

ЛИТЕРАТУРА

1. Овчинникова Ю. И., Дьячков А. И., Фомин В. А., Радбиль Т. И., Зубов В. П. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 1, с. 76.
2. Гладышев Г. П., Попов В. А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М.: Наука, 1974, с. 148.
3. Багдасарян Х. С. Теория радикальной полимеризации. 2-е изд. перераб. и доп. М.: Наука, 1966, с. 34.
4. Овчинникова Ю. И., Фомин В. А., Дьячков А. И., Эглис В. С. Журн. общ. химии, 1981, т. 51, № 10, с. 2355.
5. Рачинский Ф. Ю., Рачинская М. Ф. Техника лабораторных работ. Л.: Химия, 1982, с. 124.
6. Powder T., Woodbrey J. C., Clark J. H. Separat. Sci., 1971, v. 6, № 1, p. 109.
7. Будтов В. П., Подосенова Н. Г. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 7, с. 1643.

Поступила в редакцию
2.IX.1984

УДК 541.64:532.78

ВЛИЯНИЕ РАЗВЕТВЛЕННОСТИ НА КИНЕТИКУ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

**Бучнева Т. М., Болгов С. А., Кипин И. А.,
Бегишев В. П., Малкин А. Я.**

В настоящее время часто стремятся регулировать степень разветвленности макромолекул, что позволяет варьировать технологические свойства материала, повышать ударную прочность, окрашиваемость и другие характеристики изделий. В других случаях появление боковых ответвлений является неизбежным следствием особенностей технологического процесса. Присутствие боковых цепей в кристаллизующихся полимерах особенно существенно, так как они обычно препятствуют процессам регулярной укладки, снижая скорость кристаллизации и содержание кристаллической фазы [1]. Однако в ряде работ [2, 3] отмечалось, что наличие боковых ответвлений в макромолекуле ускоряет процесс кристаллизации.

Существующие представления о влиянии разветвленности макромолекул на кристаллизацию основаны главным образом на качественном анализе экспериментальных данных. Это объясняется тем, что кинетика кристаллизации в данном случае не подчиняется уравнению Аврами [1] и поэтому отсутствует сопоставимая система констант, по которым можно сравнивать различные полимеры между собой.

По-видимому, большое значение для выяснения действительной картины явления должны иметь результаты исследований полимеров с регулируемой степенью разветвленности, начиная с линейного.

Цель настоящей работы — исследование влияния степени разветвленности макромолекул на кинетику кристаллизации ПЭТФ, изготовленного по обычной технологической схеме из диметилтерефталата и этиленглико-

Некоторые характеристики исследованных образцов ПЭТФ

<i>c</i> , мол.%	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	<i>g</i>	α_0	$K \cdot 10^{-11},$ мин ⁻¹	$[\eta]$, дл/г
—	22	11	—	0,59	57	0,72
0,41	24	11	0,89	0,61	13	0,68
0,82	36	12	0,70	0,64	1,4	0,67
1,17	48	16	0,53	0,68	0,7	0,64

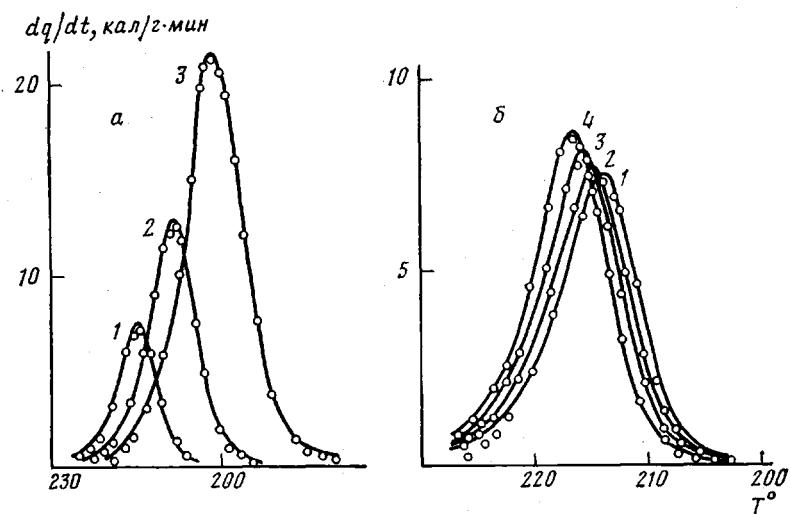


Рис. 1. Первичные экспериментальные данные и их сравнение с результатами расчетов обратной задачи для ПЭТФ: а – скорость охлаждения 8 (1), 16 (2), 32 град/мин (3); б – содержание модификатора 0 (1); 0,41 (2); 0,82 (3) и 1,17 мол.% (4); скорость охлаждения 8 град/мин. Кривые – расчет, точки – эксперимент

ля [4]. Различная степень разветвления макромолекул достигалась введением в реакционную массу на стадии переэтерификации небольших количеств моноглицидилового эфира полиэтиленгликоля (с до 1,2 мол.%), как это подробно описано в работе [12].

Для всех образцов определяли \bar{M}_w из седиментационных данных, полученных на ультрацентрифуге 3170Б (фирма МОМ, Венгрия) при температуре $25 \pm 0,1^\circ$, в растворе в гексафторизопропаноле. Степень ветвления g (или число центров ветвлений) оценивали по составу реакционной массы и по результатам вискозиметрических измерений. Характеристическую вязкость $[\eta]$ определяли для растворов ПЭТФ в смеси тетрахлорэтилен – фенол в соотношении 1:1. В таблице приведены некоторые характеристики исследуемых образцов.

Кинетику кристаллизации изучали методом неизотермической дифференциальной сканирующей микрокалориметрии на приборе ДСМ-2М, принцип работы которого основан на непосредственном измерении и регистрации мощности теплового потока при кристаллизации исследуемого объекта в процессе охлаждения в инертной атмосфере [5].

Образцы ПЭТФ сушили при 90° в вакууме в течение 6 ч, расплавляли, выдерживали при 260° в течение 10 мин и после установления равновесия охлаждали с постоянной скоростью W до 100° , когда практически завершалась кристаллизация. Использовали три скорости сканирования 8, 16 и 32 град/мин с погрешностью $\pm 2\%$. Нижний предел по скорости охлаждения выбирали, исходя из требований адекватной воспроизводимости экспериментальных результатов при повторных испытаниях на самой высокой чувствительности прибора.

Первичные данные (погрешность эксперимента $\pm 3\%$), представляющие собой зависимости скорости тепловыделений dq/dt от температуры $T(t)$, перестроены с учетом постоянной прибора и изображены точками на рис. 1, а для образцов с различной степенью разветвленности.

Принципиальным вопросом при обсуждении количественных результатов такого исследования является выбор кинетической модели процесса кристаллизации. В настоящей работе применен макрокинетический подход, предложенный и обоснованный ранее [6–8].

В основе такого подхода лежит уравнение вида

$$d\alpha/dt = K \exp \left[-\frac{E}{RT} - \frac{\psi T_{\text{пп}}^0}{T(T_{\text{пп}}^0 - T)} \right] (1 + C_0 \alpha) (\alpha_p - \alpha), \quad (1)$$

где α — степень кристалличности полимера, α_p — равновесная степень кристалличности, T — температура, C_0 — константа, характеризующая автокаталитический характер рассматриваемого процесса, $T_{пл}^0$ — равновесная температура плавления, R — газовая постоянная, E — энергия активации процесса переноса вещества через границу раздела расплав — кристалл, K и ψ — константы.

Предполагается, что скорость тепловыделения dq/dt пропорциональна скорости кристаллизации $d\alpha/dt$, т. е.

$$dq/dt = \Delta H d\alpha/dt, \quad (2)$$

где ΔH — энталпия процесса кристаллизации.

На основе экспериментальных данных была решена обратная задача неизотермической кинетики, что позволило выявить влияние степени разветвленности макромолекул ПЭТФ на кинетические параметры, характеризующие макрокинетику процесса кристаллизации и входящие в уравнения (1) и (2). При этом значение констант определяли таким образом, чтобы подстановка в уравнения (1) и (2) с последующим их решением приводила к функциям, соответствующим экспериментально найденным зависимостям. Решение обратной задачи искали методом минимизации некоторого функционала Φ , характеризующего норму отклонения решений уравнений (1) и (2) от соответствующих экспериментальных кривых и зависящего от варьируемых значений E, ψ, K, C_0 и ΔH . Метод решения обратных задач такого типа, выбор функционала и алгоритма поиска оптимальных констант обсуждены в работах [8, 9].

Для данной задачи исходное уравнение (1) было представлено в виде

$$d\alpha/dt = K_1 \exp \left[\frac{U_1 \theta}{1 + \beta_1 \theta} - \frac{\psi_1 \theta}{1 - \beta_2 \theta} \right] (1 + C_0 \alpha) (\alpha_p - \alpha)$$

с начальными условиями $\alpha|_{t=0}=0, \theta|_{t=0}=T_{пл}^0-T_*$, где

$$K_1 = K \exp \left[-\frac{U}{RT_*} - \frac{\Psi}{R(T_{пл}^0 - T_*)} \right]; \quad U = E + \Psi;$$

$$U_1 = U/RT_*^2; \quad \psi_1 = \Psi/R(T_{пл}^0 - T_*)^2; \quad \beta_1 = 1/T_*;$$

$$\beta_2 = 1/(T_{пл}^0 - T_*); \quad \theta = T - T_*; \quad \Psi = \psi R.$$

В качестве параметров, по которым проводили минимизацию Φ , как и в работах [8, 9], использовали не сами макрокинетические константы, а их комбинации в записанной выше форме, где T_* — характерное значение температуры, принятое равным температуре стекловидности: $T_* = T = 80^\circ$ ($T_{пл}^0 = 267^\circ$). Использование приведенных соотношений существенно улучшает возможность оценки зависимости функционала Φ от искомых величин.

Равновесную степень кристалличности α_p определяли, используя методы калориметрии и рентгеноструктурного анализа, при этом оказалось, что α_p зависит не только от температуры, но и от степени разветвленности. Полученные результаты были аппроксимированы следующей зависимостью:

$$\alpha_p = \alpha_0 \left(1 - 0,11 \sqrt{\frac{T-40}{T_{пл}^0 - T}} \right), \quad (3)$$

где α_0 — константа, зависящая от количества трехфункционального агента, вводимого в реакционную смесь (таблица).

На рис. 1, а, б приведены результаты решения обратной задачи. Они представляют собой расчетные функции dq/dt , построенные с оптимальными значениями искомых параметров (отклонение расчетных кривых от экспериментальных не превышает 10%). В результате расчетов получены

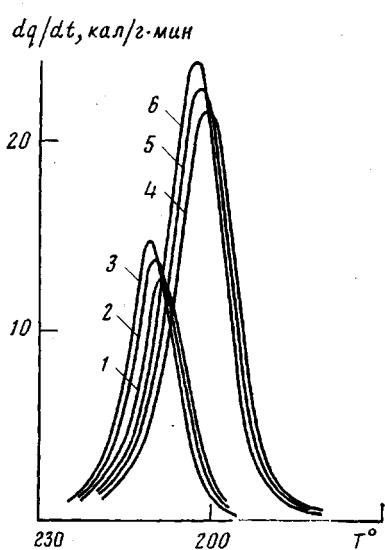


Рис. 2

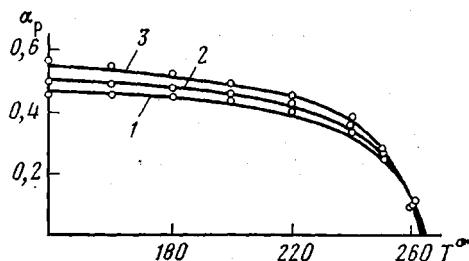


Рис. 3

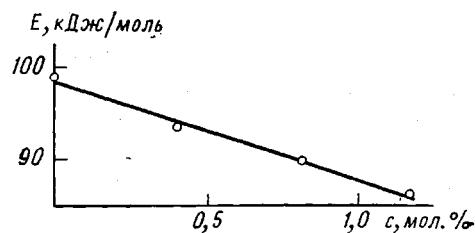


Рис. 4

Рис. 2. Результаты расчета прямой задачи для разветвленного ПЭТФ при скоростях охлаждения 16 (1–3) и 32 град/мин (4–6); содержание модификатора 0,41 (1, 4); 0,82 (2, 5) и 1,17 мол. % (3, 6)

Рис. 3. Температурная зависимость равновесной степени кристалличности ПЭТФ с содержанием модификатора 0 (1), 0,82 (2), 1,17 мол. % (3). Кривые – расчет, точки – эксперимент

Рис. 4. Зависимость энергии активации процесса переноса вещества через границу раздела расплав – кристалл от содержания модификатора

значения всех кинетических констант, которые полностью характеризуют макрокинетику процесса кристаллизации линейного и разветвленного ПЭТФ и позволяют решать различные варианты прямых задач. Результаты такого решения приведены на рис. 2, что позволило предсказать поведение исследуемого материала при других произвольных режимах охлаждения. Расчеты показали, что константы ψ , C_0 , ΔH практически не чувствительны к наличию трехфункционального агента в образце. При этом $\psi = 1,9 - 2,2$ кДж/моль, $C_0 = 60 - 64$, $\Delta H = 82 - 87$ кДж/г. В то же время K и E существенно зависят от разветвленности полимера (таблица).

В исследованном интервале концентраций трехфункционального компонента с увеличением числа ветвлений возрастает не только скорость кристаллизации (рис. 1, б; 2), но и степень кристалличности конечного продукта (рис. 3). На первый взгляд, такое положение дел противоречит общепринятым представлениям о влиянии разветвленности макромолекул на изучаемый процесс, поскольку, как уже отмечалось, любая нерегулярность строения макромолекул должна препятствовать их укладке. Однако существенной особенностью полимеров является релаксационный характер образования кристаллических структур, т. е. кристаллизация проходит тем быстрее, чем ниже вязкость среды [10]. Действительно (рис. 4), константа E , характеризующая процесс переноса вещества к растущему кристаллу (аналог энергии активации вязкого течения) уменьшается с увеличением разветвленности макромолекул. Значит, вязкость разветвленного полимера должна быть меньше вязкости линейного ПЭТФ. Это хорошо согласуется с экспериментальными данными, полученными прямыми вискозиметрическими измерениями (таблица). В общем случае вязкость

зависит от количества и длины ветвлений. Снижение вязкости разветвленных полимеров по сравнению с линейными той же ММ наблюдается тогда, когда количество и длина боковых ответвлений не превышает некоторого критического значения [11]. Для исследованных образцов ПЭТФ число ответвлений мало (до трех ответвлений на макромолекулу), а их длина достаточно велика, что позволяет боковым цепям быть кинетически независимыми от основной макромолекулы в процессе укладки при кристаллизации.

Это объясняет тот факт, что скорость кристаллизации разветвленного ПЭТФ возрастает, несмотря на то, что предэкспонента K , формально характеризующая количество первичных зародышей в единице объема, уменьшается. По-видимому, центры ветвлений выступают в роли структурных дефектов, препятствующих росту кристаллов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Манделькерн Л. Кристаллизация полимеров/Пер. с англ. под ред. Френкеля С. Я. М.: Химия, 1966, с. 336.
2. Kobayashi S., Yoshihara N., Nanbu K., oto Y. Pat. 4215032 (USA).— Printed in Off. gaz, 1980, v. 996, № 5, p. 1802.
3. Bier P. Angew. Makromolek Chemie, 1977, B, 65, S. 1.
4. Петухов Б. В. Полиэфирные волокна. М.: Химия, 1976, с. 146.
5. Котельников Г. В., Сидорович А. В. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 12, с. 2622.
6. Бегишев В. П., Кипин И. А., Малкин А. Я. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 9, с. 656.
7. Malkin A. Ya., Beghishev V. P., Kipin I. A., Bolgov S. A. Polymer Engng Sci., 1984, v. 24, № 6, p. 351.
8. Бегишев В. П., Кипин И. А., Андрианова З. С., Малкин А. Я. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 5, с. 343.
9. Андрианова З. С. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1980. 150 с.
10. Гуль В. Е., Кулезнев В. Н. Структура и механические свойства полимеров. 2-е изд. переработ. и доп. М.: Высш. шк., 1972, с. 320.
11. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977, с. 440.
12. Бучнева Т. М., Куличихин С. Г., Габриелян Г. А., Артемова М. Н., Афаньева Л. А., Малкин А. Я., Роговин З. А. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 4, с. 799.

Институт механики сплошных сред
УНЦ АН СССР

Поступила в редакцию
4.IX.1984

Научно-производственное объединение
«Пластмассы»

УДК 541.64.547.241

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИФОСФИНАТОВ ГАФНИЯ

Рошка И.

В последнее время с целью получения новых термостойких материалов широко исследуются различные координационные полимеры на основе диорганофосфиновых кислот и различных катионов переходных металлов [1–11]. Особенно интересны полимеры диорганофосфиновой кислоты с различными катионами, полученные Коршаком с сотр. [5, 6]: эти полимеры различаются при температурах выше 350°.

В настоящем сообщении описаны синтез и некоторые свойства координационных полимеров гафния и дифенилфосфиновой и 2,8-диметилфеноксифосфиновой кислот.

Диметилфосфиновую кислоту $(C_6H_5)_2PO_2H$ получали описанным ранее методом [11]. После перекристаллизации из этанола т. пл. 192–193° (по лит. данным, т. пл.