

**РЕЛАКСАЦИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ
В ВЯЗКОТЕКУЧИХ ПОЛИМЕТИЛСИЛОКСАНАХ
ДО ДАВЛЕНИЙ 11 кбар**

Ю. А. Атапов

Изучение электрических свойств вязкотекучих полимеров при высоких давлениях позволяет получить количественные характеристики теплового движения макромолекул, обладающих высокой гибкостью внутримолекулярных связей. Методы измерения комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$ аморфных, кристаллических и высокоэластических полимеров при повышенных давлениях дают обширную информацию о механизмах релаксационных процессов, протекающих в таких полимерах [1—10]. Аналогичная методика была использована нами для изучения вязкотекучих полимеров в более широком интервале давлений. В качестве объектов исследования были выбраны два образца полиметилсилоксанов (ПМС). Образец ПМС-100 имел следующие характеристики: плотность $\rho_{20^\circ} = 0,967$, $\rho_{60^\circ} = 0,933 \text{ г/см}^3$; вязкость $\eta_{20^\circ} = 0,955$, $\eta_{60^\circ} = 0,455 \text{ пуз}$; показатель преломления $n_{20^\circ} = 1,404$; число звеньев в цепи — 65. Образец ПМС-760 000 имел $\rho_{20^\circ} = 0,985$; $\rho_{60^\circ} = 0,950 \text{ г/см}^3$; $\eta_{20^\circ} = 7508$, $\eta_{60^\circ} = 3560 \text{ пуз}$; число звеньев в цепи ~ 1000 .

Экспериментальная установка для создания и измерения давления и диэлектрическая ячейка для измерения ϵ^* в зависимости от частоты внешнего поля ω и давления p были описаны ранее [11]. Там же приведена методика измерений и обработки результатов. Измерения электрического импеданса ячейки проводили в частотном интервале от 800 Гц до 45 Мгц с помощью мостов переменного тока Тесла ВМ-400, Уэйн Кер В-602 и Тесла ВМ-431.

Таблица 1
Зависимость времени диэлектрической релаксации от давления
и температуры

p , бар	lg τ , сек.					
	ПМС-100			ПМС-760 000		
	Temperatura, °C					
	19	39	55	23	37	54
5000	--8,68	--9,56	--10,12	--8,32	--9,32	--10,16
6000	--8,00	--8,92	--9,60	--7,40	--8,50	--9,56
7000	--7,24	--8,24	--9,04	--6,44	--7,56	--8,74
8000	--6,36	--7,52	--8,50	--5,40	--6,52	--7,98
9000	--5,40	--6,76	--7,96	--4,24	--5,56	--7,28
10000	--4,12	--6,00	--7,36	--2,80	--4,42	--6,72
11000	--2,76	--5,12	--6,82	--0,90	--3,32	--5,98

Наблюдаемая в ПМС дисперсия диэлектрической проницаемости обусловлена присутствием незначительных количеств примесных полярных групп, химически связанных с атомами основной цепи макромолекулы. Значения времен диэлектрической релаксации τ , найденные из зависимостей $\epsilon^*(p)$, сведены в табл. 1.

При возрастании давления от 0 до 11 кбар в температурном интервале 19—55° значения τ возрастают на 6—7 порядков. По формулам теории абсолютных скоростей реакций [12] были рассчитаны активационные

объемы $\Delta V_{\epsilon} \neq$ и энталпии активации $\Delta H_{\epsilon} \neq$ диэлектрической релаксации

$$\Delta V_{\epsilon} \neq = RT(\partial \ln \tau / \partial p)_T$$

$$\Delta H_{\epsilon} \neq = R[\partial \ln \tau / \partial(1/T) - T]_p$$

Результаты расчета приведены в табл. 2.

Следует отметить, что в исследованном интервале p и T $\Delta H_{\epsilon} \neq$ не зависит от T в пределах экспериментальных погрешностей.

Для анализа характера молекулярного движения, ответственного за наблюдаемую дисперсию, следует сравнить $\Delta V_{\epsilon} \neq$ с мольным объемом V_m'

Таблица 2

Зависимость объема и энталпии активации диэлектрической релаксации от давления

p, бар	$\Delta V_{\epsilon} \neq$, см ³ /моль						$\Delta H_{\epsilon} \neq$, ккал/моль			
	ПМС-100			ПМС-760 000			ПМС-100	ПМС-760 000		
	Температура, °С									
	19	39	55	23	37	54				
0	36	35	29	51	50	45	—	—		
5000	—	—	—	—	—	—	17,3	22,4		
6000	—	—	—	—	—	—	18,8	28,8		
7000	—	—	—	—	—	—	22,0	30,5		
8000	—	—	—	—	—	—	25,8	33,7		
9000	—	—	—	—	—	—	30,7	40,4		
10000	—	—	—	—	—	—	39,2	51,6		
11000	78	52	35	118	69	53	48,9	66,9		

мономерного звена полимерной цепи — $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}$ —. Соотношение $\Delta V_{\epsilon} \neq / V_m'$ не превышает единицы, т. е. релаксация носит локальный характер и затрагивает лишь малые атомные группы. $\Delta H_{\epsilon} \neq$ имеет сравнительно невысокие значения (особенно при низких давлениях), что также характерно для локального процесса типа β -релаксации. Некоторое возрастание $\Delta V_{\epsilon} \neq$ и $\Delta H_{\epsilon} \neq$ с давлением, очевидно, не означает изменения характера молекулярного движения. Возникновение признаков кооперативности процесса в данном случае является, вероятнее всего, естественным результатом повышения плотности полимера.

Согласно [6], можно было ожидать, что при высоких давлениях, когда полимер становится каучукоподобным, наряду с β -релаксацией возникает α -релаксация. Однако разделения дисперсионной области на две нами не было обнаружено. Возможно, что в случае полярного полимера возникновение α -релаксации с повышением давления удастся зафиксировать. Сравнение показывает, что диэлектрическая релаксация в ПМС-100 и ПМС-760 000 характеризуется почти равными параметрами (τ , $\Delta V_{\epsilon} \neq$, $\Delta H_{\epsilon} \neq$), несмотря на то, что молекулярный вес, длина цепи и вязкость двух образцов резко различаются. Это обстоятельство служит дополнительным подтверждением того, что диэлектрическая релаксация в полиметилсилоксанаах имеет дипольно-групповой характер и обусловливается движением атомных групп, не превосходящих по величине одного мономерного звена.

Выводы

1. Обнаруженная в вязкотекучих полиметилсилоксанаах диэлектрическая релаксация обусловлена дипольно-групповыми потерями (β -релаксация).

2. В исследованном интервале давлений и температур не обнаружено расщепления дисперсионной области на две, соответствующие α - и β -релаксации.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
физико-технических
и радиотехнических измерений

Поступила в редакцию
17 VIII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Игонин, Ю. В. Овчинников, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 128, 127, 1959.
2. J. Koppelman, J. Gielesse n, Kolloid-Z., 175, 97, 1961.
3. J. M. O'Reilly, J. Polymer Sci., 57, 429, 1962.
4. P. Heydemann, Kolloid-Z., 195, 122, 1964.
5. G. Williams, Trans. Faraday Soc., 60, 1556, 1964.
6. G. Williams, Trans. Faraday Soc., 62, 2091, 1966.
7. S. Saito, H. Sasabe, T. Nakajima, K. Yada, J. Polymer Sci., 6, A-2, 1297, 1968.
8. H. Sasabe, S. Saito, J. Polymer Sci., 6, A-2, 1401, 1968.
9. Л. А. Игонин, Высокомолек. соед., А10, 2713, 1968.
10. Е. Б. Файнштейн, Л. А. Игонин, Высокомолек. соед., А11, 1150, 1969.
11. Ю. А. Атанов, М. И. Шахпаратов, Ж. физ. химии, 43, 1711, 1969.
12. С. Глесстон, К. Лейдлер, Г. Эйриング, Теория абсолютных скоростей реакции, Изд-во иностр. лит., 1948.

УДК 548.458.8 : 539

ИССЛЕДОВАНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ХЛОПКОВОГО ВОЛОКНА С ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛОМ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНО АКТИВИРОВАННЫХ ВОЛОКОН

*К. Х. Разиков, Э. Д. Тягай, Ю. Т. Ташпулатов,
Т. Сайдалиев, Х. У. Усманов*

Проведенные ранее исследования [1, 2] показали, что процессы набухания хлопкового волокна в водных растворах щелочи, глицерина, а также инклюзия высшими спиртами приводят к различным по характеру эффектам разрыхления его надмолекулярной структуры, т. е. к различным степеням его активации.

Очевидно, предварительные обработки должны оказать специфическое воздействие на протекание последующего процесса модификации (прививки акрилонитрила (АН)), а также на структуру полученных сополимеров.

Цель данной работы — изучение надмолекулярной структуры привитых поликарбонитрилом (ПАН) волокон хлопка, полученных на основе предварительно обработанных волокон, а также зависимости такой структуры от характера предварительной обработки.

В качестве объектов исследования были взяты привитые ПАН волокна хлопка, полученные на основе исходного (необработанного) волокна (образец 1), а также на основе волокон, предварительно обработанных 18%-ным раствором едкого натра (образец 2); инклюдированных изоамиловым (образец 3) или гентиловым (образец 4) спиртом; смесью глицерин — вода (1 : 1) (образец 5); то же с последующей инклюзией (образец 6).

Условия проведения этих обработок описаны ранее [1].

Радиационно-химическую привитую сополимеризацию хлопкового волокна с АН проводили в газовой фазе γ -лучами Co^{60} при дозе $1 \cdot 10^6$ р и мощности облучения 70 р/сек [3].

Исследованные образцы изучали методами световой и электронной микроскопии, рентгенографии и ИК-спектроскопии.

Рис. 1. Электронные микрофотографии реплик с поверхности (а—г), продольных ультратонких срезов (д—з) и диспергированных препаратов (и—м) привитых ПАН волокон для образцов 1 (а, д, и); 2 (б, е, к); 3 (с, ж, л) и 5 (г, з, м)