

10–30° вероятнее всего связаны с наличием влаги, так как их интенсивность существенным образом зависит от количества адсорбированной влаги образцами полиамидов.

В области температур 80–160° наблюдаются максимумы при температурах T^* , практически совпадающих с температурами T_g для о-ПА, м-ПА и ПААФ соответственно (таблица). Значения энергий активации E^* , рассчитанные из температурных зависимостей токов термодеполяризации, удовлетворительно совпадают со значениями энергий активации E_2 , определенных из температурных зависимостей электропроводности. Этот факт не является тривиальным, и он также позволяет говорить, что максимумы при T^* связаны с подвижностью ионов примесей, смещенных при поляризации и обусловливающих электропроводность полиамидов в области температур ниже T_g .

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
15 I 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, П. М. Валецкий, Л. А. Гливка, С. В. Виноградова, Н. С. Титова, В. А. Станко, Высокомолек. соед., A14, 1043, 1972.
2. С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, Успехи химии, 42, 1225, 1973.
3. В. С. Воищев, Б. И. Сажин, Б. И. Михантьев, Н. Д. Малегина, Б. В. Котов, Т. А. Гордина, Высокомолек. соед., B15, 361, 1973.
4. В. С. Воищев, Б. И. Михантьев, Б. И. Сажин, В. П. Шуваев, В. С. Якубович, Пласт. массы, 1972, № 8, 39.
5. I. Kinoshita, Makromolek. Chem., 33, 1, 1959.
6. R. Puffr, R. T. Sebenda, J. Polymer Sci., C 16, 79, 1967.
7. В. В. Коцервинский, В. Г. Соколов, Б. М. Загайнов, Ю. В. Зеленев, Высокомолек. соед., A19, 1843, 1977.
8. R. Barker, T. Edward, Pure Appl. Chem., 46, 157, 1976.
9. Д. А. Сенор, Химия и технология полимеров, 12, 22, 1966.
10. D. A. Seanor, J. Polymer Sci., C 17, 195, 1967.
11. M. F. Boird, J. Polymer Sci., C 12, 159, 1971.
12. S. Schroeder, S. Cooper, Amer. Chem. Soc. Polymer Prepr., 17, 743, 1976.
13. S. Schroeder, S. Cooper, J. Appl. Phys., 47, 4340, 196.
14. Ф. Н. Нурмухаметов, А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, С. Н. Сазакин, Я. С. Выгодский, С. В. Виноградова, Высокомолек. соед., A18, 812, 1976.
15. Б. И. Сажин, А. М. Лобанов, О. С. Романовская, М. П. Эйдельнант, С. Н. Кайков, Электрические свойства полимеров, «Химия», 1977.
16. Электрические свойства полимеров, под ред. Б. И. Сажина, «Химия», 1970.
17. M. U. Northolt, T. T. Van Aartsen, J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., I, 333, 1973.
18. H. Herlinger, H. P. Hörmann, F. Druschke, H. Knöll, H. Friedemann, Angew. Makromolek. Chem., 229, 29, 1973.
19. Г. А. Лущекин, М. И. Доброготова, Н. К. Трецилина, Пласт. массы, 1971, № 11, 59.

УДК 541.64:543.422.27

ПАРАМАГНИТНЫЕ ЦЕНТРЫ В НЕКОТОРЫХ ЖЕСТКОЦЕПНЫХ ПОЛИАМИДАХ

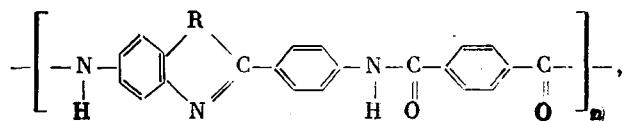
Калашник А. Т., Довбий Е. В., Милькова Л. П.,
Кожина Г. В., Папков С. П., Щетинин В. М.,
Колот В. П., Кудрявцев Г. И.

Во многих не подвергшихся никаким деструктивным воздействиям полимерах, содержащих одновременно гетеро- и ароматические циклы в цепи, регистрируется сигнал ЭПР [1–3].

Обычно считают, что сигнал обусловлен наличием в полимерной цепи системы сопряжений [4]. В настоящее время установлено, что в полимерах с большими участками сплошного сопряжения парамагнетизм обу-

словлен низколежащими триплетными состояниями, возбуждение которых возможно при небольшом повышении температуры. В таких полимерах концентрация парамагнитных центров (ПМЦ) увеличивается с температурой.

При изучении методом ЭПР некоторых ароматических полiamидов, в частности полiamидов структуры



где $\text{R} = -\text{S}-$, $-O-$, $-\text{NH}-$ для полимеров полифениленбензтиазолтерефталамида (ПБС), полифениленбензоксазолтерефталамида (ПБО) и полифенилеинбензимидазолтерефталамида (ПБИ) соответственно с небольшими участками сплошного сопряжения, мы обратили внимание на то, что концентрация ПМЦ при нагревании полимеров в определенном температурном интервале уменьшается с увеличением температуры и зависит так-

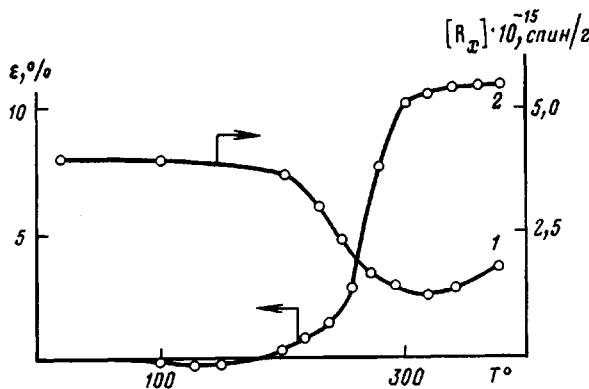


Рис. 1. Температурная зависимость концентрации ПМЦ (1) и деформации (2) пленок ПБИ

же от величины внутренних напряжений в полимерной пленке. В настоящей работе приведены результаты исследования указанных явлений и сделана попытка объяснения природы ПМЦ в изученных объектах.

Пленки полимеров приготавливали из растворов полимеров в ДМАА нанесением разбавленного (4–6%-ного) раствора на стекло и погружением его в дистиллированную воду. Характеристическая вязкость, определенная в серной кислоте, составляла 3,2–6,8 дж/г. Для исследований применяли две серии пленок. Первую серию тщательно отмывали от растворителя, пленки второй серии содержали до 5% растворителя.

Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре «Рубин» (частота модуляции 100 кГц) с рабочей длиной волны ~3 см. В исходных растворах сигналов ЭПР не наблюдали. Образцы полимера на веской 20 мг прогревали в ампулах диаметром 2 мм при исследуемой температуре в течение 2 мин, охлаждали до комнатной и затем при 20° регистрировали спектры ЭПР. Сигнал ЭПР пленок полимеров – синглетный, шириной ~8 э, с g-фактором 2,00.

Внутренние напряжения в пленках контролировали термомеханическим методом по величине усадки при испытании образцов в свободном состоянии. Испытания проводили на узких полосках размером 50×5 мм и толщиной 20–50 мкм.

Для создания в пленках полимеров различных по величине внутренних напряжений полученную осаждением в воду пленку сушили при комнатной температуре в свободном состоянии и на стекле с зажатыми по всему периметру краями пленки. В первом случае по мере удаления влаги происходило рассасывание внутренних напряжений; во втором – из-за невозможности релаксации внутренние напряжения в пленке были максималь-

я. После выдерживания пленок до равновесной в условиях опыта влажности снимали спектры ЭПР. Концентрация ПМЦ в зависимости от способа сушки и, следовательно, от величины внутренних напряжений составляла $(2-5) \cdot 10^{14}$ спин/г в пленках, высушенных в свободном состоянии и $(5,0-8,5) \cdot 10^{15}$ спин/г в пленках, высушенных на стекле. Приведенные данные указывают на зависимость концентрации ПМЦ от величины внутренних напряжений. Сигнал ЭПР не связан с посторонними примесями, поскольку образцы различных способов сушки являются частями

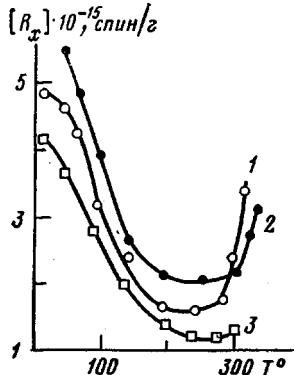


Рис. 2. Температурная зависимость концентрации ПМЦ пленок полiamидов:
1 – ПБО, 2 – ПБС, 3 – ПБИ

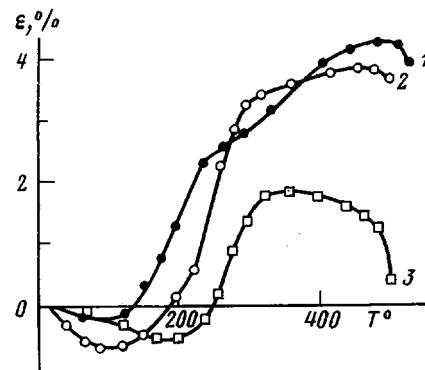


Рис. 3. Деформационные кривые пленок полiamидов: 1 – ПБО, 2 – ПБС, 3 – ПБИ

одной и той же пленки, концентрация ПМЦ в которых, если бы они были обусловлены примесями, не должна зависеть от способа сушки.

Для исследования температурной зависимости концентрации ПМЦ полимерные пленки подвергали нагреванию в пределах температур 20–350°. При каждой температуре образцы выдерживали до прекращения изменения интенсивности сигнала ЭПР. Самое большое время, необходимое для этого, составляло ~2 мин. Характер изменения концентрации ПМЦ с температурой для образцов ПБИ, тщательно отмытых от растворителя, представлен на рис. 1 (кривая 1). Как видно из рисунка, до температуры ~200° происходит лишь небольшое уменьшение концентрации; основное ее уменьшение происходит в области температур 200–280°. Рентгенодифракционная картина не обнаруживает фазовых превращений полимера в этом температурном интервале. Однако у пленок, подвергнутых при формировании небольшому одноосному растяжению, заметно улучшение молекулярной ориентации. Далее в некотором интервале температур концентрация ПМЦ остается постоянной и затем возрастает с увеличением температуры вследствие начала протекания деструктивных процессов. Уменьшение концентрации ПМЦ сопровождается деформационными изменениями в пленках в виде спонтанного удлинения (рис. 1, кривая 2). Спонтанное удлинение, как это характерно для жесткоцепных полимеров, например для полифениленоксидазолов [5], связано с самоупорядочением макромолекул. Таким образом, оба явления – понижение концентрации ПМЦ и самоупорядочение, выражющееся в спонтанном удлинении – связаны с переходом макромолекул в равновесное ненапряженное состояние.

На рис. 2 представлена зависимость изменения концентрации ПМЦ с температурой в образцах пленок изученных полимеров, содержащих до 5% растворителя. В этом случае благодаря пластифицирующему действию растворителя, понижающему температуру подвижности сегментов макромолекул, концентрация ПМЦ уменьшается при более низких температурах по сравнению с образцами, тщательно отмытыми от растворителя. Это

лишний раз подтверждает зависимость концентрации ПМЦ от величины внутренних напряжений. Уменьшение концентрации ПМЦ сопровождается деформационными изменениями в пленках в виде усадок при низких температурах и удлинений при более высоких температурах (рис. 3). Величина деформационных изменений зависит от влажности пленок и способа их приготовления и сушки.

Рассмотрим причины, обусловливающие зависимость концентрации ПМЦ от величины внутренних напряжений и уменьшение ее при нагревании пленок в определенной области температур. Изученные полимеры принадлежат к классу жесткоцепных полимеров, для которых термодинамически равновесным является упорядоченное состояние с выпрямленными цепями [6]. Следовательно, можно предположить, что сигнал ЭПР в исходных пленках полимеров вызван образованием радикальных состояний при нарушении π-связей между атомами азота и углерода гетероцикла под действием напряжений, возникающих вследствие того, что макромолекулярные цепи при осаждении полимера из-за быстрого стеклования системы принимают изогнутые неравновесные конформации. Энергия этих напряжений достаточна, чтобы нарушить копланарность системы ароматическое кольцо — гетероцикл и вызвать радикальное состояние π-электронов. О возможности снятия напряжений в жестких макромолекулах нарушением цепи сопряжения с появлением радикальных состояний указано в работе [7]. Расчет показывает, что относительная концентрация участков с нарушениями копланарности составляет 10^{-6} — 10^{-5} .

Вполне возможно также, что энергии напряжений достаточно для осуществления разрыва части химических связей в макромолекулах.

Научно-производственное
объединение «Химволокно»

Поступила в редакцию
15 I 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. В. К. Беляков, Г. И. Каган, В. А. Кособуцкий, Г. А. Кузнецова, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., Б14, 657, 1972.
2. В. К. Беляков, В. А. Кособуцкий, Высокомолек. соед., А18, 2452, 1976.
3. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, Г. М. Шамраев, Г. В. Белова, Высокомолек. соед., А9, 1936, 1967.
4. А. А. Берлин, М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, В. А. Каргин, Г. П. Карпачева, Б. А. Кренцель, Т. В. Хугарева, Химия полисопряженных систем, «Химия», 1972.
5. А. Т. Калашник, А. В. Волохина, А. С. Семенова, Л. К. Кузнецова, С. П. Папков, Химич. волокна, 1977, № 4, 51.
6. С. П. Папков, Высокомолек. соед., А19, 3, 1977.
7. Г. В. Виноградов, И. А. Мисуркин, А. А. Овчинников, Теорет. и эксперим. химия, 12, 723, 1976.

УДК 541.64:547.538.14

ПОЛУЧЕНИЕ ЛИНЕЙНОГО РАСТВОРИМОГО ПОЛИМЕРА *n*-ДИЭТИНИЛБЕНЗОЛА

Мисин В. М., Черкашин М. Н.

Известно, что полимеризация *n*-диэтинилбензола (ДЭБ) происходит обычно с раскрытием двух этинильных групп мономера. Так, термическая полимеризация в массе при температуре 100—185° [1] приводит к получению неплавкого, нерастворимого, окрашенного, парамагнитного полимера, имеющего трехмерную сетчатую структуру; при этом только часть этинильных групп остается нераскрытым.

Полимеризация ДЭБ в присутствии комплексных инициаторов [2] приводит в результате протекания реакции полициклотримеризации к образованию разветвленных олигофениленов или сильно спищих полифени-