

ДАБК синтезировали по методике работы [7]. ФДА очищали вакуум-сублимацией, ДАС – двукратной перекристаллизацией из бензола. ХАТК после перегонки под вакуумом дважды перекристаллизовывали из гексана. Константы исходных веществ соответствуют литературным данным. Хлористый тионил и растворители очищали и сушили в соответствии с работой [8]. Трифенилвердазил (стандарт для ЭПР-спектроскопии) синтезировали по методике работы [9], 3(3-аминофенил)-1,5-ди-фенилвердазил – по методике работы [10].

О величине ММ полиамидов судили по удельной вязкости 0,5%-ных растворов полимеров в 98%-ной серной кислоте при 298 К.

ИК-спектры ПА-II снимали на спектрометре UR-20 (пленки толщиной 15 мкм), ЭПР-спектры ПА-III – на ЭПР-спектрометре РЭ-1306 в твердом виде.

ПА-I синтезировали по методике, приведенной в работе [11]. Выход сополиамидов близок к количественному.

Навеску 1 г порошкообразного ПА-I помещали в 20 мл хлористого тионила, добавляли 0,1 мл пиридина и выдерживали при 293 К в течение 24 ч. Полиамид отфильтровывали и обрабатывали несколько раз кипящим гексаном для удаления следов хлористого тионила. Навеску 0,5 г ПА-II вносили в раствор 0,2 г 3(3-аминофенил)-1,5-дифенилвердазила и 0,5 мл триэтиламина в 20 мл ДМАА, содержащего 3 вес.% LiCl. Раствор интенсивно зеленого цвета перемешивали 2 ч, после чего осаждали ПА-III водой. Полученный порошок обрабатывали на фильтре несколькими порциями нагретого до 343 К диоксана для удаления непроеагированного мономерного вердазила и затем последовательно смесью ДМФ – метанол (1:1), ацетоном и эфиром, после чего сушили окрашенный в бледно-зеленый цвет порошок в вакууме в течение 5 ч при 343 К.

ЛИТЕРАТУРА

1. Полумбрюк О. М. Успехи химии, 1978, т. 47, № 8, с. 1444.
2. Kurasu Y., Yoshida H., Okamara M. Tetrahedron Letters, 1967, № 37, p. 3595.
3. Miura Y., Kinoshita M., Imoto M. Makromolek. Chem., 1972, v. 157, № 1, p. 51.
4. Neugebauer F. A., Trischmann H. J. Polymer Sci. B, 1968, v. 6, № 3, p. 255.
5. Hirsch S. S. Пат. 3549307 (США). – Опубл. в РЖХим, 1971, 16C 1295П, с. 178.
6. Mao C. R., Kreilick R. W. Molek. Phys., 1976, v. 31, № 5, p. 1447.
7. Bower G. M., Freeman J. H., Traynor E. J., Frost L. W., Burgman H. A., Ruffing C. R. J. Polymer Sci. A-1, v. 6, № 4, p. 877, 1968.
8. Органикум. Практикум по органической химии. М.: Мир, 1979, т. 2, с. 352.
9. Kuhn R., Trischmann H. Monatsch. Chem., 1964, B. 95, № 2, S. 457.
10. Neugebauer F. A., Bernhardt R. Chem. Ber., 1974, B. 107, № 2, S. 529.
11. Коршак В. В., Виноградова С. В. Неравновесная поликонденсация. М.: Наука, 1972, с. 225.

Институт органической химии
АН УССР

Поступила в редакцию
29.VI.1983

УДК 541.64:539.3

ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПЛЕНОК ЖЕЛАТИНА – ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ

Лашек Н. А., Верхотина Л. Н., Хомутов Л. И.

Диаграмма состояния эвтектической системы желатина ПВС описывает процессы, протекающие выше эвтектической температуры [1], и не дает еще достаточных представлений о структурных изменениях, происходящих ниже ее. В настоящей работе мы попытались получить экспериментальную диаграмму состояния, описывающую как процессы плавления, так и жидкостного расслоения смесей полимеров. С этой целью изучалось изменение линейных размеров пленок, получаемых из растворов желатины, ПВС и их смесей в интервале температур 25–250°, что позволило определить температуры начала расстекловывания T_c , начала кристаллизации T_k и плавления кристаллической фазы T_{pl} .

Характеристика образцов, способ приготовления растворов ПВС, желатины и их смесей приведены в работе [1], методика изучения деформационных свойств пленок и описание прибора – в работе [2]. Скорость повышения температуры 2 град/мин; нагревание осуществляли без приложения внешних сил.

Для пленок ПВС с повышением температуры характерны (рис. 1, кривая 1) линейное расширение (участок *a*), затем линейное сокращение размеров, происходящее в результате расстекловывания (участок *b*), замедление этого процесса, а иногда и некоторое удлинение образца, связанное с началом кристаллизации при переходе ПВС в высокоэластическое состояние (участок *c*) и, наконец, значительная дальнейшая усадка при сплавлении кристаллических областей (участок *d*) [2, 3]. Изменение линейных размеров пленок желатины, полученное в данной работе (рис. 1,

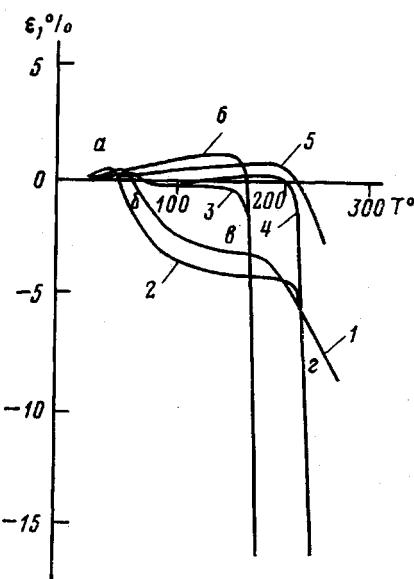


Рис. 1

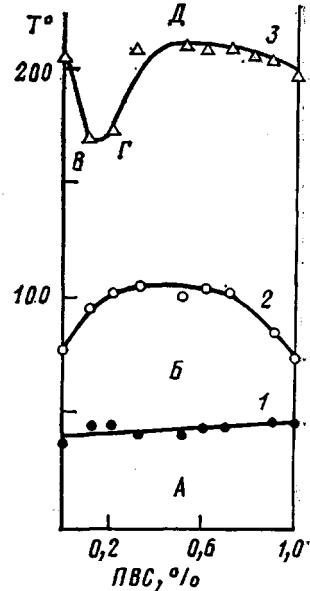


Рис. 2

Рис. 1. Температурная зависимость относительного удлинения исходных (1-3) и отожженных (4-6) пленок ПВС (1, 5), желатины (2, 4) и смеси желатина – ПВС = 9 : 1 (3, 6). Знак плюс отвечает удлинению, минус – усадке образцов

Рис. 2. Диаграмма состояния смеси желатина – ПВС: температура расстекловывания (1), начало кристаллизации (2), плавление кристаллической фазы (3)

кривая 2), при нагревании аналогично. Имеется участок *a* линейного расширения застеклованного полимера и участок *b*, характеризующийся прямолинейной зависимостью усадки от температуры. Наблюдающееся далее замедление процесса сокращения, так же как и для пленок ПВС, следует отнести к кристаллизации, возможность протекания которой показана в работе [4]. Кроме того, отожженные при 125° в течение 3 ч пленки желатины (рис. 1, кривая 4) ведут себя подобно отожженным при тех же условиях пленкам ПВС (рис. 1, кривая 5): деформационные кривые их лежат в области положительных значений деформации, что указывает на релаксационный характер явлений расстекловывания и кристаллизации [3]. Область кристаллизации желатины заканчивается началом плавления кристаллических образований и тройных спиралей, сопровождающимся сверхсокращением [5]. Таким образом, из термодеформационных кривых для желатины и ПВС можно определить температуры следующих структурных переходов: T_c , T_k и T_{pl} . Термодеформационные кривые пленок, содержащих желатину и ПВС в соотношениях 9 : 1, 8 : 2, 7 : 3, 5 : 5, 4 : 6, 3 : 7 и 1 : 9, позволили определить температуры характерных структурных переходов в этих пленках.

Как видно из рис. 2, T_c изменяется линейно с изменением состава пленки, что несколько отличается от теоретической и экспериментальной

зависимостей, полученных для других систем [6]. T_g возрастает как при добавлении желатины к ПВС, так и ПВС к желатине, т. е. каждый из полимерных компонентов сдерживает процесс возрастания подвижности элементов структуры и кристаллизацию другого компонента. Эта кривая имеет вид кривой равновесия двух жидких фаз с верхней критической температурой смешения. Именно в результате перехода системы в высокоэластическое состояние и разделения фаз создаются условия для преимущественной кристаллизации одного из компонентов в температурной области, лежащей между кривыми ликвидуса и ветвями кривой расслоения. Кривые ликвидуса рис. 2 построены по значениям T_{cr} кристаллических фаз желатины, ПВС и их смесей, определенным по началу резкого сокращения пленок рис. 1, участок г. Аналогичные кривые, полученные по данным ДТА, приведены в работе [1]. Существование на диаграмме состояния систем желатина — ПВС кривых ликвидуса, эвтектической области температур ($175-180^\circ$) и эвтектического состава при содержании ПВС в смеси 10–20% показано, таким образом, двумя независимыми методами.

Итак, на диаграмме состояния системы желатина — ПВС можно выделить следующие области: А — стеклообразное состояние, Б — расстекловывание, В и Г — преимущественная кристаллизация одного из компонентов и Д — расплав.

ЛИТЕРАТУРА

- Хомутов Л. И., Лашек Н. А., Микульский Г. Ф. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 4, с. 249.
- Гембицкий Л. С., Губенкова Е. Н., Верготина Л. Н., Сперанский В. В. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 2, с. 259.
- Хомутов Л. И., Дубина Л. Г., Верготина Л. Н. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 2, с. 116.
- Borchard W., Bremer W., Keese A. Colloid and Polymer Sci., 1980, v. 258, № 5, p. 516.
- Бурдынина Г. И., Фридман И. М., Козлов П. В., Каргин В. А. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 1, с. 118.
- Полимерные смеси / Под ред. Пола Д., Ньюмена С. М. М.: Мир, 1981, т. 1, с. 20, 238.

Научно-исследовательский институт
химии при Саратовском государственном
университете им. Н. Г. Чернышевского

Поступила в редакцию
5.VII.1983