

4. Акутин М. С., Гольдберг В. М., Лаврушин Ф. Г. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 5, с. 1113.
5. Паверман Н. Г., Акутин М. С., Гольдберг В. М. Тр. МХТИ. М., 1975, вып. 36, с. 69.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
24.II.1984

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

УДК 541.64:542.65

КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИ-*n*-ФЕНИЛЕНТЕРЕФТАЛАМИДА В СЕРНОКИСЛОТНЫХ РАСТВОРАХ

Иванова Н. А., Новлева М. М., Бандурян С. И.,
Куличихина Т. А., Папков С. П.

Поли-*n*-фенилентерефталамид (ПФТА) — представитель жесткоцепочных полимеров. В системе ПФТА — H_2SO_4 могут быть реализованы в зависимости от температуры и концентрации изотропное, жидкокристаллическое и кристаллосольватное состояния. Жидкокристаллическое и кристаллосольватное состояния полимерных систем, в том числе ПФТА — H_2SO_4 , достаточно подробно изучены и результаты обобщены в работах [1, 2]. Морфологию структуры, возникающей в системе ПФТА — H_2SO_4 , также изучали в ряде работ [3—5]. Как во многих полимерных системах, в системе ПФТА — H_2SO_4 наблюдается образование сферолитов. В то же время эти сферолиты могут иметь некоторое своеобразие. Оно состоит в том, что сферолиты, формирующиеся в растворах ПФТА в H_2SO_4 , по фазовому состоянию принадлежат к кристаллосольватам, т. е. они возникают при совместной кристаллизации полимера с растворителем [4]. Кинетика такой кристаллизации до сих пор не изучена, хотя сведения о ней представляют интерес для теории и практики.

Настоящая работа посвящена результатам изучения кинетики кристаллизации кристаллосольватов ПФТА · nH_2SO_4 в зависимости от температуры и концентрации полимера.

Исследовали 12—20%-ные растворы ПФТА. Полимер имел $[\eta] = 0,55—0,60 \text{ м}^3/\text{кг}$ в 98,6%-ной серной кислоте. Растворы запаивали в герметичные кюветы в условиях, предотвращающих попадание влаги. Наблюдение за растворами и определение кинетических параметров проводили с помощью оптического микроскопа МИН-8.

Процесс роста сферолитов в массе раствора можно было наблюдать визуально. Диаметр сферолитов достигал нескольких миллиметров. При нагревании сферолиты плавились с образованием жидкокристаллического раствора и вновь образовывались при охлаждении. Используя эти явления, определяли температуру плавления и скорость линейного роста сферолитов кристаллосольватов. Для такого определения растворы ПФТА, запаянные в ампулы, помещали в термостат с прозрачными стенками и поднимали температуру со скоростью 2 град/мин. Температуру, при которой наблюдалась (визуально) полное исчезновение сферолитов и образование однородного раствора, принимали за $T_{\text{пл}}$. Температуры плавления сферолитов кристаллосольватов ПФТА, образующихся в 14, 16, 18 и 20%-ных растворах, достигали 42, 65, 75 и 83° соответственно. Видно, что температура плавления возрастала с увеличением концентрации полимера в растворе. Аналогичные результаты по концентрационной зависимости были получены в работе [6].

Для определения скорости линейного роста сферолитов кристаллосольватов растворы в ампулах сначала нагревали в течение 10 мин при температуре, превышающей на 20° температуру плавления. Такое прогревание позволяло максимально увеличить индукционный период кристаллизации (время до появления регистрируемых кристаллитов) и уменьшить число зародышей кристаллизации. Затем ампулы переносили в термостат, в котором была установлена необходимая темпера-

тура — температура кристаллизации $T_{\text{кр}}$. Диаметры растущих сферолитов замеряли через определенные промежутки времени с помощью оптического микроскопа и строили зависимость размера сферолитов от времени.

Скорость линейного роста сферолитов кристаллосольватов ПФТА при 25° в зависимости от концентрации представлена на рис. 1. Полученные данные свидетельствуют о том, что с повышением концентрации растворов скорость линейного роста сферолитов кристаллосольватов при одной и той же температуре кристаллизации существенно увеличивается.

Это увеличение скорости может быть вызвано большей степенью переохлаждения более концентрированных растворов, поскольку $T_{\text{пп}}$ возрастает с повышением концентрации полимера в растворе. Поэтому, для того

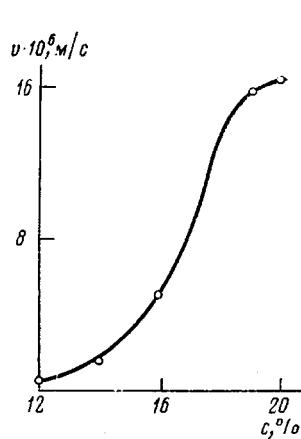


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость скорости линейного роста сферолитов кристаллосольватов ПФТА при 25° от концентрации полимера в растворе

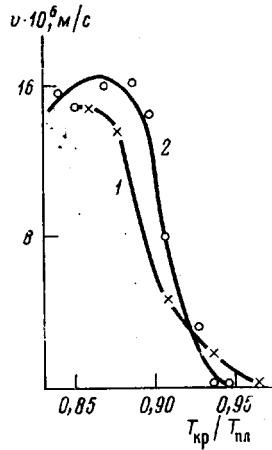


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость скорости линейного роста сферолитов кристаллосольватов ПФТА от относительной температуры $T_{\text{кр}}/T_{\text{пп}}$. Концентрация ПФТА в растворе 16 (1) и 19% (2)

чтобы составить более строгие представления о скоростях роста сферолитов в растворах различной концентрации, необходимо знать температурную зависимость скорости кристаллизации и сравнивать максимальные скорости роста.

С этой целью была изучена зависимость скорости линейного роста сферолитов кристаллосольватов ПФТА в 16 и 19%-ных растворах от температуры. К сожалению, определение оказалось возможным только при температурах, лежащих между температурой плавления и 20° . При температурах ниже 20° наблюдение за процессами кристаллизации осложняется, по-видимому, из-за кристаллизации самого растворителя.

Полученные данные представлены на рис. 2. Видно, что абсолютная температура, при которой скорость роста сферолитов максимальна ($T_{\text{кр}, \text{макс}}$), составляет $\sim 0,86 T_{\text{пп}}$. Это аналогично случаям кристаллизации из расплавов и растворов гибкоцепных полимеров [7].

Интересно отметить, что максимальные скорости роста сферолитов для 16 и 19%-ных растворов близки и составляют $(15-16) \cdot 10^{-6} \text{ м/с}$. Для растворов, имеющих концентрацию 12–14%, не удалось определить максимальную скорость кристаллизации, поскольку, как упоминалось ранее, при температуре ниже 20° происходит кристаллизация растворителя.

Следует обратить внимание на чрезвычайно высокую скорость линейного роста сферолитов кристаллосольватов ПФТА. Она сравнима с максимальными скоростями роста сферолитов из расплавов таких гибкоцепных полимеров, как алифатические полиамиды и полиметилсиликсан [8].

Из общих соображений можно полагать, что образование и рост зародышей, связанные с перемещениями макромолекул жесткоцепных полимеров, могут быть затруднены, что должно привести к понижению скоростей роста. Однако в данном случае кристаллизация с образованием сферолитов кристаллосольватов происходит из жидкокристаллического упорядоченного раствора, и именно это обстоятельство, по-видимому, способствует высоким скоростям роста сферолитов.

В целом совокупность приведенных данных показывает, что для жесткоцепного ПФТА, кристаллизующегося совместно с H_2SO_4 , зависимость скорости линейного роста сферолитов от T_{kp}/T_{pl} аналогична зависимости, известной для расплавов и растворов гибкоцепных полимеров. Максимальная скорость роста сферолитов ПФТА· nH_2SO_4 сравнима с максимальными скоростями роста сферолитов из расплавов гибкоцепных полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Папков С. П., Куличихин В. Г. Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: Химия, 1977.
2. Иовлева М. М., Папков С. П. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 2, с. 233.
3. Иовлева М. М., Бандурян С. И., Иванова Н. А., Папков С. П. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 1, с. 42.
4. Иовлева М. М., Бандурян С. И., Иванова Н. А., Платонов В. А., Милькова Л. П., Ханин З. С., Волохина А. В., Папков С. П. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 5, с. 351.
5. Бандурян С. И., Иовлева М. М., Иванова Н. А., Ханин З. С., Волохина А. В., Папков С. П. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 10, с. 2300.
6. Андреева Н. Н., Ханин З. С., Романко О. И., Волохина А. В., Иовлева М. М., Каляшник А. Т., Папков С. П., Кудрявцев Г. Н. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 2, с. 89.
7. Годовский Ю. К. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 10, с. 2129.
8. Манделькерн Л. Кристаллизация полимеров. М.: Химия, 1966.

Научно-производственное
объединение «Химволокно»

Поступила в редакцию
29.II.1984

УДК 541.64:539.2:547.1'128

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИДИАРИЛСИЛОКСАНОВ

*Коршак В. В., Жданов А. А., Тартачковская Л. М.,
Василенко Н. Г., Бабчиницер Т. М., Казарян Л. Г.,
Ициксон Л. Б., Филиппов А. А.*

Введение дифенилсилоxановых фрагментов в полидиметилсилоxановую цепь позволяет повысить термоокислительную и радиационную стабильность, изменить жесткость макромолекул и придать им ряд других свойств [1–3]. Линейные полиорганосилоxаны, содержащие дифенилсилоxановые звенья, получают реакцией сополимеризации диметил- и дифенилцикlosилоxанов, которая может быть проведена по типу статистической или блочной сополимеризации [4, 5]. Однако в литературе практически отсутствуют сведения о гомополимеризации дифенилцикlosилоxанов и свойствах дифенилсилоxановых гомополимеров. Возможно, это связано с трудностью выделения высококристаллических и не растворимых при низких температурах полимеров. Высказывали мнение и о термодинамической неустойчивости линейных полидифенилсилоxанов [6].

Учитывая влияние, которое оказывает введение в макромолекулу звеньев, отличающихся от звеньев преобладающего типа, на свойства полимера, можно предположить, что замена части дифенилсилоxановых звеньев на фенилтолилсилоxановые позволит получить полидиарилсилоxаны, сохраняющие кристалличность и обладающие растворимостью при