

**О РЕЛАКСАЦИИ ДИПОЛЬНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ
И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ НИЖЕ ТЕМПЕРАТУРЫ
РАССЛАИВАНИЯ РАСТВОРА ПОЛИМЕРА**

Ранее нами было показано, что метод релаксации дипольной поляризации фиксирует изменение механизма молекулярной подвижности при ухудшении качества растворителя и разделении полимерного раствора на две фазы [1, 2]. Ниже температуры расслаивания раствора для процесса релаксации дипольной поляризации обычно наблюдается

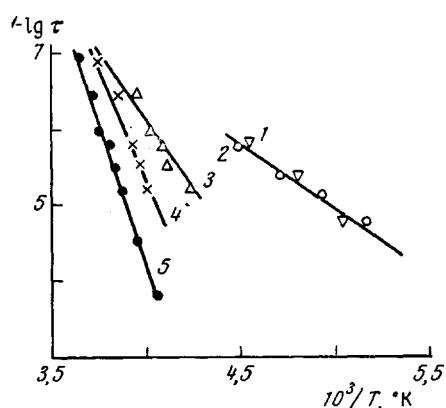
процесс с большей энергией активации и временами релаксации по сравнению с аналогичными величинами в истинных растворах. Это свидетельствует о том, что в таких условиях параметры процесса релаксации дипольной поляризации зависят от явления структурообразования в системе.

Исследование релаксации дипольной поляризации растворов фракций аморфных полимеров (ПММА, полипарахлорстирола) в плохом по термодинамическому качеству растворителе (изопропилбензole) показало, что в зависимости от условий высаживания (концентрации раствора, молекулярного веса полимера) в области температур ниже температуры расслаивания может наблюдаться не одна, а две области релаксации дипольной поляризации.

Зависимость τ от температуры процессов с малыми (1, 2) и с большими временами релаксации (3–5) в растворе ПММА в изопропилбензole ниже температуры расслаивания раствора с концентрациями 1,5 (1, 3); 5 (2, 5) и 3% (4)

поляризации. Эти два процесса отличаются по своим параметрам и обнаруживают различные зависимости времени релаксации от температуры, концентрации и молекулярного веса (рисунок). Один из них (кривая 1, рис. 1) характеризуется временем релаксации $\tau \sim 10^{-9}$ сек. (-23°) и энергией активации $U \sim 8$ ккал/моль, второй (кривые 3, 4) — $\tau \sim 10^{-6}$ сек. и $U \sim 30$ ккал/моль (-23°). Такое большое различие в параметрах процессов свидетельствует о том, что каждый из них характеризует подвижность различных структурных единиц, образующихся в процессе фазового разделения. Значение $\tau \sim 10^{-9}$ сек. и $U \sim 8$ ккал/моль наблюдается обычно для полимерных клубков в условиях, близких к высаживанию. Поэтому обнаруженный процесс ниже температуры расслаивания раствора может быть связан с подвижностью неагрегированных структурных единиц типа компактных глобул. Второй процесс с большими временами релаксации и энергией активации, зависящей от концентрации и молекулярного веса, отражает подвижность агрегированных структурных единиц. Интенсивность данных процессов, определяемая наличием тех или иных структур, зависит от условий фазового расслоения (т. е. от концентрации и молекулярного веса).

Таким образом можно утверждать, что диэлектрический метод фиксирует молекулярную подвижность различных структурных единиц (глобулы, фибриллярные структуры), которые образуются в процессе фазового разделения. Тем самым сложная морфология системы в условиях фазового расслоения может быть идентифицирована, исходя из диэлектрических характеристик системы.



Перспективность работ в этом направлении определяется тем, что морфология молекулярных структур в процессе высаживания предопределяет надмолекулярное строение блочных полимеров.

Дальнейшее изучение наблюдаемых закономерностей позволит дать количественный анализ явлений структурообразования в процессе фазового разделения.

Поступило в редакцию
5 XI 1973

Л. Л. Бурштейн, В. П. Малиновская

ЛИТЕРАТУРА

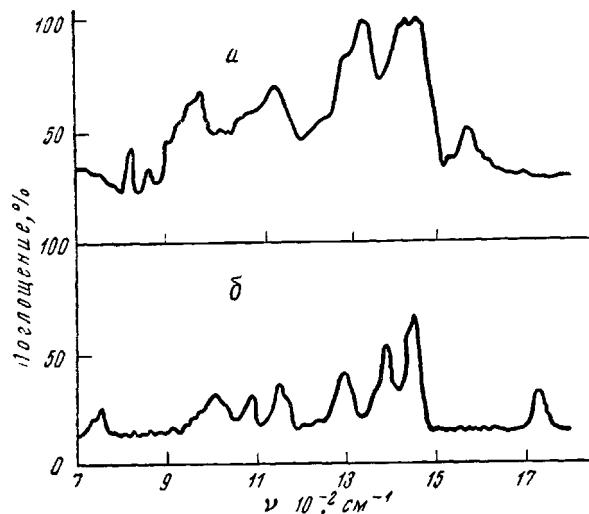
1. Л. Л. Бурштейн, В. П. Малиновская, Высокомолек. соед., A15, 173, 1973.
2. Л. Л. Бурштейн, В. П. Малиновская, Коллоидн. ж., 35, 966, 1973.

УДК 541.64:547.491

О ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТРИАЛЛИЛЦИАНУРАТА

Известно, что в процессе полимеризации триаллилцианурата (ТАЦ) имеет место изомеризация симм-триазинового кольца в изоциануратную форму, что доказывается ИК-спектроскопическими исследованиями [1, 2].

С целью получения монолитных прозрачных образцов полимера нами исследованы закономерности полимеризации ТАЦ в массе в условиях всестороннего сжатия под давлением 40–50 ат [3].



ИК-спектры полимера, полученного полимеризацией ТАЦ под давлением (α) и без давления (β)

Дериватографические исследования показали, что термостойкость полимера (10%-ная потеря в весе в токе воздуха), полученного полимеризацией ТАЦ под давлением, составила 355°, в то время как у полимера, полученного полимеризацией ТАЦ в массе без давления, она равна 310°.