

вает определяющего влияния на процесс координации ионов Cu(II) — сильных комплексообразователей.

Таким образом, при кватернизации части пиридиновых групп ПВП, начиная с $\beta=40\%$, молекулы ПВП сохраняют способность к образованию координационно-ненасыщенных комплексов CuL_3 и CuL_2 (в зависимости от степени алкилирования ПВП). Постоянство состава комплексов при изменении соотношения концентраций полимера и иона металла, отмеченное ранее для случая тетрапиридинатных комплексов, по-видимому, является общей закономерностью и отличительным признаком процесса комплексообразования с участием поливинилпиридинов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кокорин А. И., Венгерова Н. А., Кирш Ю. Э., Замараев К. И. Докл. АН СССР, 1972, т. 202, № 3, с. 597.
2. Kirsch Yu. E., Kovner V. Y., Kokorin A. I., Zamaraev K. I., Chernyak V. Y., Kabanov V. A. Европ. Polymer J., 1974, v. 10, № 5, p. 671.
3. Скуратов Ю. И., Кокорин А. И., Травин С. О., Кирш Ю. Э., Цурмаль А. П. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 9, с. 1874.
4. Kaneko M., Tsuchida E. J. Polymer Sci. Macromolec. Rev., 1981, v. 16, № 3, p. 397.
5. Skurlatov Yu. I., Kovner V. Y., Travin C. O., Kirsh Yu. E., Purmal A. P., Kabanov V. A. Европ. Polymer J., 1979, v. 15, № 5, p. 811.
6. Салладзе К. М., Копылова-Балова В. Д. Комплексообразующие иониты. М.: Химия, 1981.
7. Кокорин А. И., Копылова В. Д., Кареман В. Б., Суворова Л. Н., Залкинд Г. И., Котов А. В., Салладзе К. М. Журн. физ. химии, 1974, т. 48, № 6, с. 1500.
8. Плужнов С. К., Кирш Ю. Э., Кабанов В. А., Каргин В. А. Докл. АН СССР, 1969, т. 185, № 4, с. 843.
9. Штейншнейдер Н. Я., Жидомиров Г. М., Замараев К. И. Журн. структур. химии, 1972, т. 13, № 5, с. 795.
10. Полинский А. С., Пшежецкий В. С., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 1, с. 72.

Институт химической физики АН СССР
Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
28.V.1985

УДК 541.64 : 532.72

НЕИЗОТЕРМИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПЕНТАПЛАСТА ИЗ РАСТВОРОВ

Шангин Ю. А., Яковлев А. Д.

В литературе [1—4] достаточно широко описаны вопросы кристаллизации из растворов полиолефинов и ПА. Кристаллизации из растворов пентапласта (ПТП) посвящено небольшое количество работ [5, 6], причем исследовали в основном кристаллизацию из низкоконцентрированных растворов — до 0,5 вес. %.

Цель настоящей работы — изучение кинетики кристаллизации ПТП из растворов и морфологии образующихся при этом полимерных частиц.

Использовали промышленный нестабилизированный ПТП марки А с $M=1,9 \cdot 10^5$, приведенной вязкостью 1,2, индексом расплава 4,9 г/10 мин; температура стеклования 5°. Фазовые переходы в растворах с концентрацией ПТП <10 вес. % контролировали по изменению оптической плотности образцов, а для более концентрированных растворов методом ДТА на дериватографе фирмы МОМ системы «Ф. Паулик, Р. Паулик и Л. Эрдеи» в запаянных кварцевых ампулах. Скорость нагревания и охлаждения была постоянной 0,5 град/мин. При определении теплот плавления расхождения между параллельными опытами не превышали 2%. Рентгенографические

исследования проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-0,5 с излучением $\text{Cu } K_{\alpha}$ и никелевым фильтром. Расчет степени кристалличности и соотношения α - и β -форм кристаллов в ПТП проводили по методике и номограмме, описанным в работе [7]. Размер частиц порошков определяли методом седиментационной турбидиметрии в среде этанола.

При охлаждении растворов ПТП в органических растворителях происходит фазовое разделение, и полимер выделяется в виде мелких частиц. На рис. 1 показано изменение оптической плотности растворов ПТП при их нагревании и охлаждении. Видно, что интервал фазовых переходов лежит в пределах изменения температуры $15-20^{\circ}$; он не зависит от концентрации полимера в растворе. В то же время с ростом концентрации ПТП в растворе увеличивается валовая скорость процесса кристаллизации (рис. 1) и повышается температура фазовых переходов (рис. 2).

Из использованных трех растворителей наилучшей растворяющей способностью обладает хлорбензол, а наихудшей — амилацетат. Полученные результаты согласуются с параметрами растворимости δ : для ПТП $\delta = 19,6$; хлорбензола 19,5; *o*-ксилола 18,26; амилацетата 17,0 ($\text{kДж}/\text{м}^3$)^{0,5} [8, 9].

Определение степени кристалличности χ и теплоты плавления ΔH полимера проводили на сухих порошках, полученных кристаллизацией ПТП из раствора и высущенных при 20° под вакуумом до постоянного веса. Опыты показали (рис. 3), что для образцов ПТП, полученных кристаллизацией из 5%-ных растворов в амилацетате, *o*-ксилоле и хлорбензоле, χ равна соответственно 42, 55 и 63%, а для исходного ПТП 23%.

Таким образом, чем выше активность растворителя по отношению к ПТП, тем более упорядочена структура закристаллизованного из него полимера. Повышение концентрации ПТП в растворе до 20–30 вес.% практически не влияет на χ (рис. 4), однако при дальнейшем увеличении содержания ПТП она снижается.

Изучали влияние природы растворителя на соотношение α - и β -формы кристаллов ПТП. У исходного ПТП оно равно 1/2, а для образцов, полученных кристаллизацией из растворителей, во всех случаях оказалось близким к 2/3.

ПТП	Исходный	Из амилацетата	Из <i>o</i> -ксилола	Из хлорбензола
α -Форма, %	8	17	23	24
β -Форма, %	15	25	32	39

Обработка дифракционных кривых рассеяния ПТП показала, что из растворов с малой концентрацией ПТП выделяется с более высоким относительным содержанием α -формы, чем из высококонцентрированных растворов. Эти различия хорошо заметны на свежеприготовленных образцах, а после выдержки в течение 7–10 сут соотношение α - и β -фаз во всех образцах полимеров становится примерно одинаковым. Характерно, что хотя соотношение α - и β -фаз при хранении образцов изменяется, общая степень кристалличности полимера остается постоянной.

Образцы для определения размера частиц получали кристаллизацией ПТП из 0,2%-ных растворов. Из рис. 5 видно, что из хорошего растворителя ПТП выделяется в виде частиц большего размера, чем из плохого; в последнем случае меньше и полидисперсность частиц.

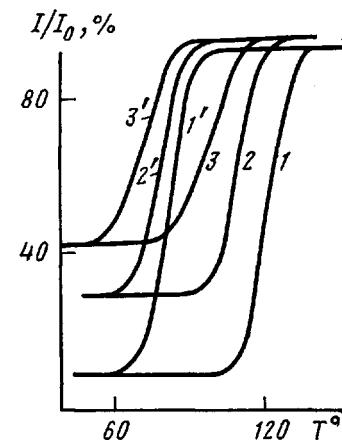


Рис. 1. Изменение светопропускания растворов ПТП в хлорбензоле при нагревании (1–3) и охлаждении (1'–3'). $[\text{ПТП}] = 10$ (1, 1'), 5 (2, 2') и 1 вес.-% (3, 3')

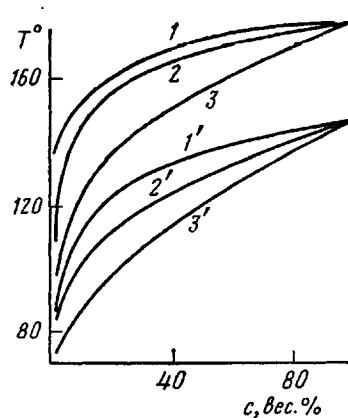


Рис. 2

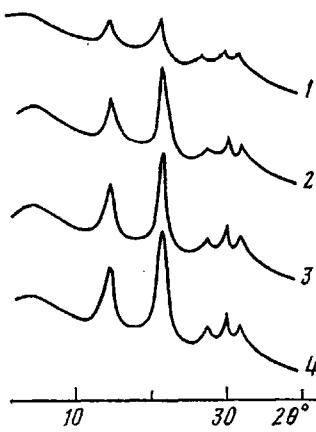


Рис. 3

Рис. 2. Температуры растворения (плавления) (1–3) и кристаллизации (1'–3') ПТП, полученного из растворов в амилацетате (1, 1'), *o*-ксилоле (2, 2') и хлорбензоле (3, 3') в зависимости от концентрации с исходного раствора

Рис. 3. Дифракционные кривые рассеяния исходного ПТП (1) и ПТП, закристаллизованного из 5%-ных растворов в амилацетате (2), *o*-ксилоле (3) и хлорбензоле (4)

Таким образом, определяющее влияние на процесс неизотермической кристаллизации ПТП из растворов оказывают природа растворителя (его степень термодинамического сродства к полимеру) и концентрация ПТП в растворе.

Большая подвижность макромолекул полимера в хорошем растворителе благоприятствует образованию более упорядоченной его структуры.

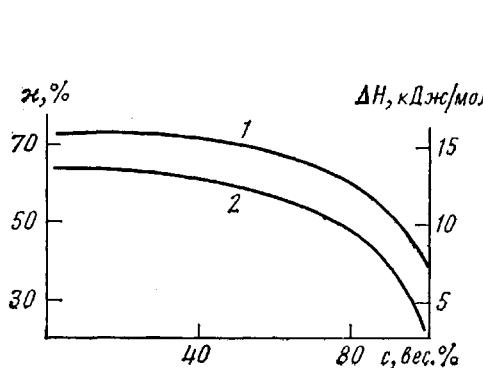


Рис. 4

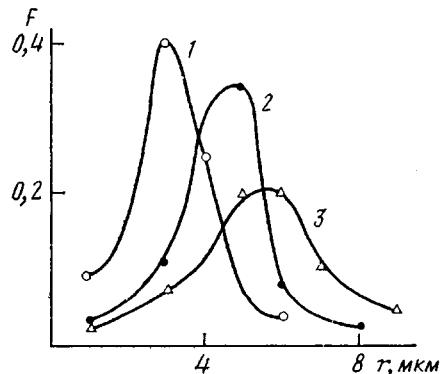


Рис. 5

Рис. 4. Теплота плавления (1) и степень кристалличности (2) ПТП, закристаллизованного из растворов в хлорбензоле с разной концентрацией

Рис. 5. Дифференциальные кривые распределения по размерам (радиусу r) частиц ПТП, закристаллизованного из растворов в амилацетате (1), *o*-ксилоле (2) и хлорбензоле (3). Концентрация растворов 0,2%

Вследствие этого степень кристалличности и размер частиц ПТП закристаллизованного из раствора уменьшается в ряду хлорбензол > *o*-ксилол > амилацетат.

По мере повышения концентрации полимера возрастает роль ориентационных эффектов, определяющая расположение и конформацию соседних макромолекул в растворе. Вследствие этого снижается подвижность

сегментов макромолекул, что препятствует их внутримолекулярной укладке и затрудняет процесс кристаллизации. Доминирующую роль при этом приобретает стерический фактор, в результате степень кристалличности ПТП, закристаллизованного из высококонцентрированных растворов (>30%), снижается.

Изменение соотношения α - и β -формы кристаллов в ПТП при выдержке образцов при комнатной температуре свидетельствует о том, что первоначально закристаллизованный из раствора полимер находится в нестабильном (метастабильном) состоянии, при котором отдельные сегменты его макромолекул сохраняют подвижность даже при комнатной температуре. Вследствие этого происходит частичный переход кристаллитов полимера из α -формы в более стабильную β -форму.

ЛИТЕРАТУРА

1. Манделькерн Л. Кристаллизация полимеров/Пер. с англ. под ред. Френкеля С. Я. М.-Л.: Химия, 1966. 332 с.
2. Bank M. J., Krimm S. Polymer Letters, 1970, v. 8, № 3, p. 143.
3. Хопфф Г., Мюллер А., Вагнер Ф. Полиамиды. М.: Госхимиздат, 1958. 183 с.
4. Яковлев А. Д., Шангин Ю. А., Бородин Н. И. Лакокрасочные материалы и их применение, 1980, № 4, с. 7.
5. Heber J. Kolloid Z. 1963, B. 189, № 2, S. 110.
6. Мулин Ю. А., Яццев И. К. Пентапласт. Л.: Химия, 1975. 120 с.
7. Мартынов М. А., Вылегжанина К. А. Рентгенография полимеров. Л.: Химия, 1972. 94 с.
8. Козлов И. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1976. 19 с.
9. Дринберг С. А., Ицко Э. Ф. Растворители для лакокрасочных материалов. Л.: Химия, 1980. 159 с.

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
1.VI.1985

УДК 541.64 : 539.199

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ВКЛАДОВ ДИСКРЕТНЫХ ПРОЦЕССОВ РЕЛАКСАЦИИ В ЭЛАСТОМЕРАХ

Акопян Л. А., Бартенев Г. М., Зобина М. В.,
Аврущенко Б. Х.

Сложность структуры наполненных эластомеров приводит к различным формам молекулярной подвижности и соответствующим релаксационным переходам. Методы релаксационной спектрометрии [1] позволяют для каждого релаксационного перехода найти время релаксации τ_i и константы релаксационного процесса — энергию активации U_i , коэффициент B_i , зависящий от типа кинетических единиц, вклад $C_i = E_i/E_0$ отдельного процесса в общий процесс релаксации. Эти константы описывают сум-

марный процесс релаксации $E(t) = \sigma/\varepsilon = E_0 \sum_{i=1}^n C_i e^{-t/\tau_i}$, где $\tau_i = B_i \exp(U_i/kT)$ — уравнение Больцмана — Аррениуса, $E(t)$ — релаксирующий модуль.

Многочисленные работы по релаксационной спектрометрии показывают, что все наблюдаемые дискретные релаксационные переходы, за исключением α -перехода (стеклование), характеризуются независимостью констант B_i и U_i от температуры и деформации (в пределах точности изме-