ЛИТЕРАТУРА

1. *Александров Ю. А., Макин Г. И., Соколова В. А., Мазанова Л. М., Лелеков В. Е., Семчиков Ю. Д., Мальков В. Д., Кудрявцев Л. Ф.* А. с. 883066 (СССР).– Опубл. в Б. И., 1981, № 43, с. 105.
2. *Александров Ю. А., Лелеков В. Е., Макин Г. И., Соколова В. А., Мазанова Л. М., Мальков В. Д.* В кн.: Тез. докл. II Всесоюз. конф. по химии МОС, Горький, 1982, с. 78.
3. *Багдасарьян Х. С.* Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966, с. 78.
4. *Харди Д., Нитран К., Федорова И., Ковач Г.* Высокомолек. соед., 1962, т. 4, № 12, с. 1872.
5. *Петров Л. В., Соляников В. М., Денисов Е. Т.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, с 739.
6. *Липатов Ю. С., Нестеров А. Е., Гриценко Т. М., Веселовский Р. А.* Киев: Наук. думка, 1971, с. 536.
7. *Шатенштейн А. И., Вырский Ю. П., Правикова Н. А., Алиханов П. Н., Жданова К. И., Изюмиников А. П.* Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весового распределения полимеров. М.: Химия, 1964, с. 177.
8. *Александров Ю. А., Цветков В. Г., Соловьева Е. И.* Журн. физ. химии, 1977, № 51, с. 2137.

Научно-исследовательский институт химии
при Горьковском государственном университете
им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
27.IX.1984

УДК 541.64:539(2+3)

ВЛИЯНИЕ РАСТЯГИВАЮЩИХ НАПРЯЖЕНИЙ НА ДИНАМИЧЕСКОЕ И СТРУКТУРНОЕ СОСТОЯНИЕ ОРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

Карпова С. Г., Попов А. А., Чвалун С. Н., Зубов Ю. А., Заиков Г. Е.

Особый интерес представляет поведение полимеров в ориентированном состоянии под нагрузкой. Важной практической задачей является выяснение особенностей, появляющихся у полимеров, подвергнутых внешнему химическому воздействию. Однако в литературе имеется лишь ограниченное число исследований, посвященных этой проблеме.

В работе [1] на примере ПЭВП была предпринята попытка выявить влияние озоно-кислородного воздействия на динамические и структурные параметры ориентированных образцов. Было обнаружено увеличение жесткости полимерной матрицы, средней плотности аморфных областей и модуля упругости с ростом степени окисления, а также разуплотнение аморфных областей при обратимой деформации. Интересно выяснить общность полученных в работе [1] зависимостей. Поэтому для аналогичных исследований были взяты пленки ПП, имеющие иную химическую природу молекулярной цепи. Кроме того, как с теоретической, так и с практической точек зрения представляется важным выяснить влияние исходных молекулярных параметров ПП на изучаемые зависимости.

В качестве объектов исследования использовали неингибированные полимеры: изотактический ПП-1 с $M_v \approx 1{,}3 \cdot 10^5$ и $M_w/M_n \approx 2$, изотактический ПП-2 с $M_w \approx 3{,}07 \cdot 10^5$, $M_w/M_n \approx 10$. Пленки ПП готовили из порошка прессованием при 180° и давлении 150 атм на подложке из целлофана с последующим быстрым охлаждением в воде при 0°. Ориентацию пленок проводили методом локального нагревания при 125° [2]. Степень растяжения образцов характеризовали кратностью вытяжки λ. Степень ориентации полимеров измеряли методом двойного лучепреломления с использованием поляризационного микроскопа МИН-8 и поворотного кальцитового компенсатора КПК-2. Время корреляции τ, характеризующее молекулярную подвижность цепей в аморфной фазе, рассчитывали по методике, описанной в работе [3]. Рентге-

нографические исследования под малыми углами с регистрацией интенсивности рассеяния в абсолютных и относительных единицах проводили на установке КРМ-1 по методике [4]. Степень кристалличности $\varkappa$ определяли калориметрически [5]. Физико-механические характеристики измеряли на универсальной машине «Инстрон 1122». Модуль упругости E рассчитывали из кривой зависимости ε от σ при $\varepsilon \approx 1-2\%$. Образцы с базой 10^{-2} м испытывали со скоростью $3{,}3 \cdot 10^{-6}$ м/с. Пленки ПП окисляли озоно-кислородной смесью при комнатной температуре; продолжительность окисления от 15 мин до 4 ч. Концентрацию озона измеряли УФ-спектральным методом. Она составляла $[O_3] \approx 7 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Степень окисления определяли по интенсивности поглощения карбонильных групп в области 1720 $см^{-1}$ с помощью ИК-спектрофотометра «Specord IR-75». Измерения в этой области проводили в неполяризованном свете. В качестве полосы сравнения использовали полосу спектра при 1370 $см^{-1}$, снятого в поляризованном свете [6].

При обратимой деформации неокисленных образцов ПП-1 и ПП-2 наблюдается ряд особенностей. Если обратимое нагружение ПП-1 с $\lambda=7$ сопровождается небольшим увеличением подвижности зонда, то в ПП-2

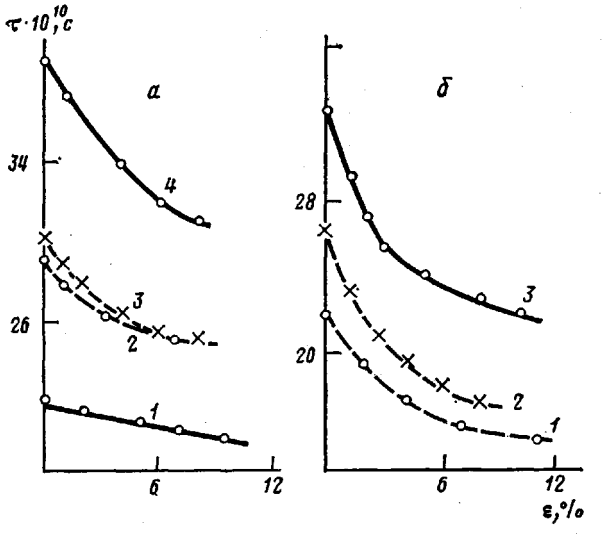

Рис. 1. Зависимости τ от ε для ПП-1 (*а*) и ПП-2 (*б*). *а*: *1* – исходный; *2*, *3* – окисленный в течение 1 ч при $\sigma=0$ (*2*) и 25 МПа (*3*); *4* – окисленный в течение 2 ч при $\sigma=0$. *б*: *1* – исходный; *2*, *3* – окисленный в течение 1 (*2*) и 3 ч (*3*)

с $\lambda=7$ эти изменения в 3–4 раза больше (рис. 1, кривая *1*). При деформации высокоориентированных пленок ПП-1 с $\lambda=13$ происходит уменьшение подвижности зонда, в то время как в ПП-2 с $\lambda=13$ – ее увеличение [7]. Деформация до 9–10% была обратимой, о чем свидетельствуют следующие экспериментальные данные. В режиме $\sigma=$const образец ступенчато деформировался до $\varepsilon \approx 10\%$. Через каждые 2% измерялась величина τ. Аналогичным образом полимер разгружали, при этом измеренные значения τ практически полностью совпали с данными при нагружении. Эти образцы деформировали также в режиме $\varepsilon=$const. Значения τ до и после растяжения до 10% были близки. Линейная зависимость ε от σ до 10% также подтверждает обратимость деформации.

Рост подвижности зонда, по данным рентгенографического анализа [1, 7–9], в основном обусловлен разуплотнением аморфных областей при обратимом растяжении ПЭ. Важно выяснить, обусловлено ли изменение τ разуплотнением аморфной фазы в ПП-1 и ПП-2 и несет ли радикал-зонд информацию о всей аморфной фазе или только о более рыхлых ее областях. Поэтому по методу относительных интенсивностей была рассчитана разность плотностей между кристаллической и внутрифибриллярной

аморфной фазой $\Delta\rho_1$, а по методу абсолютных интенсивностей — разность между всей аморфной и кристаллической фазой $\Delta\rho_2$. Из рис. 2 видно, что обратимая деформация сопровождается ростом как $\Delta\rho_1$, так и $\Delta\rho_2$ ($\Delta\rho_1$, $\Delta\rho_2$, τ нормированы на величину этих параметров в ненагруженном состоянии). Поскольку плотность кристаллитов меняется незначительно [4], то наблюдаемое увеличение $\Delta\rho_1$ и $\Delta\rho_2$ может быть обусловлено главным

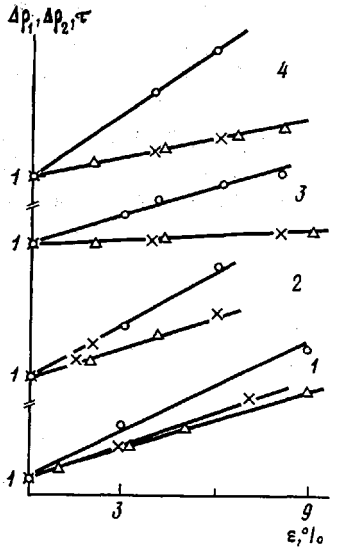

Рис. 2

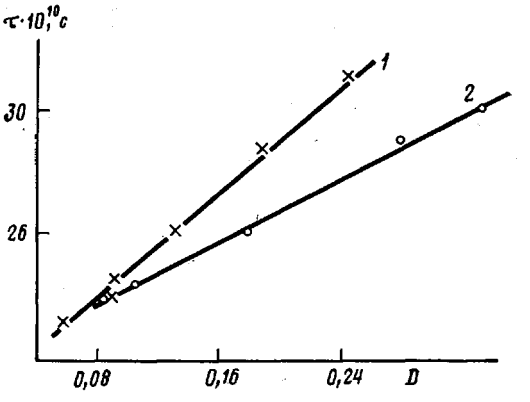

Рис. 3

Рис. 2. Изменение $\Delta\rho_1$ (I), $\Delta\rho_2$ (II) и τ (III) в зависимости от ε. *1* – ПП-2 (λ=5), *2* – ПП-2 (λ=10), *3* – ПП-1 (λ=7), *4* – ПП-1, окисленный в течение 1 ч (λ=7)

Рис. 3. Зависимость τ от степени окисления *D*. *1* – ПП-2 (λ=7), *2* – ПП-1 (λ=7)

образом уменьшением плотности аморфных областей, которые обладают гетерогенным строением. Области, состоящие из петель, концов, складок, имеют низкую плотность и увеличивают свободный объем при обратимой деформации, в то время как области с выпрямленными цепями при этом уплотняются [4, 10, 11]. Изменение величины τ при нагружении практически совпадают с изменениями средней плотности $\bar{\rho}_a$, следовательно радикал несет информацию о всех участках аморфной фазы. Наклон зависимостей как $\Delta\rho_1$ и $\Delta\rho_2$, так и τ от ε в ПП-2 с λ=7 почти в 2—3 раза больше, чем в ПП-1 с λ=7.

Интересно выяснить влияние озонного окисления на динамические и структурные параметры этих образцов. Оказалось, что на начальном этапе окисления (до 2 ч) наблюдается аналогичная ориентационной вытяжке тенденция к увеличению таких параметров — $\Delta\rho_1$, $\Delta\rho_2$, τ (рис. 3), E (рис. 4, *а*). Однако причина их роста при окислении иная. При озонном воздействии накапливаются кислородсодержащие группы, что и приводит к увеличению плотности аморфных областей. Рост времени корреляции τ обусловлен в основном увеличением жесткости полимерной матрицы в результате усиления межмолекулярного взаимодействия в процессе накопления полярных групп и увеличения плотности. Усиление межмолекулярного взаимодействия, вероятно, приводит и к увеличению модуля упругости на начальном этапе окисления, так как более плотная упаковка в областях с выпрямленными цепями, воспринимающих основную нагрузку, уменьшает вероятность разрыва молекул, а накопление полярных групп увеличивает прочность этих областей (рис. 4, *а*). Однако при больших временах окисления (t>2 ч) накапливается значительное число разрывов вы-

прямленных молекул и модуль E падает. Об этом свидетельствуют также данные по двулучепреломлению Δn, характеризующие ориентацию в образцах (рис. 4, *б*). Если до 2 ч окисления величина Δn заметно не изменяется, то при дальнейшем воздействии озоном ориентация уменьшается. Аналогичные закономерности были получены и для ПЭ [1]. Следует отметить, что как в ПП-2, так и в ПЭ-2 [1] с широким ММР изменения E более значительны, чем в ПП-1 и в ПЭ-1 [1].

Остановимся более подробно на влиянии озонного окисления на поведение ориентированных пленок при обратимом нагружении. Как уже отмечалось, обратимая деформация полимеров обусловливает увеличение подвижности зонда. Предварительное окисление образцов приводит

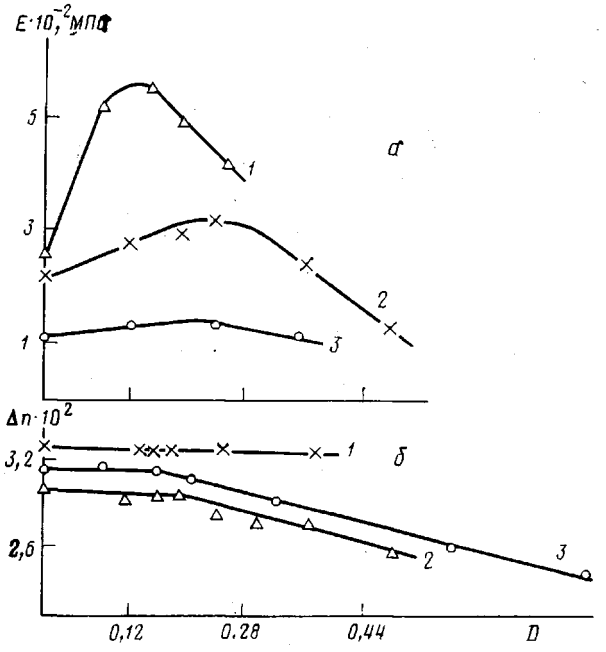

Рис. 4. Зависимость E (*а*) и Δn (*б*) от D. *1* – ПП-2 (λ=10), *2* – ПП-2 (λ=7), *3* – ПП-1 (λ=7)

к бóльшим изменениям τ как в ПП-1, так и в ПП-2 (рис. 1, кривые *2–4*). Показано также, что с ростом степени окисления наклон зависимости τ от ε увеличивается, причем более значительно в случае ПП-1, чем ПП-2. Из данных по изменению $\Delta\rho_1$ и $\Delta\rho_2$ для ПП-1 с λ=7, окисленного в течение 1 ч и неокисленного (рис. 2), следует, что аморфные области в окисленных образцах разуплотняются при обратимом растяжении в бóльшей степени. Следовательно, увеличение подвижности при деформации окисленных, как и неокисленных образцов, обусловлено разуплотнением аморфных областей, причем с увеличением степени окисления эти изменения растут. Дополнительно были проведены эксперименты по одновременному окислению двух образцов в свободном (σ=0) и нагруженном состояниях (σ=15 МПа). Оказалось, что пленка в нагруженном состоянии окислилась больше, чем пленка в свободном состоянии. В первом случае наблюдаются бóльшие изменения τ от ε, чем во втором (рис. 1, кривые *2*, *3*).

Таким образом, как в ПП, так и в ПЭ [1] с ростом степени окисления увеличивается начальный наклон зависимости τ от ε, что обусловлено в основном разуплотнением аморфных областей. Окисление в течение $\leqslant$2 ч также приводит к значительному увеличению модуля упругости в ПП-2, что, вероятно, связано с ростом межмолекулярного взаимодействия в результате накопления полярных кислородсодержащих групп.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Карпова С. Г., Попов А. А., Чвалун С. Н., Зубов Ю. А., Заиков Г. Е.* Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 10, с.
2. *Томашевский Э. Е., Слуцкер А. И.* Завод. лаб., 1963, т. 29, № 1, с. 994.
3. *Бучаченко А. Л., Вассерман А. М.* Стабильные радикалы. М.: Химия, 1973, с. 408.
4. *Чвалун С. Н.* Дис. на соискание уч. ст. канд. физ-мат. наук. Долгопрудный: Физико-техн. ин-т, 1981.
5. *Вундерлих Б.* Физика макромолекул. М.: Мир, 1984, с. 68.
6. *Сергеев Г. Б., Казанская Н. Ф., Ужинов Б. М., Паписова В. И., Гурман В. С., Мелузова Г. Б., Зенин С. В., Романов В. В.* В кн.: Экспериментальные методы химической кинетики/Под ред. Эмануэля Н. М. М.: Высш. школа, 1971.
7. *Карпова С. Г., Попов А. А., Привалова Л. Г., Заиков Г. Е.* Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 11, с. 2446.
8. *Карпова С. Г., Попов А. А., Чвалун С. Н., Годовский Ю. К., Зубов Ю. А., Заиков Г. Е.* Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 11, с. 2435.
9. *Карпова С. Г., Чвалун С. Н., Попов А. А., Заиков Г. Е.* Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 2, с. 327.

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

Поступила в редакцию
2.X.1984

УДК 541.64:547(553+585)

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИБЕНЗОКСАЗОЛОВ НА ОСНОВЕ 3,3′-ДИОКСИ-4,4′-ДИАМИНОДИФЕНИЛМЕТАНА И ДИХЛОРАНГИДРИДОВ ИЗО- И ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТ МЕТОДОМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ЦИКЛИЗАЦИИ ПОЛИ-*о*-ОКСИАМИДОВ В РЕАКЦИОННЫХ РАСТВОРАХ

Казакова Г. В., Черников А. Я., Селиверстова Е. А., Исаева В. А., Котов Ю. И., Хачапуридзе Н. А., Яковлев М. Н., Русанов А. Л., Коршак В. В.

Ранее [1] был разработан способ получения полибензоксазолов (**ПБО**) методом каталитической полициклодегидратации поли-*о*-оксиамидов (**ПОА**). Согласно этому способу, ПОА, выделенные из реакционных растворов, тщательно отмытые и высушенные, перерастворяли в N-метилпирролидоне (**МП**) и нагревали при 170—200° в присутствии кислотных катализаторов, в качестве одного из которых был использован HCl.

В рамках настоящего исследования предпринята попытка разработки более технологичного метода синтеза ПБО непосредственно в реакционных растворах ПОА с применением в качестве катализатора HCl, являющегося побочным продуктом при синтезе ПОА. Подобный подход, представляющийся весьма перспективным применительно к получению различных типов полигетероариленов, фрагментарно рассмотрен в литературе в связи с синтезом полифенилбензимидазолов [2, 3], причем полимеры, полученные этим методом, обладали сравнительно низкими вязкостными характеристиками.

Нагревание 25%-ных реакционных растворов ПОА, полученных в результате поликонденсации при 20° эквимольных количеств 3,3′-диокси-4,4′-диаминодифенилметана (**ДОДА**) и дихлорангидрида изофталевой