

8. Богаевская Т. А., Плешанов В. П., Берлянт С. М., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 7, с. 1579.
9. Плешанов В. П., Берлянт С. М., Богаевская Т. А., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 8, с. 627.
10. Belov G. P., Belova V. N., Raspopov Z. N., Kissin Y. V., Brikenstein K. M., Chirkov N. M. Polymer J., 1972, v. 3, № 5, p. 681.
11. Шляпников Ю. А., Миллер В. Б., Нейман М. Б., Торсуева Е. С., Громов Б. А. Высокомолек. соед., 1960, т. 2, № 9, с. 1409.
12. Мескина М. Я., Карпухина Г. В., Майзус З. К., Эмануэль Н. М. Докл. АН СССР, 1973, т. 213, № 5, с. 1124.

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова
Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
17.VIII.1982

УДК 541(64+12.036)

КРИОМОДИФИКАЦИЯ ЖЕСТКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ

**Булатникова Л. И., Попова Е. В., Беляцкая О. Н.,
Гуль В. Е.**

Как было показано ранее, криолитическое воздействие на растворы полимеров [4], в частности на водные растворы ПВС, на стадии процесса пленкообразования приводит к изменению свойств растворов и характеристик полимера [2, 3]. При этом изменяется структура полимера на молекулярном уровне (развиваются процессы деструкции и структурирования) и его надмолекулярная организация, что несомненно должно отразиться на свойствах сформированных пленок.

Цель настоящей работы — исследование влияния криолитического воздействия на комплекс физико-механических и физико-химических свойств формируемых пленок.

Объектами исследования служили пленки, полученные из 10%-ных водных растворов ПВС марок 7/2 (ГОСТ 10779-69) и 16/1 (ГОСТ 10779-78). Пленкообразование проводили при 255 К со скоростью замораживания 0,02 град/с. Длительность криовоздействия 1–10 сут. Остаточную влагу удаляли с помощью лиофильной сушки. В качестве контроля использовали пленки, полученные из раствора той же концентрации при 293 К.

При замораживании пленкообразующей системы ПВС — вода проходит распад ее на две фазы: образуется «ячеистый» каркас полимера и почти чистый растворитель, распределенный в нем в виде капель [4]. Рост, разрушение и перестройка кристаллов льда внутри замораживаемого геля и вследствие этого изменение напряженности системы способствуют сближению макромолекулярных цепей вплоть до образования «лент» между кристаллами льда.

Механоинициированные химические превращения полимера приводят к образованию поперечных связей, привесков, разветвленных цепей полимера, что сказывается на увеличении числа «проходных» цепей в межфибриллярных областях, обусловливающих нарушение упорядоченности расположения макромолекул, и ведет к снижению плотности их упаковки. Снижению степени упорядоченности макромолекул ПВС способствует сам факт формирования структур пленок при низкой температуре, при которой затруднена подвижность цепей полимера.

Результаты исследования плотности пленок свидетельствуют о резком изменении этой величины для пленки, полученной криоформированием, до $0.8 \cdot 10^{-3}$ кг/м³ по сравнению с $1.36 \cdot 10^{-3}$ кг/м³ для пленки, сформированной при 293 К. Протекание процессов аморфизации структуры полимера при криолизе подтверждают данные ИК-спектроскопии (рис. 1). Как видно, для пленки, полученной при 293 К, полоса поглощения 1146 см⁻¹

проявляется довольно сильно. В то же время для пленок, сформированных при низкой температуре в течение 2 сут, эта полоса проявляется существенно слабее. Для оценки и сравнения кристалличности исследуемых пленок было рассчитано отношение оптической плотности полос 1146 и 850 см^{-1} , являющейся внутренним стандартом для ПВС.

При этом в зависимости от условий формирования пленок были получены следующие значения отношения оптических плотностей:

$T, \text{ К}$	293	255 (2 сут)	255 (10 сут)
D	1,61	1,15	1,03

Как видно, для полимера, подвергшегося криолизу в процессе пленкообразования, указанная характеристика существенно уменьшается, что свидетельствует об аморфизации ПВС. Однако наблюдаемое резкое уменьшение плотности пленок при криолизе от 1,36 до 0,86 $\text{кг}/\text{см}^3$ (плотность аморфного ПВС 1,26 $\text{кг}/\text{см}^3$) не может быть объяснено только аморфизацией полимера, а связано, по-видимому, также с изменением макроструктуры материала.

Различие в структуре пленок в зависимости от условий формирования обусловлено спецификой процесса пленкообразования, проходящего через стадию студня, а также кинетикой удаления растворителя из системы ПВС – вода.

Исследование кинетики пленкообразования при низкой температуре и сопоставление ее с кинетикой пленкообразования при 293 К показали, что процесс сублимации растворителя протекает весьма медленно (рис. 2). При этом характер кинетической кривой при 255 К (рис. 2, б) резко отличается от аналогичной кривой при 293 К (рис. 2, а). Полученные результаты свидетельствуют о низкой скорости диффузии влаги из системы. Медленный процесс испарения воды связан, по-видимому, с образованием студня при понижении температуры, а также с механохимическими превращениями полимера в результате криолиза, вероятно, приводящими к образованию «фибриллярных ячеек» [3, 5].

Между стенками «фибриллярных ячеек» имеются полости, смыканию которых может препятствовать как низкая подвижность макромолекул

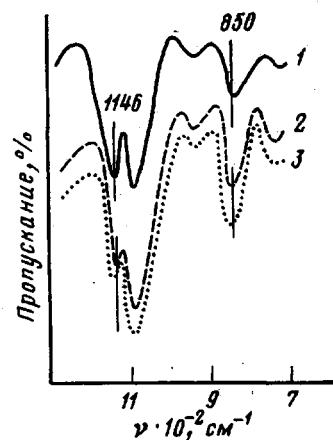


Рис. 1. ИК-спектры пленок ПВС, полученных при 293 (1) и 255 К в течение 2 (2) или 7 сут (3).

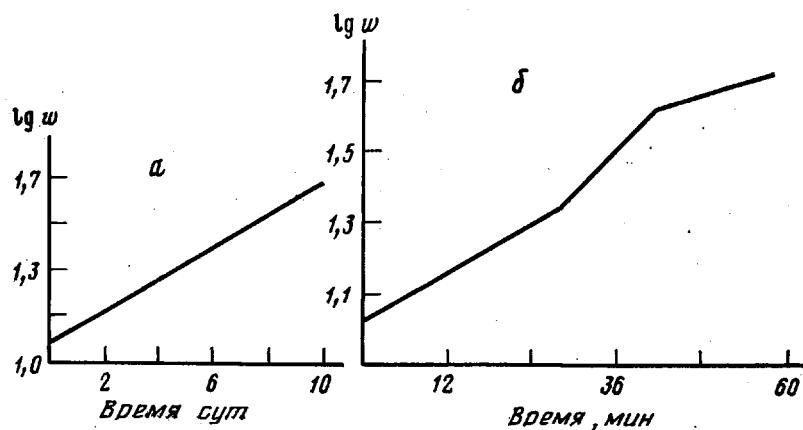


Рис. 2. Кинетика испарения воды из раствора ПВС при 255 (а) и 293 К (б).

при низкой температуре, так и заполнение их растворителем. Вероятно, это и является причиной формирования пленок с неоднородной структурой, так как кристаллы растворителя способствуют как разъединению макромолекулярных цепей и их разупорядочению в массе, так и сближению, вытягиванию и локальному упорядочению полимерных цепей в стенах «фибрillлярных ячеек».

Наличие в криолизуемой системе большого количества воды, находящейся в трех физических состояниях, вызывает протекание длительных во времени процессов роста и рекристаллизации кристаллов льда, оказывающих влияние на превращение полимера при замораживании. Происходит перестройка фибрillлярно-ячеистой структуры полимера — «послойное» перекрывание полостей за счет смыкания одних и возникновения других [6, 7]. Так, вероятно, образуются замкнутые поры, определяющие медленный процесс удаления растворителя. Замкнутые поры являются своеобразными «ловушками» проникающей в них влаги, поскольку не сообщаются друг с другом. Перенос влаги в пленке, по-видимому, может осуществляться путем диффузии молекул воды по «матрице» полимера — по стенкам пор.

Как уже указывалось [2], пленки, полученные криоформированием, становятся водонерастворимыми, что очень важно для повышения водостойкости пленок на основе ПВС и возможности регулирования продолжительности их растворения.

Исследование зависимости степени равновесного набухания пленок в воде (при 323 К), полученных криоформированием, от числа сшитых молекул полимера показывает, что увеличение степени поперечного сшивания ПВС (увеличение соответственно длительности криолиза) приводит к уменьшению способности пленки к набуханию (рис. 3).

Исследование механических свойств пленок показало, что величина разрушающего напряжения и относительного удлинения при разрыве существенно зависят от условий пленкообразования (рис. 4).

Наблюдается снижение разрушающего напряжения для пленок, сформированных при 255 К, по сравнению с пленкой, сформированной при 293 К. Различен и характер деформации и разрушения этих пленок, что обусловлено также изменением структуры полимера вследствие криолиза.

Процесс криоформирования оказывает также влияние на паропроницаемость материала. Указанная характеристика уменьшается от 0,5 кг/м²

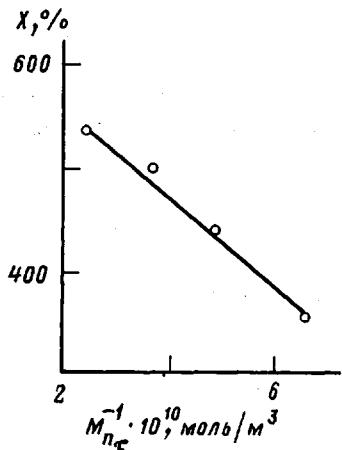


Рис. 3

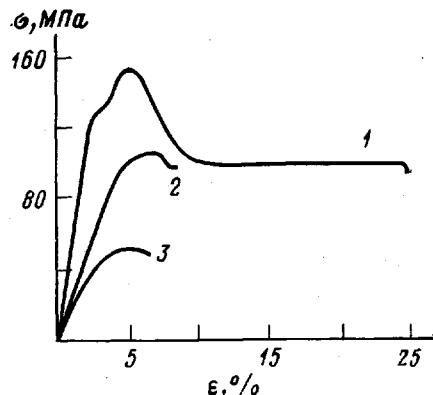


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость степени равновесного набухания X пленок от содержания сшитых молекул M_n^{-1} ПВС

Рис. 4. Деформационные кривые σ — ϵ пленок ПВС, полученных при 293 (1) и 255 К в течение 2 (2) или 7 сут (3)

для пленки, полученной при 293 К, до 0,03 кг/м² для пленки, сформированной при 255 К, что, вероятно, обусловлено образованием при криолизе сплошной структуры ПВС [2, 5]. С увеличением длительности криовоздействия на систему, а следовательно, с увеличением плотности сетки паропроницаемость пленок уменьшается. Следовательно, варьируя время воздействия на пленкообразующую систему, можно придавать полимерному материалу требуемые свойства. Уменьшение паропроницаемости криолизованных пленок свидетельствует о том, что, хотя их структура с учетом микрополостей и неоднородна, однако упаковка макромолекул полимера в стенках закрытых пор, по-видимому, довольно компактна.

ЛИТЕРАТУРА

1. Берлин А. А. Биофизика, 1963, т. 8, вып. 1, с. 28.
2. Гуль В. Е., Булатникова Л. И., Беляцкая О. Н., Ермакова Е. В., Быкова Л. В. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 1, с. 118.
3. Гуль В. Е., Ермакова Е. В., Булатникова Л. И., Беляцкая О. Н., Вассерман А. М., Пенская Е. А., Соловьев А. М. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 1, с. 43.
4. Кухарчик М. М., Барамбайм Н. К. Высокомолек. соед. Б, 1972, т. 12, № 11, с. 843.
5. Попова Е. В., Булатникова Л. И., Беляцкая О. Н., Гуль В. Е. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 3, с. 517.
6. Волынский А. Л., Логинов В. С., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 5, с. 371.
7. Волынский А. Л., Герасимов В. И., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 11, с. 2461.

Московский технологический институт
мясной и молочной промышленности

Поступила в редакцию
22.VIII.1982

УДК 541.64:542.954

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИ-*o*-ОКСИАМИДА ИЗ 3,3'-ДИОКСИ-4,4'-ДИАМИНОДИФЕНИЛМЕТАНА И изо-ФТАЛИЛХЛОРИДА В N-МЕТИЛ-2-ПИРРОЛИДОНЕ

*Казакова Г. В., Чернихов А. Я., Селиверстова Е. А.,
Исаева В. А., Русанов А. Л., Коршак В. В.*

Как уже сообщалось [1], существенный интерес представляет поли-бензоказол (ПБО) на основе 3,3'-диокси-4,4'-диаминодифенилметана (ДОДА) и изофталилхлорида (ИФХ). Наиболее подробно описан синтез такого ПБО двухстадийным способом с использованием на первой стадии низкотемпературной поликонденсации указанных исходных мономеров в среде ДМАА, приводящей к образованию поли-*o*-оксиамида (ПОА), а на второй — высокотемпературной твердофазной циклодегидратации, в результате которой ПОА превращается в ПБО.

В то же время несомненный интерес представляет изучение реакции ДОДА с ИФХ в N-метил-2-пирролидоне, в котором, по мнению ряда авторов [2, 3], также может успешно протекать низкотемпературная поликонденсация между бис-*o*-аминофенолами и дихлорангидридами ароматических дикарбоновых кислот. Немаловажным преимуществом N-метил-2-пирролидона является его значительно более низкая токсичность, чем у ДМАА [4], что весьма важно для практической реализации данного способа получения ПБО.

В настоящем сообщении приведены некоторые сведения о влиянии температуры, концентрации реагентов и содержания воды в исходном растворителе на величину молекулярной массы ПОА, образующегося в среде N-метил-2-пирролидона. О величине ММ судили по данным вискозиметрических измерений. В большинстве экспериментов исходные