис. 1. До температуры T_1 увеличение высоты образца обусловлено лишь его тепловым расширением. Выше этой температуры вплоть до T_c восстановление происходит за счет вынужденно-эластической релаксации. Остальная часть деформации проявляет себя при температуре стеклования или выше ее. Наличие низкотемпературной (ниже T_c) релаксации и соотношение между ней и высокотемпературной (выше T_c) релаксацией определяются условиями прессования (давлением и температурой) [2].

Интересной особенностью кривой восстановления является то, что высокотемпературное восстановление также распадается на две составляющие. Одна из них соответствует интервалу температур от T_c до температуры прессования T_2 , другая — температурам выше T_2 (рис. 1).

Таким образом, ход кривой восстановления показывает, что образец «запоминает» свою температурную предысторию, в нем образуются внутренние напряжения с высокими временами релаксации, связанные, возможно, с образованием вторичных упорядоченных областей [3]. При этом степень кристалличности не меняется, о чем свидетельствуют данные рентгеноструктурного анализа.

На диаграмме ДТА * (рис. 2) для образца, полученного прессованием при давлении 200 кГ/см² и температуре 120°, кроме участка, соответствующего проявлению сегментальной подвижности, имеет место тепловой эффект, связанный с изменением состояния полимерной системы, практически совпадающих с температурой получения образца.

На диаграмме ДТА * (рис. 2) для образца, полученного прессованием при давлении 200 кГ/см² и температуре 120°, кроме участка, соответствующего проявлению сегментальной подвижности, имеет место тепловой

Рис. 3. Зависимость высоты образцов ПВХ H от температуры прессования при давлении 50 (1), 200 (2), 400 (3) и 2000 кГ/см² (4)

эффект, связанный с изменением состояния полимерной системы, практически совпадающих с температурой получения образца.

Эти данные привели к целесообразности постановки опытов по влиянию степени предварительного сжатия на последующее восстановление образцов ПВХ. Из рис. 3 видно, что состояние полимерной системы перед восстановлением существенно зависит от температуры и давления прессования. Сжатие порошкообразного ПВХ давлением 2000 кГ/см² при комнатной температуре приводит к полному исчерпанию межчастичного свободного объема вследствие вынужденно-эластической деформации частиц, в то время как при давлении 50 кГ/см² такая же степень уплотнения достигается лишь с переводом полимерной системы в высокоэластическое состояние при температуре 120°.

Результаты по изучению влияния предварительного уплотнения на восстановление образцов представлены на рис. 4.

Величина восстановления характеризует собой уровень внутренних напряжений, неотрелаксировавших в процессе прессования и проявивших себя при последующем нагревании без дополнительной нагрузки. Если порошок полимера вначале уплотнить давлением, превышающим давление прессования, а затем проводить прессование по описанной выше схеме, то в зависимости от температуры, до которой полимер был нагрет под давлением, предварительное сжатие может оказывать различное влияние на восстановление. Так, при температурах прессования ниже T_c внутренние напряжения, внесенные в систему предварительным сжатием, не успевают отрелаксировать в ходе прессования и проявляют себя при восстановлении. Наблюдаемое восстановление таких образцов значительно больше, чем в случае прессования без предварительного сжатия. На кривых восстановления имеют место как низкотемпературная, так и высокотемпературная составляющие релаксации. Последняя относится главным образом к температурному интервалу стеклования (рис. 4, а). Однаковое восстановление образцов, предварительно сжатых давлениями 2000, 4000 и 6000 кГ/см², может служить подтверждением тому, что при давлении 2000 кГ/см² происходит полное исчерпание межчастичного свободного объема, и дальнейшее сжатие монолитного твердого тела осуществляется на режиме упругости. При прессовании полимерного порошка

* Результаты получены Окладновым Н. А.

ка выше T_c происходит уменьшение восстановления с увеличением давления предварительного уплотнения (рис. 4, б). Этот экспериментальный факт требует дополнительных исследований, однако можно предположить, что увеличение давления предварительного сжатия смещает спектр времен релаксации в область более низких времен и способствует протеканию релаксационных процессов при прессовании.

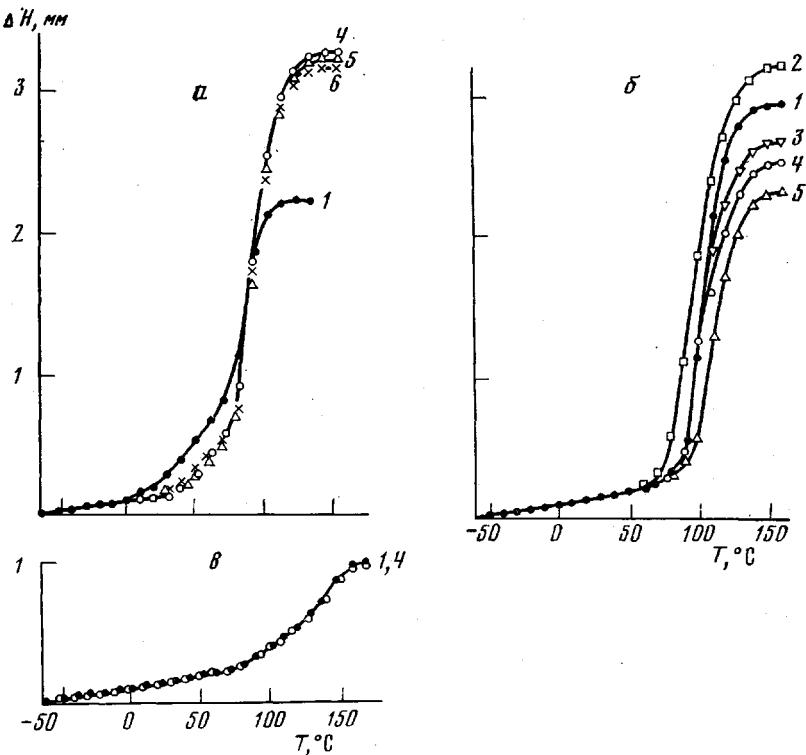


Рис. 4. Полимеры восстановления образцов ПВХ, полученных прессованием при 40 (а), 100 (б) и 140° (в) и давлении 200 (1) и 2000 кГ/см² (2), а также с предварительным уплотнением давлением 400 (3), 2000 (4), 4000 (5) и 6000 кГ/см² (6) при давлении прессования 200 кГ/см²

Восстановление образцов, прессование которых осуществлялось при более высоких температурах, не зависит от предварительного сжатия и определяется только давлением прессования (рис. 4, в). Это объясняется высокой скоростью протекания релаксационных процессов, приводящих к интенсивной молекулярной перестройке во всем объеме полимера.

Таким образом, изучение релаксации образцов порошкообразного ПВХ показало, что в определенной области температур и давлений прессования происходит «запоминание» температурной предыстории и давления предварительного сжатия. Это может быть связано с изменением релаксационного спектра полимера под действием давления и температуры.

Авторы благодарят В. А. Кабанова и Н. Ф. Бакеева за обсуждение результатов работы.

Поступила в редакцию
29 VII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. С. А. Аржаков, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., *B13*, 318, 1971; А. Е. Скоробогатова, С. А. Аржаков, Н. Ф. Бакеев, В. А. Кабанов, Докл. АН СССР, *211*, 151, 1973.
2. С. А. Аржаков, Г. С. Лодыгина, А. Е. Скоробогатова, Высокомолек. соед., *A17*, 2798, 1975.
3. W. Mischok, B. Höselbarth, K. Zabel, Plaste und Kautschuk, *23*, 573, 1976.

УДК 541.64:546.21:535.376

РАДИОТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА С ДОБАВКАМИ. ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДА

Аулов В. А., Перекупка А. Г.

Известно [1–4], что на кривой радиотермолюминесценции (РТЛ) образцов ПЭ, до облучения находившихся в равновесии с кислородом воздуха, появляется новый максимум в интервале γ -релаксационного перехода. Максимум в интервале β -перехода при этом либо совсем исчезает (дозы до 0,2 $Mrad$), либо значительно уменьшается в интенсивности. Было предложено два механизма действия кислорода на характер кривой РТЛ полимера. По первому из них [4] в интервале γ -перехода происходит увеличение скорости диффузии молекул кислорода, которые приводят к гибели зарядов, стабилизированных на алкильных радикалах. В вакуумированном образце гибель этих зарядов происходит в интервале β -перехода. По второму механизму [2, 5] молекулы кислорода, обладая положительным электронным сродством, служат ловушками электронов. Здесь также предполагается, что γ -максимум появляется «за счет» высокотемпературного [2], однако перераспределение зарядов происходит непосредственно во время радиолиза. Авторы считают кислород более эффективной ловушкой по сравнению с другими ловушками в полимере. В некоторых работах [2, 6] не исключается тушающее действие кислорода на термолюминесценцию. Настоящая работа посвящена более детальному исследованию влияния кислорода на термолюминесценцию ПЭ.

В работе использовали ПЭ марки «Марлекс-5005» с $M \sim 100\,000$ и плотностью 0,956 g/cm^3 . Пленки толщиной 3 μm получали горячим прессованием при 170° С между прокладками из алюминиевой фольги. Для опыта готовили срезы толщиной 10 и 100 μm с торца пленки при комнатной температуре. Облучение проводили на γ -источнике Co^{60} с мощностью дозы 0,25 $Mrad/час$.

Для выяснения механизма действия кислорода исследовали диффузию молекул O_2 при 195° К в облученный ПЭ. Срезы толщиной 10 μm , вакуумированные при комнатной температуре, охлаждали до 77° К и облучали до дозы 0,4 $Mrad$. Кривые РТЛ таких образцов имеют интенсивный максимум в интервале β -перехода ПЭ (рис. 1, а, кривая 1'). Интенсивность максимума практически не меняется, если облученный образец разогреть до 195° К, выдержать 2 часа в вакууме и снова охладить до 77° К (рис. 1, а, кривая 1). Однако если разогрев образца и выдержку при 195° К проводить на воздухе, то интенсивность β -максимума снижается (рис. 1, а, кривые 2–4). На рис. 1, б приведена зависимость интенсивности максимума от времени выдержки облученных образцов при 195° К. Полученная зависимость спрямляется в полулогарифмических координатах, и по наклону прямой можно определить коэффициент диффузии кислорода в ПЭ при 195° К [7, 8].

Исчезновение β -максимума при 195° К под действием O_2 носит необратимый характер. Последующее вакуумирование при 195° К не приводит к восстановлению максимума. Таким образом, кислород, диффундирующий