

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кабанов В. А., Топчиев Д. А. Полимеризация ионизующихся мономеров. М.: Наука, 1975, с. 158.
2. Егоров В. В., Костромин С. Г., Симакова Г. А., Титкова Л. В., Древаль В. Е., Голубев В. Б., Зубов В. П., Кабанов В. А. Особенности полимеризации водных растворов солей 2-метил-5-винилпиридина с эфирами бромуксусной кислоты: Деп. ВИНИТИ, 1979, № 551-79.— Опубл. в РЖХим, 1979, № 7, с. 197.
3. А. с. 713868 (СССР). Производные N-карбоксиметилен-2-метил-5-винилпиридиний бромида в качестве стабилизаторов эмульсий / Егоров В. В., Зубов В. П., Симакова Г. А., Костромин С. Г.— Опубл. в Б. И., 1980, № 5.
4. Егоров В. В., Зубов В. П., Лачинов М. Б., Хачатурян О. Б., Голубев В. Б. Особенности радикальной полимеризации в спиртах винилпиридиниевых солей с различным гидрофильногидрофобным балансом.— Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 4, с. 848.
5. Ребиндер П. А. Поверхностные явления в дисперсных системах. М.: Наука, 1978.
6. Шапиро Ю. Е., Зубов В. П., Егоров В. В., Дозорова Н. П. Структура дисперсий и конформация молекул мономеров на основе 2-метил-5-винилпиридина и эфиров бромуксусной кислоты в водных и органических средах.— Коллоидн. ж., 1981, т. 45, № 1, с. 187.
7. Шапиро Ю. Е., Дозорова Н. П., Егоров В. В., Зубов В. П. Спектроскопия ЯМР о структуре и конформации молекул мономерных ПАВ.— В кн.: Тезисы докл. Всесоюзной конференции Современные достижения ЯМР-спектроскопии высокого разрешения. Ташкент: ФАН, 1979, с. 113.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
13.V.1980

УДК 541.64:539.199

## О МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ В ПОЛИ-*m*-ФЕНИЛЕН-изо-ФТАЛАМИДЕ

*Кузнецов Г. А., Домкин В. С., Малинин Л. Н.,  
Соколов Л. Б.*

Наиболее интересную и полную информацию о природе молекулярных движений удается получить, используя три метода: динамический механический, диэлектрический дипольной поляризации, ЯМР. Приложение высоких давлений к полимеру в процессе молекулярной релаксации позволяет более детально исследовать кооперативные процессы в полимерах. Вот почему в качестве объекта был выбран один из представителей нового перспективного класса ароматических полиамидов — поли-*m*-фенилен-изо-фталамид (ПМФИА) [1].

ПМФИА синтезировали методом эмульсионной поликонденсации [1]. Температуры стеклования  $T_g$  определяли термомеханическим методом на автоматическом приборе и дилатометрическим методом (ртутный объемный дилатометр). Рентгеновские исследования выполняли на дифрактометре УРС-50. Динамические механические свойства исследовали методом свободных затухающих колебаний на обратном крутильном маятнике на частоте 0,7 Гц. Кроме того, динамические механические свойства изучали также резонансным методом в интервале частот 20–200 Гц и температур  $-180$  –  $+270^\circ$ . Ультразвуковые измерения выполняли в диапазоне частот 1–10 мГц, температур 20–500° и давлений 0–0,1 МПа импульсным методом. Для измерений диэлектрических характеристики в диапазоне частот 30–3·10<sup>6</sup> Гц и температур  $-60$  –  $+150^\circ$  использовали широкополосный мост TR-10c.

Для ПМФИА также снимали спектры ЯМР широких линий. Спектры ЯМР от протонов снимали в виде производной сигнала по полю на частоте 16 МГц в интервале температур  $-140$  –  $+350^\circ$ .

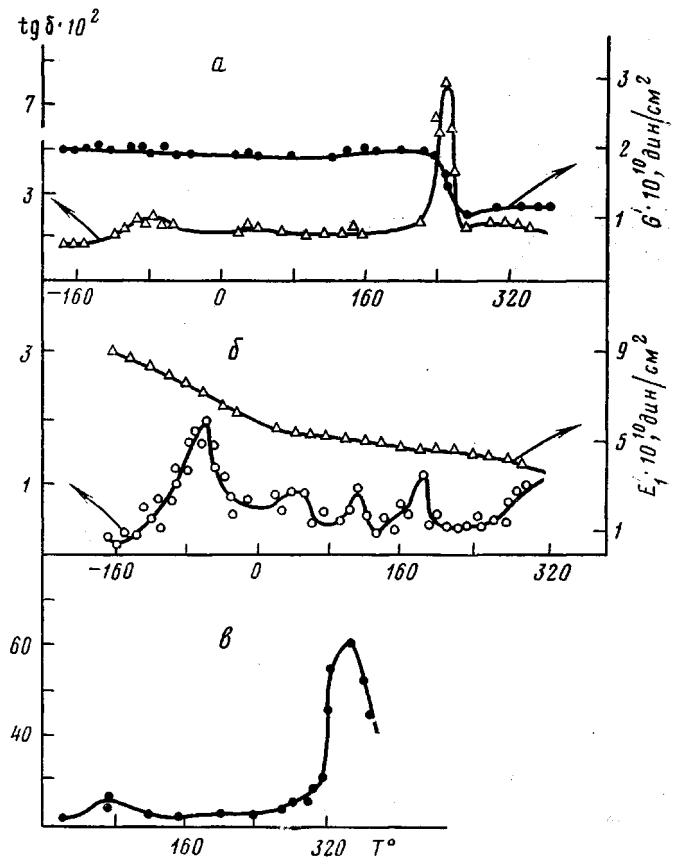


Рис. 1. Температурные зависимости  $\operatorname{tg} \delta$ ,  $G'$  и для  $E'$  ПМФИА, полученные с помощью методов затухающих колебаний на крутильном маятнике (а), резонансным (б) и ультразвуковым методами (в)

На рис. 1 представлены динамические механические свойства ПМФИА. При исследовании метода крутильного маятника наблюдаются на температурной зависимости  $\operatorname{tg} \delta$  два перехода:  $T_1=270^\circ$  —  $\alpha$ -переход, соответствующий кооперативной подвижности сегментов, и  $T_2=-70^\circ$  —  $\beta$ -релаксация, обусловленная подвижностью небольших фрагментов макроцепей [2]. При использовании резонансной установки у ПМФИА обнаруживаются четыре перехода:  $T_1=-66^\circ$  ( $\beta$ -релаксация),  $T_2=40^\circ$ ,  $T_3=110^\circ$  и  $T_4=180^\circ$ .

$\alpha$ -переход в отличие от перехода, определенного с помощью крутильного маятника (рис. 1, а), здесь полностью не проявляется. Вместо него фиксируется подъем величины  $\operatorname{tg} \delta$  выше  $270^\circ$  (рис. 1, б).

При использовании ультразвукового метода (рис. 1, в) на температурной зависимости  $\operatorname{tg} \delta$  проявляются два перехода: при  $76,5$  и  $327^\circ$ . Они идентифицируются как  $\beta$ - и  $\alpha$ -релаксация [2].

Энергии активации для процессов  $\alpha$ - и  $\beta$ -релаксации составляют 155 и 13 ккал/моль (соответственно) [2].

ПМФИА исследовался дизэлектрическим методом. На рис. 2 представлена температурная зависимость тангенса угла дизэлектрических потерь  $\operatorname{tg} \delta$  и действительной части дизэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  ПМФИА от температуры. В области низких температур наблюдается пик  $\operatorname{tg} \delta$ , значения  $\epsilon'$  растут с понижением частоты, претерпевая излом в области экстремума  $\operatorname{tg} \delta$ . Как видно из рис. 2, проявляется лишь один пик дизэлектрических потерь [3].

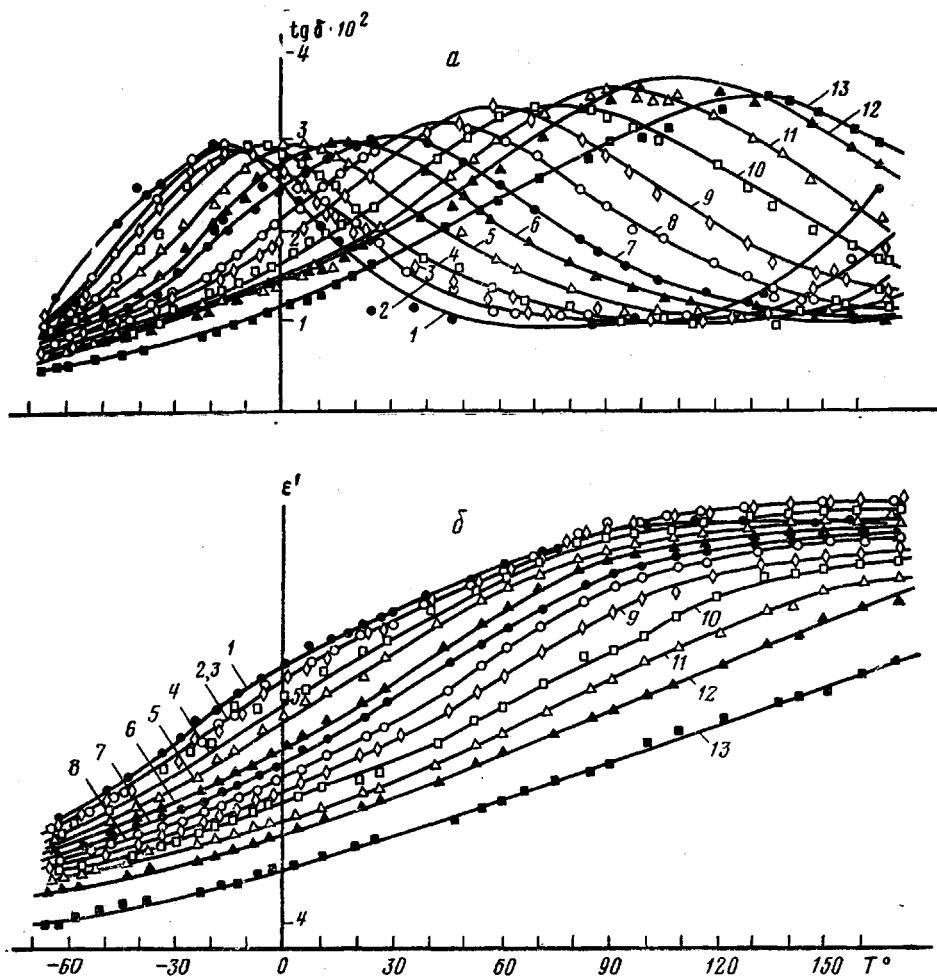


Рис. 2. Зависимость  $\text{tg } \delta$  диэлектрических потерь (а) и  $\epsilon'$  (б) ПМФИА от температуры при частотах 30 (1), 50 (2), 60 (3), 110 (4), 300 (5),  $10^3$  (6),  $3 \cdot 10^3$  (7),  $10^4$  (8),  $3 \cdot 10^4$  (9),  $10^5$  (10),  $3 \cdot 10^5$  (11),  $10^6$  (12),  $3 \cdot 10^6$  Гц (13)

Энергия активации  $U$ , рассчитанная по формуле Аррениуса, равна 14 ккал/моль, что близко к энергии активации, рассчитанной по данным механических потерь. Это указывает на то, что в том и в другом случае релаксационный процесс связан, вероятно, с одной и той же группой атомов. Авторы работы [3] объясняют эту подвижность в ароматических полиамидах присутствием амидной группы.

Экспериментальные результаты, полученные методом ЯМР в виде температурных зависимостей второго момента  $\Delta H_2^2$  для ПМФИА, представлены на рис. 3 [1]. Нижняя кривая соответствует исходному аморфному образцу, верхняя — образцу, закристаллизованному путем нагревания до 360°. Кривая температурной зависимости  $\Delta H_2^2$  исходного аморфного образца в области температур от -140 до 200° плавно снижается, значения  $\Delta H_2^2$  уменьшаются при этом от 8 до 6 Э<sup>2</sup>. При 300–310° кривая имеет резко выраженный минимум. Кривая закристаллизованного образца не имеет минимума и проходит над первой. При комнатной температуре спектр ЯМР представляет собой широкую однокомпонентную кривую с расстоянием между максимумами  $\delta H_{\max} = 7,5$  Э. С повышением температуры величина  $\delta H_{\max}$  уменьшается и при 306° составляет десятые доли эрстед. При дальнейшем нагревании у кривой спектра ЯМР наряду с

узкой частью появляется широкая, которая сохраняется при максимальной температуре измерения  $360^\circ$ . Резонансные кривые предварительно прогретых образцов при температуре, не превышающей  $300^\circ$ , состоят из одной широкой части. При более высоких температурах у кривой спектра ЯМР обнаруживаются две части. Отмеченные особенности можно объяснить следующим образом. В области температур  $280 - 290^\circ$ , при которых начинается уменьшение  $\Delta H_2^2$ , исходный аморфный полимер переходит из стеклообразного в высокоэластическое состояние [1]. При достижении достаточной молекулярной подвижности полимер начинает кристаллизоваться [1], что приводит к повышению жесткости молекул и к появлению наряду с узкой компонентой широкой, а также к увеличению значений  $\Delta H_2^2$ . Последующее ее уменьшение при температурах выше  $340^\circ$

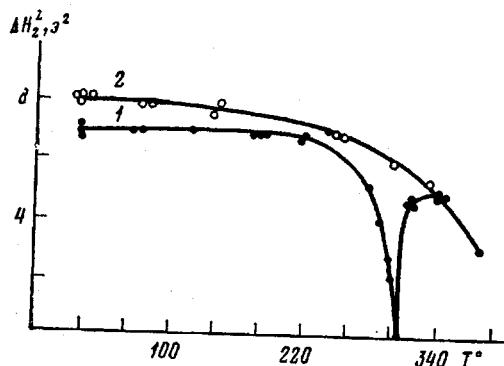


Рис. 3. Зависимость второго момента линии поглощения ЯМР от температуры для исходного образца ПМФИА (1) и образца, предварительно прогретого до  $360^\circ$  (2)

обусловлено, по-видимому, появлением поступательных движений макромолекул в образовавшихся кристаллических образцах [1]. Увеличение значений  $\Delta H_2^2$  предварительно прогретого образца во всем температурном интервале указывает на меньшую подвижность и лучшую упаковку макромолекул вследствие кристаллизации. Исчезновение высокоэластического состояния ниже  $T_{\text{пл}}=430^\circ$  объясняет отсутствие минимума на кривых зависимости  $\Delta H_2^2$  от температуры в интервале температур  $290 - 320^\circ$  [1].

ПМФИА был исследован ультразвуковым методом в ячейке высокого давления. Обнаружено два экстремума в поглощении, которые относятся к так называемым  $\alpha$ - и  $\beta$ -переходам с соответствующими температурами  $T_\alpha$  и  $T_\beta$ . При повышении давления эти переходы наблюдаются при более высоких температурах. Эту зависимость можно аппроксимировать прямой, наклон которой дает значения  $\Delta T_\alpha/\Delta P$  для данного полимера. Аналогично находятся значения  $\Delta T_\beta/\Delta P$ . Для ПМФИА эти коэффициенты соответственно равны  $0,035$  и  $0,025^\circ/0,1$  МПа, т. е. налицо сильная зависимость  $\beta$ -релаксации от давления. В недавно опубликованной работе [3] при исследовании диэлектрических свойств сделано предположение о том, что  $\beta$ -релаксация в ПМФИА обусловлена крутильными колебаниями амидных групп. Однако трудно в таком случае ожидать заметной зависимости температурной области вторичных дисперсий от давления. Поэтому предложенный механизм  $\beta$ -перехода требует уточнения.

По формуле теории абсолютных скоростей реакции [4] был рассчитан активационный объем ПМФИА  $\Delta V$

$$\Delta V = -RT \left| \frac{\partial \ln \tau}{\partial P} \right|_T$$

При исследовании диэлектрической релаксации под давлением [5] в таких полимерах, как ПВХ, ПЭТФ, полиалкилметакрилат и других в  $\beta$ -релаксации участвует несколько групп атомов. В нашем случае для ПМФИА в  $\beta$ -процессе принимает участие 1,8 мономерного звена.

Для ПМФИА значения  $T_g$ , определенные по Лазуркину [1, 6], равны  $-70^\circ$ , что хорошо совпадает с температурой  $\beta$ -перехода на крутильном маятнике. Такая корреляция неслучайна. Наличие молекулярных движений, обнаруживаемых динамическим механическим методом, приводит к тому, что они предотвращают хрупкое разрушение образцов при нагружении их механическими напряжениями (при низких температурах). Это объясняет низкое значение  $T_g$  у ПМФИА [1]. К сожалению, метод ЯМР не обнаруживает в ПМФИА интенсивных молекулярных движений от  $-140$  до  $200^\circ$ . В области низких температур второй момент только плавно снижается, не претерпевая излома.

Следует отметить, что значения  $T_c$ , определенные разными методами для ПМФИА, хорошо совпадают. Объемная ртутная дилатометрия, термомеханический метод, крутильный маятник дают  $270^\circ$ . По данным ЯМР, интенсивная молекулярная подвижность сегментов начинается в области  $280 - 290^\circ$ . Значит, в нашем случае метод ЯМР обнаруживает сегментальную подвижность, лежащую выше  $T_c$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Соколов Л. Б., Герасимов В. Д., Савинов В. М., Беляков В. К. Термостойкие ароматические полiamиды. М.: Химия, 1975, с. 252.
2. Перепечко И. И. Акустические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1973, с. 295.
3. Домкин В. С., Кузнецов Г. А., Никифоров Н. М., Фоменко Л. Н., Шишенкова Т. Е. Исследование молекулярной подвижности некоторых ароматических полiamидов. — Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 6, с. 1341.
4. Глестон Е., Лейблер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Изд-во иностр. лит., 1948.
5. Sasabe H. Study on the Relaxation Phenomena in Solid Polymers under High Pressure.— Res. Electrochem. Lab., 1971, № 721.
6. Лазуркин Ю. С. Механические свойства полимеров в стеклообразном состоянии: Дис. на соискание уч. ст. докт. физ.-мат. наук. М.: ФИАН АН СССР, 1954.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетических смол

Поступила в редакцию  
9.VI.1980

УДК 541.64:547.799

#### ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 1-ВИНИЛ-2-ОКСИМЕТИЛИМИДАЗОЛА

*Скушиникова А. И., Домнина Е. С., Скворцова Г. Г.*

Функциональный заместитель в имидазольном кольце может оказывать значительное влияние на кинетические закономерности радикальной полимеризации его N-винильного производного. С этой целью нами исследована кинетика радикальной полимеризации 1-венилимида зола, имеющего во втором положении цикла оксиметильную группу. Синтез нового мономера и способность его к полимеризации под влиянием радикальных инициаторов описаны в работе [1].

1-Винил-2-оксиметилимида зол (ВОМИ) очищали перегонкой в вакууме, т. кип. 416К/666,6 Па. При стоянии он дает белые кристаллы с т. пл. 375–377К. Кинетику радикальной полимеризации ВОМИ исследовали дилатометрическим методом под действием ДАК в этаноле, в присутствии добавок  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в связи с плохой рас-