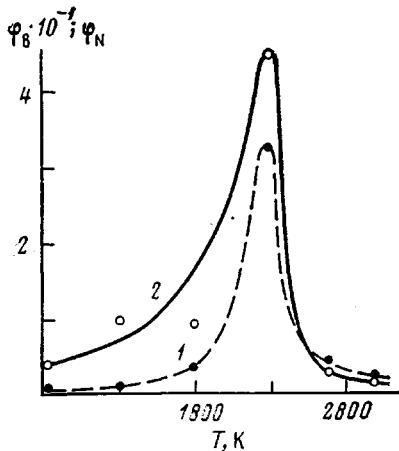


нитрида бора в волокне в этих условиях подтверждается появлением при 1800 К пика, соответствующего энергии 1s-электрона бора (190,8 эВ). Пик азота с энергией 398,4/398,7 эВ сохраняется в спектре образца при 3000 К. В спектре немодифицированного волокна полное исчезновение пиков азота наблюдается при температуре обработки 1800 К. Полученные результаты хорошо согласуются с данными химического анализа [1].

При 3000 К в спектре модифицированного волокна появляется новый



Зависимости  $\varphi_B$  (1) и  $\varphi_N$  (2) в углеродном волокне, модифицированном бором, от температуры термообработки (нормировано на содержание элементов при 1300 К)

пик с энергией 186,5 эВ, близкий к энергии 1s-электрона бора в карбиде бора. Возможность образования карбида бора при термообработке нитрида бора в присутствии углерода отмечается в работе [5].

Изменение относительного содержания бора  $\varphi_B$  и азота  $\varphi_N$  в волокне с ростом температуры обработки (рисунок) подтверждает интенсивное образование нитрида бора в интервале температур 1800–2300 К и его диссоциацию при более высоких температурах [5].

#### ЛИТЕРАТУРА

- Козыкина М. А., Файнберг Э. З., Папков С. П., Варшавский В. Я., Кумок И. Л., Конкин А. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 11, с. 2598.
- Harpfgarten F. Fibre Sci. and Technol., 1979, v. 12, № 4, p. 283.
- Попик Н. И., Милькова Л. П., Кумок И. Л., Варшавский В. Я. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 10, с. 789.
- Самсонов Г. В., Марковский Л. Я., Жигач А. Ф., Валяшко М. Г. Бор, его соединения и сплавы. Киев: Изд-во АН УССР, 1960, с. 132.
- Самсонов Г. В. Неметаллические нитриды. М.: Металлургия, 1969.

Научно-производственное объединение  
«Химволокно»

Поступила в редакцию  
28.VIII.1981

УДК 541.64:547.553.539.3

#### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ ДИАМИНОВ С ДИГЛИЦИДИЛОВЫМ ЭФИРОМ ГИДРОХИНОНА ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ И СДВИГОВЫХ ДЕФОРМАЦИЙ

Жорин В. А., Зеленецкий А. Н., Соловьев А. Б.,  
Николопян Н. С.

В работах [1, 2] при исследовании поведения двухкомпонентных смесей в условиях совместного воздействия высокого давления и сдвиговых деформаций была показана возможность образования сложных химических продуктов, включавших оба компонента смеси. Глубина протекания химического процесса в двухкомпонентных системах достигает 90%, что

свидетельствует об интенсивном перемешивании компонентов смеси на молекулярном уровне [3, 4]. Следовательно, при пластическом течении под высоким давлением, вызванным сдвиговыми деформациями, резко возрастает молекулярная подвижность. В то же время известно, что воздействие одного только высокого давления приводит к замедлению массопереноса за счет уменьшения скорости диффузии. Это позволяет предположить, что при пластическом течении под давлением процессы массопереноса определяются не диффузией.

#### Используемые диамины

| диамин, № | Химическая формула *   | Активность при<br>$p=5 \cdot 10^3$ МПа<br>и деформации сдвига |
|-----------|--|---|
| I         |  | 2   |
| II        | $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{C}(\text{H})-\text{C}_6\text{H}_3-\text{NH}_2$  | 4   |
| III       | $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$  | 5   |
| IV        | $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{C}(\text{H})-\text{C}_6\text{H}_3-\text{NH}_2$<br>with $\text{OCH}_3$ substituent on one of the benzene rings | 7   |
| V         | $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$  | 1   |
| VI        | $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$   | 3   |
| VII       | $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{C}(\text{H})-\text{C}_6\text{H}_3-\text{NH}_2$<br>with $\text{Cl}$ substituent on one of the benzene rings    | 8   |
| VIII      | $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$   | 6   |

\* Диамины расположены в ряд активности по гелеобразованию [5].

В настоящее время в связи с отсутствием достаточного фактического материала невозможно дать однозначного ответа на вопрос о механизме интенсивного перемешивания при воздействии на вещество высокого давления и сдвиговых деформаций. Поэтому чрезвычайную важность приобретают исследования реакций, в которых оба компонента сами по себе не претерпевают химических превращений при воздействии высокого давления и сдвиговых деформаций, а реакции протекают только в смеси компонентов. В этой связи перспективными представляются реакции взаимодействия аминов и эпоксидов.

В настоящей работе исследовано взаимодействие ряда ароматических диаминов с диглицидиловым эфиrom гидрохинона при давлениях до 6000 МПа и температурах от 20 до 100°. Работа проводилась на аппаратуре типа наковален Бриджмена при мольном соотношении амин : эпоксид = 1 : 2. Ароматические диамины, использованные в работе, приведены в таблице.

Каждое из исследованных веществ в отдельности подвергалось воздействию высокого давления и сдвиговых деформаций; при этом давление было 6000 МПа, а углы поворота наковален достигали 1000. Данные ИК-спектроскопии свидетельствуют о том, что все выбранные вещества сами по себе не претерпевали химических превращений. В то же время в смесях диамин — эпоксид после обработки под давлением уже при углах поворота наковален 200–300° в ИК-спектрах появлялись изменения, ко-

торые свидетельствовали о глубине превращения эпоксидных групп 90–95 %. Это означает, что при пластическом течении под давлением произошло перемешивание компонентов смеси на молекулярном уровне; отметим, что размер исходных частиц компонентов составлял 10–30 микрон.

Если бы процесс смешения в данных условиях осуществлялся по диффузионному механизму, то полученные результаты свидетельствовали бы о том, что под давлением коэффициент диффузии на несколько порядков больше коэффициента диффузии в жидкостях при нормальных условиях. Однако такие высокие значения коэффициента диффузии означают, что основные уравнения диффузии не применимы для описания процесса смешения при воздействии высокого давления и сдвиговых деформаций.

На рисунке показано влияние давления на скорость (глубины превращения при постоянном угле поворота наковален) реакции. Видно, что

при давлении 3000 МПа и ниже реакции практически не идут, а при более высоких давлениях скорость возрастает по мере увеличения давления.

Для всех исследованных смесей глубина превращения эпоксидных групп возрастала по мере увеличения угла поворота наковален.

Для амина I при 5000 МПа была получена температурная зависимость конверсии в диапазоне температур 20–100°, которая оказалась чрезвычайно слабой. На основе проведенных измерений энергия активации процесса может быть оценена в 6,3–8,4 кДж, в то время как энергия активации при взаимодействии амина и эпоксида в жидкой фазе при обычных условиях составляет 54,5 кДж/моль [6]. Обычно процессы, которые идут в твердом теле с такими малыми энергиями активации, связывают с дефектами структуры.

В работах [7, 8] сообщается об увеличении дефектности молекулярных кристаллов после воздействия высокого давления и сдвиговых деформаций, а в работах [8, 9] приведены данные, свидетельствующие об определяющей роли структурных дефектов при полимеризации в этих условиях. Наиболее вероятно, что в процессах массопереноса при воздействии высокого давления и сдвиговых деформаций основную роль играет движение дислокаций, которое и приводит к высоким скоростям перемешивания, наблюдаемым в эксперименте.

Зависимость глубины протекания реакции  $D$  от давления

для аминов I, II и VII

Влияние давления на скорость (глубину превращения) реакции полимеризации в этих условиях. Наиболее вероятно, что в процессах массопереноса при воздействии высокого давления и сдвиговых деформаций основную роль играет движение дислокаций, которое и приводит к высоким скоростям перемешивания, наблюдаемым в эксперименте.

В таблице показано, как располагаются выбранные амины по своей активности в условиях высокого давления и сдвиговых деформаций. Видно, что если исключить из рассмотрения серосодержащие амины, то ряд активности, полученный при высоком давлении, такой же, как и при обычных условиях. Все наблюдавшиеся отличия связаны с изменением (увеличением) реакционной способности серосодержащих аминов.

Анализ данных таблицы показывает, что активность аминов в реакции с эпоксидом в обычных условиях определяется индукционным эффектом заместителя и эффектом сопряжения. Поскольку при проведении реакций под давлением ряд активности аминов, не содержащих серу, сохраняется, можно предположить, что основной причиной повышения активности серосодержащих аминов является  $d$ -орбиталь атома серы. Возможно, что при высоком давлении динамический эффект сопряжения между амино-

группами с участием свободных *d*-орбиталей увеличивается. Поскольку для амина III такого эффекта не наблюдается, аналогичное влияние *p*-орбиталей гетероатома отсутствует.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Жорин В. А., Жаров А. А., Киссин Ю. В., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1974, т. 219, № 3, с. 647.
2. Соловьев А. Б., Жорин В. А., Ениколопян Н. С. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, № 3, с. 717.
3. Жорин В. А., Шаулов А. Ю., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 11, с. 841.
4. Жорин В. А., Нефедьев А. В., Линский В. А., Новиков Ю. Н., Стукан Р. А., Вольгин М. Е., Гольданский В. И., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1981, т. 256, № 3, с. 598.
5. Dobaš I. Collect. Czechosl. Chem. Commun., 1976, v. 41, p. 1765.
6. Арутюнян Х. А., Джавтян Э. А., Танаян А. О., Даутян С. П., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Ж. физ. химии, 1976, т. 50, № 8, с. 2016.
7. Жорин В. А., Максимычев А. В., Кушнерев М. Я., Шашкин Д. П., Ениколопян Н. С. Ж. физ. химии, 1979, т. 111, № 11, с. 2772.
8. Жорин В. А. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 8, с. 1816.
9. Жорин В. А., Трофимова Г. М., Новиков Д. Д. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 22, № 6, с. 424.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
17.IX.1981

УДК 541.64:532.77

## ОЦЕНКА ВЕЛИЧИНЫ СЕГМЕНТА КУНА ЖЕСТКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ ПО ВЯЗКОСТНЫМ СВОЙСТВАМ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ

Папков С. П.

Обычно зависимость приведенной вязкости от концентрации для разбавленных растворов полимеров описывают уравнением Хаггинса

$$\eta_{ud}/c = [\eta] + k'[\eta]^2 c + k_1[\eta]^3 c^2 + \dots,$$

которое получено разложением в ряд по концентрации произведения  $[\eta]c$ , принимаемого за меру объема, занимаемого макромолекулами в растворе.

При исследовании вязкостных свойств разбавленных растворов жесткоцепных полимеров был отмечен относительно резкий перегиб кривой  $(\eta_{ud}/c) - c$  уже в областях очень низких концентраций [1], что отличает поведение этих растворов от растворов гибкоцепных полимеров, где даже при высоких ММ полимера отклонение от начальной линейной зависимости наступает при сравнительно высоких концентрациях и носит менее резко выраженный характер.

На рис. 1 показана зависимость приведенной вязкости от концентрации для ряда образцов жесткоцепных ароматических полиамидов в концентрированной серной кислоте. Как видно, на начальном участке (до концентрации  $\sim 0,15-0,25$  г/100 мл) эта зависимость — прямая линия, что свидетельствует о малой роли членов уравнения с более высокими степенями концентрации. Далее в относительно узкой области концентраций происходит отчетливый переход к новой зависимости  $(\eta_{ud}/c)$  от  $c$ , причем на значительном участке эта новая ветвь может быть приближенно изображена также прямой линией. Не лишено основания предположение, что в этом случае мы имеем дело не с постепенным включением членов с более высокими степенями  $c$  в уравнении Хаггинса, а с переходом к иному механизму течения раствора.