

В результате термообработки сурьмяносодержащих полимеров при 240° в атмосфере воздуха в течение 4 ч они теряют в весе лишь 8–10%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сергеев В. А., Вдовина Л. И., Глотова Ю. К. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 5, с. 374.
2. Методы элементоорганической химии / Под ред. Несмиянова А. Н. М.: Наука, 1976, с. 43.
3. Родионов А. Н. Успехи химии, 1973, т. 42, № 12, с. 2152.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмиянова
АН СССР

Поступила в редакцию
5.XII.1982

УДК 541.64:539.2

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРОВ, ВЫЯВЛЯЕМЫЕ МЕТОДОМ СОРБЦИИ ПАРОВ ВОДЫ

*Ивлевова М. М., Коновалова Л. Я., Негодяева Г. С.,
Сокира А. Н., Авророва Л. В., Волохина А. В.,
Папков С. П.*

В целях выяснения структурных особенностей полимеров и изделий из них нередко проводятся исследования сорбции паров воды. Пары воды являются активным сорбатом по отношению ко многим полимерным материалам и особенно к полиамидным и целлюлозным. Центрами сорбции служат амидные и гидроксильные группы, свободные или образующие внутри- и межмолекулярные водородные связи [1–3]. Благодаря этому величина сорбции паров воды может являться определенной мерой межмолекулярного взаимодействия в таких полимерах. Сведения о межмолекулярных взаимодействиях и их изменениях помогают распознавать особенности структуры полимеров. Кроме того, сорбция паров воды зависит от фазового состояния полимера. Поглощение паров воды происходит, как правило, в аморфных областях и на дефектных местах полимерных кристаллитов. Вследствие этого сорбция паров воды может служить в известной степени мерой упорядоченности аморфных областей и показателем кристалличности полимера.

Непосредственно в процессе сорбции паров воды в полимерных материалах могут происходить некоторые структурные изменения. В зависимости от природы полимера и его температуры стекловация наблюдаются различные структурные изменения в присутствии паров воды. В одних случаях может возрастать структурная упорядоченность и повышаться кристалличность, а в других происходит разупорядочение структуры [4, 5]. Установление этих фактов способствует также выяснению структуры полимеров. Аналогично парам воды и даже более энергично может воздействовать на структуру полимера сама вода.

Данная работа посвящена результатам изучения структурных особенностей полимеров, различающихся способностью кристаллизоваться, методом сорбции паров воды.

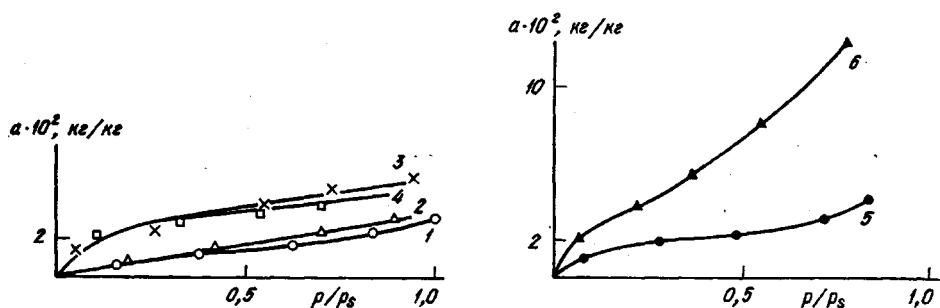
В качестве кристаллизующихся образцов выбрали в соответствии с рентгенографическими данными волокна из поли-*n*-бензамида (ПБА) и поли-*n*-фенилентерофталамида (ПФТА), а в качестве аморфных — волокна из полиамидбензимидазола (ПАБИ). Все волокна предварительно подвергали термообработке выше их температур стеклования.

Изотермы сорбции паров воды получали на сорбционной вакуумной установке с весами Мак-Бена при 20°. Точность измерения величин сорбции составляет ±0,05 вес. %, а давления — ±5 Па. Перед началом измерения образцы вакуумировали при обычной температуре в течение 40–60 ч до постоянного веса и остаточного давления 1·10⁻² Па.

Сорбцию паров воды изучали на исходных волокнах и волокнах, обработанных водой. Обработку осуществляли, погружая волокна в дистиллированную воду на 2 недели при комнатной температуре. После этого их высушивали на воздухе до кондиционного состояния и вновь вакуумировали.

Изотермы сорбции паров воды исходными волокнами и обработанными водой представлены на рисунке.

Как и следовало ожидать, обработка водой волокон из кристаллизующихся полимеров может приводить лишь к незначительному увеличению сорбции паров воды. Кристаллическая структура ПБА и ПФТА остается при этом практически неизменной. Замеченное небольшое увеличение сорбции может быть обусловлено лишь некоторыми изменениями дефектов структуры.



Зависимости величины сорбции паров воды от относительного давления p/p_s волокнами из ПФТА (1, 2), ПБА (3, 4) и ПАБИ (5, 6) до (1, 3, 5) и после обработки водой (2, 4, 6)

В то же время сорбция паров воды волокнами из ПАБИ после их продолжительной обработки в воде резко увеличивается. Это явление может быть объяснено следующим образом.

Исходное волокно ПАБИ, как уже отмечалось, подвергается при его получении термической обработке при высоких температурах, превышающих T_c . При этом полимер, относящийся к полужесткоцепочечным, способен переходить в упорядоченное (жидкокристаллическое) состояние. Сорбция паров воды на таком волокне благодаря плотной упаковке макромолекул не превышает заметно тех значений, которые характерны для других полиамидных волокон (ПБА, ПФТА). Однако при замачивании в воде наступает нарушение структуры волокна ПАБИ, поскольку упорядоченное взаимное расположение макромолекул в данном случае остается нефиксированным из-за неспособности этого полимера к кристаллизации при термообработке. В волокнах же ПБА и ПФТА упорядоченное состояние фиксируется при термообработке в результате их кристаллизации. Аморфное состояние волокна ПАБИ и кристаллическое состояние волокон ПБА и ПФТА констатируются при рентгенографическом исследовании.

До настоящего времени сорбция паров широко использовалась для изучения структуры обычных аморфных или кристаллических полимеров [6, 7]. В данной работе этот метод применен для исследования полимеров, способных переходить в жидкокристаллическое состояние, которое является или промежуточным (для кристаллизующихся ПБА и ПФТА) или конечным фазовым состоянием (для ПАБИ).

Результаты работы показывают, что метод сорбции паров воды в сочетании с предварительной обработкой водой позволяет для ароматических полиамидов жесткоцепочечного типа отчетливо выявлять структурные особенности полимеров в волокнах, связанные со способностью полимеров к упорядочению и кристаллизации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chabert B., Soulier J. P., Edel G. Ann. chimie, 1970, v. 5, № 3, p. 193.
2. Puffr R., Sebenda J. J. Polymer Sci. C, 1967, № 16, p. 79.
3. Панков С. П., Файнберг Э. З. Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой. М.: Химия, 1976. 231 с.
4. Курземиекс А. Х. Механика композитных материалов, 1980, № 5, с. 919.

5. Курземиекс А. Х., Олдырев П. П., Тамуж В. П., Димитриенко И. П. Механика композитных материалов, 1981, № 5, с. 918.
 6. Каргин В. А. Коллоидные системы и растворы полимеров. Избранные труды. М.: Наука, 1978. 330 с.
 7. Цилипогтина М. В. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: МГУ, 1982. 405 с.

Научно-производственное объединение
«Химволокно»

Поступила в редакцию
6.XII.1982

УДК 541.64:539.3:547.26

ПОЛЗУЧЕСТЬ ПОЛИАРИЛАТА В СПИРТАХ

**Порчхидзе А. Д., Рудакова Т. Е., Моисеев Ю. В.,
Аскадский А. А., Казанцева В. В.**

В предыдущих работах [1, 2] была исследована ползучесть аморфного полимера полиарилата (ПА) Ф-2 в воде и в водных растворах электролитов. Было установлено, что выше некоторой нагрузки (20–30 МПа) ползучесть ПА Ф-2 в воде больше, чем при аналогичных условиях на воздухе. Увеличение ползучести связано с сорбцией воды полимером, что, с одной стороны, уменьшает межмолекулярное взаимодействие, а с другой – увеличивает свободный объем системы полимер – сорбат. Зависимость предельной вынужденно-эластической деформации от содержания воды в полимере была объяснена в рамках теории свободного объема. Если диффузия воды в ПА Ф-2 протекает гораздо быстрее, чем развитие вынужденно-эластической деформации, кривые ползучести полимера можно описать на начальном отрезке при различных напряжениях и температурах экспоненциальной функцией с одним временем релаксации.

Интересно было исследовать ползучесть ПА Ф-2 в условиях, когда скорость диффузии жидкой среды соизмерима со скоростью деформации ползучести. Это может быть достигнуто либо увеличением толщины пленки, либо использованием жидкостей, молекулы которых имеют большие размеры, чем молекула воды. Нами был выбран второй путь. В качестве жидких сред использовали спирты: метиловый, этиловый и *n*-пропиловый.

Исследовали пленку ПА Ф-2 толщиной 45 ± 3 мкм. Ползучесть ПА Ф-2 в спиртах изучали аналогично тому, как описано в работе [1]. Сорбцию паров спиртов исследовали на весах Мак-Бена со спиралью чувствительностью 0,5 мг/мм. Коэффициент взаимодиффузии D_V рассчитывали по уравнению [3]

$$\frac{\Phi_c}{\Phi_{c\infty}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{D_V \pi^2 t}{l^2}\right), \quad (1)$$

где Φ_c и $\Phi_{c\infty}$ – объемная доля низкомолекулярного вещества, сорбированного пленкой полимера толщиной l в момент времени t и в состоянии сорбционного равновесия.

На рис. 1 приведены типичные изотермы сорбции, которые можно приближенно описать уравнением

$$\ln \frac{p}{p_0} = \ln \varphi_c + (1 - \varphi_c) \quad (2)$$

На рис. 2 представлены зависимости D_V от φ_c .

Коэффициент диффузии значительно возрастает с увеличением объемной доли сорбата в полимере, зависимость описывается уравнением

$$D_V = D_V^0 e^{a\varphi_c},$$

где D_V^0 – коэффициент диффузии при $\varphi_c \rightarrow 0$; a – постоянная, равная 11 ± 1 .

Спирты (подобно воде) являются физически активными средами, которые не вызывают распада химически нестабильных связей в полимере. Об этом свидетельствует отсутствие изменений ММ в ходе процесса ползучести ПА Ф-2 в спиртах.

На рис. 3 приведены типичные кривые ползучести ПА Ф-2 в разных спиртах. Сравнение сорбционных кривых с кривыми ползучести в анало-