

Увеличение концентрации соли вначале повышает массу полимерной пленки (рис. 3), так как возрастает плотность тока. Однако при $c > 0,03$ моль/л масса полимерной пленки практически не зависит от содержания соли в растворе. Это связано с диффузионными ограничениями, возникающими в результате роста толщины полимерной пленки [3].

Полученные результаты показывают, что в том случае, когда соль является электрохимическим инициатором, влияние размера катиона на процесс образования полимерной пленки главным образом связано с изменением плотности тока и скорости электрохимической реакции образования активных центров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шаповал Г. С., Липатова Т. Э. Электрохимическое инициирование полимеризации. Киев: Наукова думка, 1977, с. 105.
2. Зытнер Я. Д., Макаров К. А. Электрохимия, 1980, т. 16, № 1, с. 28.
3. Зытнер Я. Д., Макаров К. А., Лебедкина О. К. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 5, с. 944.
4. Манн Ч., Барнес К. Электрохимические реакции в неводных системах. М.: Химия, 1974, с. 480.
5. Электрохимия металлов в неводных растворах. М.: Мир, 1974, с. 419.
6. Фиалков Ю. Я., Жигомирский А. Н., Тарасенко Ю. А. Физическая химия неводных растворов. Л.: Химия, 1973, с. 225, 255, 297.
7. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М.: Химия, 1967, с. 182.

1-й Ленинградский медицинский
институт им. И. П. Павлова

Поступила в редакцию
30.VI.1981

УДК 541.64:536.6

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ СОПОЛИАМИДОВ

*Старикова Н. А., Медведь З. Н., Маляцкий В. А.,
Герасимов В. Д.*

Ароматические полиамиды — гомополимеры и ряд сополимеров — способны к термической кристаллизации и кристаллизации под воздействием сред, вызывающих набухание. Для улучшения технологических и физико-механических свойств материалов полиамиды, предназначенные для переработки в пластмассы и пленки, как правило, получают и используют в аморфном состоянии. Для гомополимеров этого класса соединений было установлено [1], что в пределах рентгеноаморфного состояния они могут обладать различной степенью упорядоченности; это оказывает значительное влияние на свойства материалов и изделий из них. Количественно охарактеризовать структурные изменения поли-*m*-фениленизофталамида (фенилона) на начальной стадии упорядочения, когда чувствительности рентгенографического метода недостаточно для их оценки, можно с помощью калориметрии (определение теплот растворения [2]).

Полностью ароматический сополиамид фенилон С2 не кристаллизуется ни термически [3], ни под воздействием (в процессе синтеза) сред, вызывающих набухание. Однако в последнем случае он может изменять свои свойства, что сказывается на прочности пластмассовых изделий, полученных прямым прессованием (таблица).

В настоящей работе изучали возможности применения калориметрического метода для оценки структуры рентгеноаморфного фенилона С2. В таблице приведены значения теплот растворения сополимера в ДМАА.

Процесс растворения сопровождается выделением тепла, величина которого для различных образцов находится в пределах 163–174 кДж/кг, что указывает на приблизительно одинаковую и аморфную структуру образцов. Последнее подтверждается результатами рентгенографического анализа (рис. 1) и согласуется с данными работы [4], в которой установлено, что большие экзотермические эффекты растворения характерны для аморфных жесткоцепочных полимеров с высокой температурой стеклования и обусловлены главным образом высокой степенью неравновесности их

Некоторые характеристики фенилона С2 и результаты его калориметрического исследования

Образец, №	$\eta_{уд}$ 0,5%-ного раствора в H_2SO_4	Ударная вязкость изделий, кПа	$-\Delta H_p$	$-\Delta H_h$	$-\Delta H_c$	$S_{уд} \cdot 10^{-3}$, m^2/kg
			кДж/кг	кДж/кг	кДж/кг	
1	1,35	137	169,0	93,7	—	8,4
2	1,40	107	162,8	98,7	55,2	—
3	1,72	81	169,9	97,1	56,2	7,0
4	0,84	45	174,1	—	—	1,1
5	0,84	—	168,6	—	—	1,7
6	0,84	—	170,3	—	—	—
7 *	0,97	30	Нерастворим	59,8	54,8	5,6
8 *	1,44	23	»	66,9	51,4	6,5
9 *	1,14	25	»	69,5	—	8,1
10 *	1,28	19	»	64,9	—	9,0

* Пояснения в тексте.

структуре вследствие большой разницы между температурой стеклования и температурой растворения. Обращает на себя внимание тот факт, что кинетика тепловыделения при растворении зависит от предыстории образцов (рис. 2). Растворение фенилона С2, синтезированного обычным способом, идет быстро, кривая характеризуется острым пиком тепловыделения, значительной высотой и небольшим временем ее достижения. Выдержка в пластифицирующей среде при повышенной температуре приводит к получению сополимера с низкой скоростью растворения. Кривая тепловыделения при этом имеет небольшую высоту пика тепловыделения и растянута во времени. К таким же изменениям кинетики растворения приводит увеличение полидисперсности и размера частиц полимера (рис. 3; таблица, образцы 4–6). Однако гранулометрический анализ показал, что обработка фенилона С2 пластифицирующей смесью не сопровождается укрупнением частиц.

Следует отметить, что в условиях проведения калориметрического опыта не происходит полного растворения в ДМАА образцов сополимера, полученных с выдержкой в пластифицирующей среде при повышенных температурах, в связи с чем теплоты растворения последних не были определены. Для большинства полимеров первой стадией растворения является набухание. Основное количество тепла выделяется именно на этой стадии, и теплоты набухания по информативности не уступают теплотам растворения [5]. Изучение теплот набухания сополимера в смеси ТГФ – вода показало (таблица), что набухание фенилона С2, синтезированного по обычной технологии, сопровождается тепловым эффектом 94–99 кДж/кг, а набухание полимера, прошедшего стадию выдержки в пластифицирующей среде при повышенной температуре, – 60–65 кДж/кг, т. е. в 1,5 раза меньше. Вероятно, увеличение подвижности макромолекул под воздействием пластифицирующей среды и повышенной температуры приводит к переходу структуры сополимера в более равновесное состояние, сопро-

вождающему ее упорядочением. Следствием этого является уменьшение теплот набухания, ухудшение растворимости образцов и понижение прочностных характеристик (таблица). В то же время обработка пластифицирующей смесью с последующей сушкой не приводит к изменению макроструктуры и пористости фенилона С2, о чем свидетельствуют примерно одинаковые значения теплот смачивания сополимера водой и близкие величины удельной поверхности.

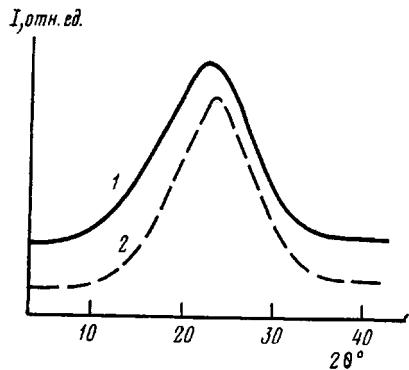


Рис. 1

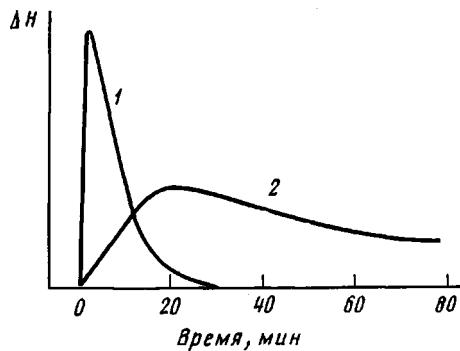


Рис. 2

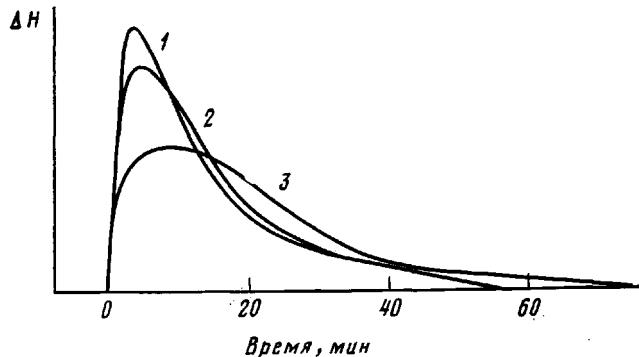


Рис. 3

Рис. 1. Рентгенограммы фенилона С2. Здесь и на рис. 2: 1 – исходный образец, 2 – после обработки пластифицирующей смесью

Рис. 2. Кинетика тепловыделения при растворении фенилона С2

Рис. 3. Кинетика тепловыделения при растворении фенилона С2 с размером частиц 30 (1), 100 (2) и 200 мкм (3)

Объектом исследования служили образцы различных партий фенилона С2, полученного способом эмульсионной сополиконденсации *m*-фенилендиамина и смеси дихлорангидридов изо- и терефталевой кислот в соотношении 3 : 2. Образцы, отмеченные в таблице звездочкой, после высаждения в процессе синтеза ~30 мин находились в смеси ТГФ – вода при $T \geq 340$ К. Перед калориметрическими измерениями сополимер высушивали при 413 К до содержания влаги не более 0,1–0,2%. Характеристики образцов приведены в таблице. ДМА марки х. ч. обезвоживали путем выдержки над цеолитом, прокаленным при 623 К, и перегоняли под вакуумом при 353–363 К. Влажность по Фишеру составляла 0,06%. Смесь ТГФ – вода, использованную для определения теплот набухания, готовили из расчета 1 : 1 по весу из ТГФ марки х. ч. и бидистиллята. Теплоты растворения, набухания, смачивания определяли при 298 К с помощью дифференциального микрокалориметра ДМК-1. Относительная погрешность не превышала 3%. Массовая концентрация сополимера при определении теплот растворения составляла 0,1%. Удельную поверхность определяли методом тепловой десорбции паров азота при использовании гелия в качестве газа-носителя [6]. Относительная погрешность измерений составляла 5–7%.

Авторы благодарят Н. Н. Жегалову за снятие рентгенограмм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Герасимов В. Д., Соколов Л. Б., Савинов В. М., Кудим Т. В., Соколова Д. Ф., Ушакова А. Г., Кузнецов Г. А., Медведь С. С. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 9, с. 1978.
2. Соколова Д. Ф., Соколов Л. Б., Герасимов В. Д. Высокомолек. соед. Б, 1972, т. 14, № 8, с. 580.
3. Фоменко Л. Н. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1975. 186 с.
4. Волынская А. В., Годовский Ю. К., Папков В. С. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 5, с. 1059.
5. Газер А. А., Бессонов Ю. С., Сивкова Е. Я., Ануфриев В. А., Выгодский Я. С., Салазкин С. Н. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 9, с. 2136.
6. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1970. 407 с.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
30.VI.1981

УДК 541.64:543.422.23

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ РАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИСУЛЬФИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ МЕТОДАМИ ^{13}C И ^1H ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ

Минкин В. С., Аверко-Антонович Л. А., Зыкова В. В.,
Суханов П. П., Нефедьев Е. С., Шляхтер Р. А.

Разветвленность и среднечисленная функциональность полисульфидных олигомеров (ПСО) оказывает большое влияние на формирование полимерной сетки в процессе отверждения олигомера [1, 2]. Известно [3], что плотность разветвленности определяет кинетические закономерности процесса отверждения и густоту вулканизационной сетки, а распределение разветвлений по цепи полимера — регулярность этой сетки, а следовательно, физико-механические свойства вулканизатов. Поэтому для получения разветвленных ПСО при их синтезе вводят различное количество разветвляющего агента — 1,2,3-трихлорпропана (ТХП), обычно 0,5—2,0 мол. %. Принято считать, что ТХП позволяет получать олигомеры, обладающие длинноцепочечными разветвлениями, однако строение олигомеров, полученных с различными количествами ТХП, в литературе не обсуждалось.

В работе использовали полисульфидные олигомеры, синтезированные общепринятым способом [4], их характеристики, найденные по известным методикам [5], приведены в табл. 1.

Спектры ЯМР высокого разрешения записывали на ЯМР-спектрометре WP-80, химические сдвиги ядер ^1H , ^{13}C указаны в м. д. относительно $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$, методика записи спектров приведена в работе [6].

Для исследования строения разветвленных ПСО впервые использовали метод ЯМР высокого разрешения на ядрах ^1H и ^{13}C . Если в ПМР-спектрах можно четко фиксировать химические сдвиги протоносодержащих групп неразветвленного полимера и проводить их количественное сравнение, то спектроскопия на ядрах ^{13}C позволяет видеть точки разветвления и делать некоторые выводы о длине разветвленного фрагмента.