

Термогравиметрический анализ проводили на специальной установке с торзионными весами ВТ-1000. Навеску образца (~ 150 мг) помещали в кварцевый стаканчик, который подвешивали на длинной кварцевой нити к торзионным весам. Температуру печи регулировали потенциометром ПСР1-06.

Масс-спектры снимали на масс-спектрографе с двойной фокусировкой. Образцы ПФПФ вводили в плазменный газоразрядный источник при температуре системы напуска до 500° .

Авторы выражают благодарность В. В. Дорохову за снятие масс-спектров и Л. Н. Косякиной за изготовление образцов ПФПФ.

Выводы

1. Методом термогравиметрического анализа исследована термоокислительная стабильность перфторполифениленов (ПФПФ) и показано, что наибольшая скорость разложения для ПФПФ достигается при $600-700^\circ$.

2. Изучена термоокислительная деструкция образцов ПФПФ в изотермических условиях. Показано, что образец не теряет в весе при 250° и 300° .

3. Изучена термоокислительная деструкция ПФПФ при 310° в течение 200 час. Показано, что в этих условиях образцы ПФПФ теряют в весе $\sim 8,5\%$, в то время как лак ФГ-9 в подобных условиях теряет $34,7\%$ от первоначального веса.

Сухумский физико-технический
институт

Поступила в редакцию
22 XII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Hellmann, A. J. Bilbo, J. Amer. Chem. Soc., 75, 4599, 1953; 77, 3659, 1955; Y. Desirant, Bull. Soc. chim. Belg., 67, 676, 1958; M. Hellmann, E. Peters, W. J. Pummele, I. N. Wall, J. Amer. Chem. Soc., 79, 5954, 1957; P. Brodt, F. L. Mohler, Anal. Chem., 27, 875, 1955.
2. Англ. пат. 1100261, 1968; РЖХим., 1969, 5C309П; Англ. пат. 1004636, 1965; РЖХим., 1967, 2C231П; Англ. пат. 1185814, 1963; Chem. Abstrs., 59, 2661, 1965.
3. J. Thrower, M. A. White, Polymer Preprints, 7, 1077, 1966; РЖХим., 1967, 24C376.
4. J. L. Cotter, G. J. Knight, J. M. Lancaster, W. W. Wright, J. Appl. Polymer Sci., 12, 2481, 1968.

УДК 541.(64 + 12.031):539

ОСОБЕННОСТИ РЕЛАКСАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ РАЗНЫХ КЛАССОВ

Ю. В. Зеленев

При изучении взаимосвязи строения полимеров и их свойств обычно применяется совокупность различных физических методов, что дает возможность получения взаимодополняющей информации [1]. Результаты параллельного исследования релаксационных явлений в полимерах различными физическими методами целесообразно представить в двойных корреляционных диаграммах [2] вида:

$$\lg v_{\max} - 1/T, \quad \lg v_c - 1/T, \quad \lg \tau_a - T,$$

где v_c — частота корреляции ЯМР, τ_a — наивероятнейшее время релаксации.

Для большинства полимеров, отличающихся по гибкости цепей (каучукоподобные, твердые аморфные и кристаллические, а также жесткоцепные полимеры), характерно проявление одного сегментального и одного (или двух) локального релаксационных процессов. При этом для сегментального процесса характерно семейство точек, укладывающихся на кривую, а для локального — на прямую линию. Искривленность зависимости $\lg v_{\max} = f(1/T)$ для процесса сегментального движения связана с его

кооперативностью и зависимостью энергии активации от температуры [3]. Следует отметить, что построение корреляционных диаграмм по разрозненным литературным данным (как правило, содержащим результаты исследования полимера определенного класса одним или двумя методами) приводит к существенному разбросу точек относительно соответствующего геометрического места (кривой или прямой линий), что связано с различиями сходных по названию объектов, разными методами и условиями измерений. Учитывая это, нами были проведены исследования температурных зависимостей механических и диэлектрических потерь, времени спин-решеточной релаксации T_1 , интенсивности радиотермолюминесценции (РТЛ) и изменения объема для полимеров, относящихся к различным классам высокомолекулярных соединений. При этом наряду с однокомпонентными полимерными системами (натуральным каучуком, полиметилметакрилатом (ПММА), полипропиленом (ПП) и целлюлозой) были исследованы двухкомпонентные полимерные системы (статистические этилен-пропиленовые и дивинил-изопреновые сополимеры, а также гомогенные механические смеси нитрильных каучуков СКН-18 + СКН-40 и дивинилового СКД и бутадиенового СКБ каучуков в соотношении 1 : 1). В области перехода из высокоэластического в стеклообразное состояние деформация D полимеров претерпевает резкое изменение, а коэффициент механических потерь χ проходит через максимум, проявляющийся в структурно-жидком состоянии, который с повышением частоты смещается в сторону высоких температур. Хотя процесс стеклования происходит в определенном интервале температур, вводится условная температура перехода, называемая температурой механического стеклования T_{\max} . Она может определяться путем продолжения прямолинейного участка зависимости $D = f(T)$ до пересечения с осью температур. Так как этот способ в значительной мере субъективен, нами было предложено [4] определять T_{\max} по максимуму механических потерь, опуская из вершины максимума перпендикуляр на ось температур. Положение области перехода зависит от молекулярной массы M (ввиду влияния концов молекул на величину молекулярного коэффициента трения) лишь при $M < 10\,000$. Изучение влияния типа полимера на релаксационные свойства слабоструктурированных каучуков, имеющих примерно одинаковую густоту пространственной сетки ($E_\infty \approx 10 \text{ кГ/см}^2$) показало, что характер их молекулярной структуры играет важную роль. С уменьшением регулярности строения и гибкости молекулярных цепей каучуков максимумы механических потерь увеличиваются, расширяются и сдвигаются в сторону высоких температур. Для натурального (НК) и синтетического (СКИ) изопреновых каучуков, имеющих гибкие, регулярного строения молекулярные цепи, максимумы проявляются при заметно более низких температурах и имеют небольшую высоту. Уменьшение гибкости молекулярных цепей в каучуках СКБ и СКС за счет появления асимметрично расположенных винильных и фенильных боковых привесков приводит к существенному увеличению T_{\max} и χ_{\max} . Возрастание межмолекулярного взаимодействия по мере повышения содержания нитрила акриловой кислоты (увеличение концентрации полярных циановых групп) в каучуках СКН-18, 26, 40 приводит к еще большему сдвигу максимумов в сторону высоких температур и росту их высоты.

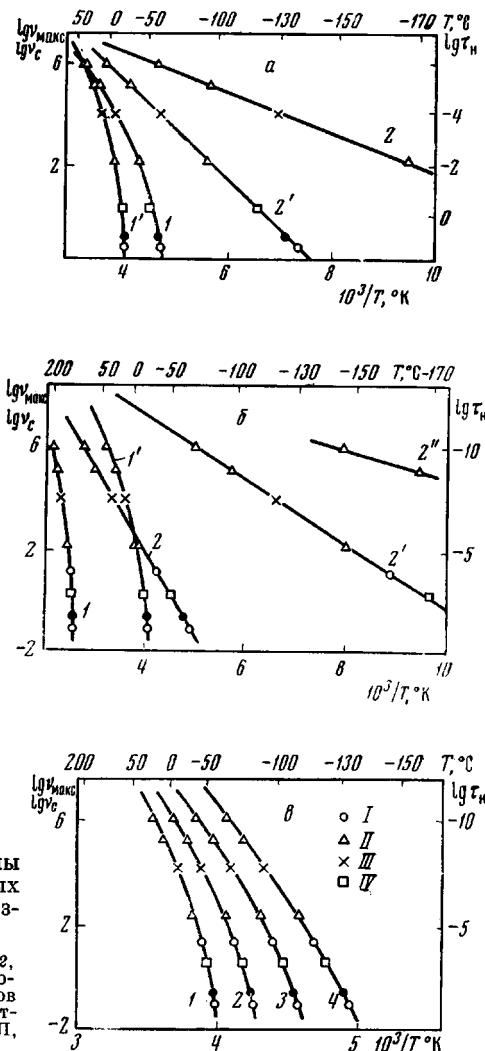
Дипольно-сегментальные диэлектрические потери в вулканизатах каучуков зависят от количества полярных серных мостиков, так как при вулканизации каждый атом серы, связываясь с двумя атомами углерода, поляризуется под действием атомов углерода и водорода, образуя permanentный дипольный момент. В электрическом поле происходит ориентация диполей, совершающих под влиянием теплового движения вращательные колебания, чему способствует увеличение подвижности макроцепей при переходе в высокоэластическое состояние. При изучении диэлектрических свойств полярных каучуков (СКН-18, 26, 40) и их серных вулканизатов

в интервале температур -180 — 100° были обнаружены максимумы $\lg \delta$ как при $T > T_c$, так и при $T < T_c$.

В области перехода из высокоэластического в стеклообразное состояния для каучуков разного строения (НК, СКС-30 и СКН-40) наблюдается уширение линии ЯМР. Когда изменение молекулярной подвижности не сказывалось на значении ширины линии ΔH , подсчитывались значения второго момента ΔH_2^2 , позволяющие производить сравнение экспериментальных данных с теоретическими для случаев жесткой структуры и движения отдельных молекулярных групп [5]. Характер температурных зависимостей ΔH_2^2 свидетельствует о наличии более резких границ области проявления этого перехода, что имеет значение при оценке энергии активации данного процесса. Сравнение температурных интервалов этого перехода и областей релаксации, проявляющихся в механических и электрических полях, позволяет считать, что он также связан с изменением сегментальной подвижности. Снятие зависимостей $\Delta H = f(T)$ для каучуков, содержащих и не содержащих группы CH_3 , показало, что и при дальнейшем понижении температуры продолжается монотонное уширение линии ЯМР. Оно менее выражено для регулярных изопреновых каучуков НК и СКИ

Двойные корреляционные диаграммы для сегментальных ($1, 1'$) и локальных ($2-2''$) процессов блочных полимеров различного строения:

a — НК ($1, 2$); ЭЦ ($1', 2'$); b — ПММА ($1, 2$); ПП ($1', 2''$); c — для статистических сополимеров ($1, 4$) и гомогенных смесей полимеров ($2, 3$); I — данные механических, II — диэлектрических измерений, III — ЯМР, IV — РТЛ, чёрные точки — дилатометрии



и более заметно в случае нерегулярных атактических каучуков СКБ, СКС и СКН, что обусловлено различием их свободных объемов. Сопоставление этих результатов с данными измерений в механических и электрических полях позволяет предполагать, что продолжающееся с понижением температуры уширение линии ЯМР (отличающееся для разных каучуков) обусловлено не только остаточной подвижностью метильных групп CH_3 , но и подвижностью метиленовых групп CH_2 , содержащихся в основных цепях всех исследуемых каучуков.

Изучение РТЛ полимеров разного строения показало, что снимая температурные зависимости интенсивности свечения I , можно получать полезную информацию о релаксационных переходах и особенностях строения полимеров. У образцов одного и того же полимера кривые высыпивания существенно отличаются друг от друга, если они различаются концентрацией межмолекулярных связей или степенью кристалличности [6].

Доказательством существования связи между положением пиков на кривой высвечивания и температурой структурных переходов является зависимость положения максимумов от скорости разогрева. Увеличение скорости разогрева приводит к тому, что максимумы на кривой $I = f(T)$ сдвигаются в сторону высоких температур, не изменяя своей формы. Для полимеров разного строения положение максимума на кривой высвечивания T_{\max} и скорость разогрева w взаимосвязаны: $1/T_{\max} = C_1 - C_2 \lg w$.

Сопоставление данных, полученных разными методами, позволяет сделать обоснованное отнесение проявляющихся процессов к соответствующим видам подвижности. На рисунке, а приведены корреляционные зависимости сегментального и локального процессов для серного вулканизата НК и этилцеллюлозы. Локальная подвижность в НК обусловлена боковыми привесками (метильными группами CH_3) и примыкающими к ним метиленовыми группами CH_2 основной цепи. Для этилцеллюлозы также отчетливо проявляется локальный релаксационный процесс, обусловленный подвижностью CH_2OH -групп в ее неупорядоченных областях. На рисунке, б приведены аналогичные зависимости для аморфного ПММА, имеющего как боковые привески (группы CH_3), так и громоздкие боковые метилэфирные группы, и для частично кристаллического ПП. Для ПММА характерно существование двух видов локальной подвижности с разными температурными коэффициентами времени релаксации. Локальный процесс релаксации в ПП связан с подвижностью CH_3 -групп. Как следует из рисунка, в, для статистических сополимеров этилена и пропилена, дивинила и изопрена, а также для однородных механических смесей нитрильных каучуков СКН-18 + СКН-40 и каучуков СКД + СКБ проявляется одна главная область релаксации, связанная с сегментальной подвижностью (ей соответствует как в случае однокомпонентных полимерных систем, искривленная корреляционная зависимость). Следует отметить, что не все виды локальных процессов могут быть зафиксированы всеми пятью физическими методами, тогда как для сегментальных процессов все примененные методы оказываются достаточно чувствительными.

Выводы

Рассматривается характер протекания релаксационных процессов в гибкоцепных, полужесткоцепных и жесткоцепных полимерах, а также в сополимерах и механических смесях полимеров. Анализируются особенности локальных и сегментальных процессов в полимерах разных классов по данным их исследования различными физическими методами релаксационной спектрометрии.

Московский государственный
педагогический институт
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
22 XII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Сб. Переходы и релаксационные явления в полимерах, под ред. Р. Бойера, изд-во «Мир», 1968.
2. Ю. А. Жданов, В. И. Микин, Корреляционный анализ в органической химии, изд-во «Химия», 1966.
3. Г. И. Лихтенштейн, Кинетика и катализ, 4, 35, 1963.
4. Г. М. Бартенев, Ю. В. Зеленев, Каучук и резина, 1960, № 8, 18.
5. И. Я. Слоним, А. Н. Любимов, Ядерный магнитный резонанс в полимерах, Изд-во «Химия», 1966, стр. 219.
6. Г. М. Бартенев, Ю. В. Зеленев, Высокомолек. соед., А14, 998, 1972.