

помещали 50 мл безводного дихлорэтана и 0,01 моля диокспоединения. Реакционную смесь продували сухим аргоном в течение 15 мин., затем заменяли барботер термометром, а отводную трубку — пробкой и к раствору приливали 0,02 моля очищенного триэтиламина и после непроложительного перемешивания реакционной смеси быстро добавляли 0,01 моля свежеперегнанного диорганодихлорсилина. При проведении реакции при 30° температура реакционной массы повышалась на 5°. Через 30 мин. реакцию заканчивали. После этого раствор полимера в дихлорэтане отделяли от осадка солянокислого триэтиламина, полимер осаждали петролейным эфиром, затем вновь пересаждали, промывали водой и сушили в вакууме при 80–85° до постоянного веса.

Молекулярную массу полимеров определяли эбуллиоскопическим методом в ацетоне. ИК-спектры снимали на спектрометре UR-20 в таблетках с КВг. Отнесение полос поглощения проводили по методике [11]. ТГА полизифиров осуществляли на дериватографе при скорости нагревания на воздухе 10 град./мин.

Тбилисский государственный университет

Поступила в редакцию
13 XII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Хенфорд, Пат. США 2441566; Chem. Abstrs., 5268, 1948.
2. R. H. Kriebel, C. A. Burkhardt, J. Amer. Chem. Soc., 69, 2689, 1947.
3. H. Staudinger, W. Hahn, Makromolek. Chem., 11, 24, 1953.
4. С. Нигаше, Е. Пирсон, Пат. ФРГ 940146; РЖХим, 1957, 17280.
5. J. Carry, J. Byrd, J. Polymer Sci., A3, 295, 1965.
6. К. А. Андрианов, А. В. Варламов, Л. М. Хананашвили, Химия гетероциклических соединений, 1967, 160.
7. К. А. Андрианов, А. И. Петрашко, Докл. АН СССР, 180, 116, 1968.
8. А. П. Крешков, В. А. Борк, Е. А. Бондаревская, Л. В. Мышилева, С. В. Савцилло, В. Т. Шемяченко, Практическое руководство по анализу кремнийорганических соединений, Госхимиздат, 1962, стр. 457.
9. Общий практикум по органической химии, под ред. А. Н. Коста, «Мир», 1965, стр. 628.
10. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Васнеев, Т. И. Миташвили, Высокомолек. соед., А10, 329, 1968.
11. К. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, «Мир», 1965.

УДК 541.64:536.7

ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

Бечев Х.Д., Меерсон С.И.

В последние годы получен значительный экспериментальный материал о влиянии твердых частиц на структурообразование и морфологию полимеров [1]. В то же время изменения термодинамических свойств кристаллизующихся полимеров при введении в них дисперсных наполнителей недостаточно изучены.

Целью данной работы является изучение влияния дисперсного наполнителя (TiO_2 , сажи), вводимого в ПЭТФ в процессе промышленного синтеза для получения матированных и окрашенных волокон, на термодинамические свойства наполненного полимера.

Исследование температурной зависимости теплоемкости и кинетики кристаллизации ПЭТФ проводили методом калориметрии с использованием как динамической, основанной на методе теплового анализа [2], так и квазизометрической калориметрии, основанной на принципе Тиана — Кальве [3]. Исследования зависимости $C_p=f(T)$ проводили на установке, описанной в работе [4]; нагревание калориметра — в квазистационарном режиме со скоростью 1 град./мин. Предельная относительная погрешность метода определения теплоемкости в исследуемом интервале температур (310–490° К) не превышала 2,5%. Для измерения использовали блочные образцы аморфного ПЭТФ весом 1–1,5 г, который получали охлаждением расплава полимера в жидким азоте.

Таблица 1

Термодинамические характеристики процессов стеклования и кристаллизации ПЭТФ из высокоэластического состояния для образцов, содержащих разное количество наполнителя

Наполнитель	Концентрация сажи в полимере, %	T_c , °K	ΔC_p , ккал/г·град	Δr , Å	Интервал кристаллизации		ΔH_k , ккал/моль
					начало	конец	
TiO_2	0	353	0,101	—	378	423	1,31
	0,4	351	0,098	—	383	431	1,38
	1,0	353	0,095	—	383	423	1,34
	2,0	351	0,091	—	383	425	1,29
	4,0	353	0,075	—	381	423	1,08
	10,0	358	0,028	—	383	410	0,10
ДГ-100	0,5	353	0,097	200	373	413	1,33
	2,0	353	0,095	120	370	413	1,38
	5,0	353	0,093	80	378	421	1,51
	10,0	353	0,088	60	373	423	1,71
ПМ-100	0,5	343	0,072	480	370	413	0,81
	2,0	343	0,064	290	363	408	0,52
	5,0	343	0,059	210	363	408	0,58
	10,0	348	0,039	160	363	408	0,43
ПМ-75	0,5	353	0,084	490	373	418	1,27
	5,0	353	0,070	230	373	413	1,04
ПМ-50	0,5	353	0,090	580	377	413	0,78
	5,0	351	0,070	340	377	418	0,32
ПМ-15	0,5	351	0,093	1000	368	423	1,16
	5,0	353	0,070	850	373	410	0,57
ДМГ-80	0,5	353	0,091	320	371	423	1,11
	5,0	353	0,060	220	370	418	0,64
ТА-60	0,5	358	0,082	—	373	435	0,99
	5,0	358	0,068	—	373	410	0,23
ТГ-40	0,5	358	0,088	4500	373	428	1,38
	5,0	350	0,260	1800	371	413	1,50

Образцы ПЭТФ содержали различное количество наполнителя: TiO_2 марки АБ (ГОСТ 9808-65) и сажи марок ПМ-100, ПМ-75, ПМ-50, ПМ-15, ДГ-100, ДМГ-80, ТГ-40 и ТА-60 (ГОСТ 7865-68). Наполнители вводили в начале процесса переэтерификации при синтезе ПЭТФ*. Кинетику процесса кристаллизации ПЭТФ определяли с помощью дифференциального калориметра типа Тиана — Кальве. В этом случае для исследования использовали различные образцы полимера в виде невытянутых полизифирных волокон, содержащих и несодержащих наполнители.

Определение термодинамических характеристик образцов и обработку экспериментальных данных проводили по методикам, подробно описанным в работах [4-6]. Данные по кинетике изотермической кристаллизации обрабатывали в соответствии с уравнением Колмогорова — Аврами на ЭВМ.

Полученные результаты по температурной зависимости теплоемкости для некоторых образцов наполненного ПЭТФ представлены на рис. 1. Из температурной зависимости динамической теплоемкости определяли температуру стеклования T_c , инкремент теплоемкости ΔC_p и интервал кристаллизации ПЭТФ из высокоэластического состояния. Из табл. 1 видно, что с повышением концентрации наполнителя в полимере наблюдается закономерное уменьшение инкремента теплоемкости. Это явление можно

* Авторы благодарны Л. Т. Фисюк за предоставление образцов ПЭТФ, содержащих различное количество указанных наполнителей.

объяснить образованием граничного слоя полимер – наполнитель, в котором вследствие взаимодействия макромолекул с поверхностью наполнителя сегментальная подвижность сильно заторможена [7]. Используя формулу, предложенную в работе [8], по данным уменьшения ΔC_p , в области перехода ПЭТФ из стеклообразного в высокоэластическое состояние можно подсчитать толщину граничного слоя Δr . Результаты, представленные в табл. 1, показывают, что толщина граничного слоя изменяется в пределах 10^2 – 10^3 Å. Полученные значения Δr соответствуют литературным данным для других систем полимер – наполнитель [7, 8].

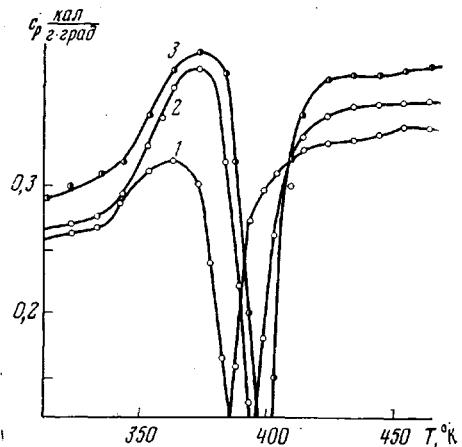


Рис. 1

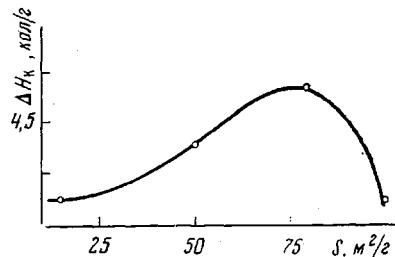


Рис. 2

Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости блочных саженаполненных образцов ПЭТФ: 1 – 5% сажи ПМ-100; 2 – без добавок; 3 – 5% сажи ДГ-100

Рис. 2. Зависимость теплоты кристаллизации ПЭТФ от удельной поверхности частиц сажи марки ПМ

Толщина граничного слоя является оценкой активности наполнителя по отношению к ПЭТФ, и следовательно, по активности различные наполнители при равном содержании их в ПЭТФ можно расположить в следующий ряд: $TiO_2 < \text{ДГ-100} < \text{ДМГ-80} < \text{ПМ-100} < \text{ПМ-75} < \text{ПМ-15} < \text{ТГ-10}$. Из табл. 1 видно, что с увеличением содержания наполнителя в полимерной матрице толщина граничного слоя уменьшается, а следовательно, уменьшается активность наполнителя. Эти данные можно объяснить, с одной стороны, агрегацией частиц наполнителя (сажи) при увеличении их концентрации в полимере, вследствие чего суммарная поверхность раздела уменьшается, а с другой – возможным распределением сегментов макромолекул между различными частицами наполнителя. Кроме того, интервал кристаллизации наполненного ПЭТФ смешен в сторону низких температур по сравнению с исходным ПЭТФ. При этом смещение тем больше, чем выше концентрация наполнителя, введенного в ПЭТФ (за исключением сажи ДГ-100). Что касается изменения энталпии ΔH_c в процессе кристаллизации, то для большинства образцов наблюдается закономерное уменьшение ее с увеличением концентрации наполнителя. Исключение составляют сажи марок ДГ-100, ТГ-10, для которых ΔH_c становится больше, чем у исходного ПЭТФ. Этот экспериментальный факт формально противоречит допущению о создании граничных областей, в которых сегментальная подвижность макромолекул не проявляется и, следовательно, кристаллизационный процесс должен быть практически подавлен. Вероятно, частицы сажи типа ДГ-100 и ТГ-10, вводимые в систему во время синтеза, проявляют себя не только как физические, но и как химические модификаторы ПЭТФ, что согласуется с представлениями, развивающимися в работе [9].

Представляло интерес изучить влияние дисперсности частиц наполнителя на процесс кристаллизации ПЭТФ из высокоэластического состояния. В наших исследованиях это было сделано для печных саж марки ПМ. На рис. 2 представлена зависимость ΔH_k от удельной поверхности частиц сажи. Экстремальный характер указанной зависимости связан, вероятно, с повышением склонности к агрегации частиц сажи, находящихся в полимерной матрице, при увеличении их дисперсности. Полученный результат представляет несомненный практический интерес, поскольку показывает, что существует оптимальная величина дисперсности печных саж, используемых в качестве наполнителя ПЭТФ.

Поскольку исследуемые добавки наполнителя являются зародышеобразователями, то они должны существенно влиять на условия протекания кристаллизационного процесса. Поэтому представляло интерес изучить кинетику кристаллизации из высокоэластического состояния образцов ПЭТФ, содержащих и не содержащих наполнитель. Исследования закономерностей кинетики изотермической кристаллизации ПЭТФ проводили в интервале температур 365–379° К. Типичные изотермы кристаллизации при температуре 373° К, обработанные в координатах $\lg [-\lg (1-\alpha)]$, $\lg \tau$ представлены на рис. 3. Из рисунка следует, что экспериментальные данные для всех образцов в довольно широких пределах степени их кристаллизации хорошо описываются уравнением Колмогорова — Аврами. Исходя из параметров кинетики кристаллизации (табл. 2), можно заключить, что рост кристаллитов идет преимущественно на готовых (гетерогенных) зародышах. С понижением температуры величина показателя степени n в уравнении Колмогорова — Аврами закономерно уменьшается, что, по всей вероятности, связано с повышением дефектности возникающих кристаллических образований. Важным результатом является

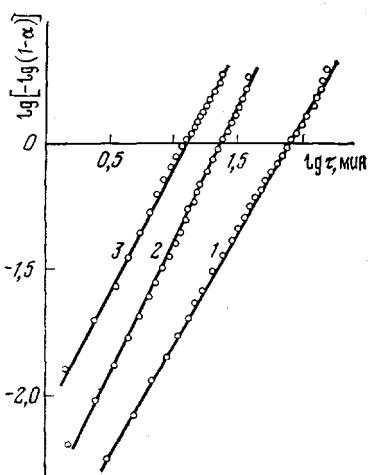


Рис. 3. Изотермы кристаллизации свежесформованных полиэфирных волокон: 1 – без добавок; 2 – 1,5% сажи ПМ-100; 3 – 1,5% сажи ДГ-100.

Таблица 2

Кинетические параметры процесса изотермической кристаллизации образцов свежесформованных полиэфирных волокон

Образец, №	Характеристика образца	T_k , °К	$\tau_{0,5}$, мин.	n	$-\lg k$	$\lg \frac{1}{\tau_{0,5}}$, мин ⁻¹
1	Волокно блестящее	379	11	2,04	2,61	-1,04
2		376	22	1,88	3,11	-1,34
3		373	39	1,76	3,35	-1,59
4		370	88	1,83	4,11	-1,94
5	Волокно черное	376	4	1,92	1,60	-0,60
6		373	8	1,84	2,04	-0,90
7	(1,5% сажи ДГ-100)	370	12	1,84	2,52	-1,08
8		367	36	1,49	2,86	-1,56
9	Волокно черное	376	6	1,93	1,94	-0,78
10	(1,5% сажи ПМ-100)	373	13	2,19	2,94	-1,11
11		370	38	1,63	3,06	-1,58
12		367	115	1,53	3,60	-2,02

установленный факт различия в скорости кристаллизации образцов, содержащих сажи ПМ-100 и ДГ-100. Последняя повышает скорость кристаллизации ПЭТФ и, следовательно, является более активным зародышеобразователем, чем ПМ-100. Печные сажи, вероятно, тормозят процесс кристаллизации в объеме, что предполагалось ранее при объяснении экспериментальных результатов, представленных в табл. 1.

Полученные нами результаты по кинетике кристаллизации ПЭТФ находятся в хорошем согласии с литературными данными [10, 11]. Несколько более высокие скорости кристаллизации исследуемых образцов по сравнению с литературными данными [12], по-видимому, связаны с разной предориентацией образцов ПЭТФ в виде свежесформованных волокон.

Высший химико-технологический
институт, София

Поступила в редакцию

Московский текстильный институт

ЛИТЕРАТУРА

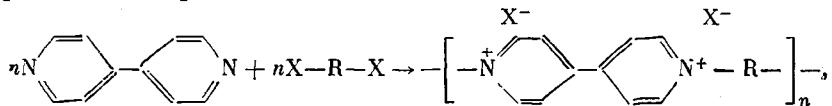
1. Т. И. Соголова, В сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1970, стр. 232.
2. Ю. П. Барский, Труды НИИ стройкерамики, 3, 143, 1953.
3. Э. Кальве, А. Праг, Микрокалориметрия, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 477.
4. Ю. К. Годовский, Ю. П. Барский, Пласт. массы, 1965, № 7, 57.
5. Ю. К. Годовский, Ю. П. Барский, Высокомолек. соед., 8, 395, 1966.
6. Х. Д. Бечев, Ю. П. Барский, С. И. Меерсон, Заводск. лаб., 1975, № 8, 978.
7. Ю. С. Липатов, Л. И. Сергеева, Адсорбция полимеров, «Наукова думка», 1972, стр. 200.
8. В. П. Привалко, Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, Л. В. Можжухина, Высокомолек. соед., А13, 103, 1971.
9. Л. Т. Фисюк, Э. М. Айзенштейн, Химич. волокна, 1974, № 1, 24.
10. B. Miller, J. Appl. Polymer Sci., 11, 2343, 1967.
11. W. Przygocki, Przegl. wlok., 23, 138, 1973.
12. F. Rybníkář, Collect. Czechosl. Chem. Commun., 25, 1529, 1960.

УДК 541(64+14)

СИНТЕЗ И ФОТОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИВИОЛОГЕНОВ

*Тимофеева Г. В., Иванов В. Ф., Тверской В. А.,
Праведников А. Н.*

Легкость восстановления солей дипиридилия (виологенов) до катион-радикала обусловливает комплекс разнообразных свойств этих соединений: биологическую активность [1], высокую электропроводность простых ион-радикальных солей 7,7,8,8-тетрацианхинодиметана [2, 3], электро- и фотохромные свойства [4, 5]. Введение дипиридилиевых фрагментов в полимерную цепь позволяет создать материалы, сочетающие вышеупомянутые свойства с удовлетворительными физико-механическими характеристиками [6]. Одним из наиболее простых методов синтеза этих полимеров является полиреакция Меншуткина, позволяющая легко регулировать строение полимера (ионена), а именно расстояния между атомами азота в цепи полимера, природу заместителей, которые определяются выбором сомономеров



где $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$.

Влияние этих факторов рассмотрено в литературе [1, 3], однако остаются неразрешенными вопросы о путях интенсификации процесса синтеза ионенов, увеличении молекулярной массы образующихся полимеров, влия-