

хлопчатобумажных тканей 0,5%-ными растворами III и IV до 90%-ного привеса и последующее высушивание приводит к возрастанию прочности тканей на 60—90% и увеличению стойкости к истиранию по абразиву в 4—6 раз.

Исследование термических свойств синтезированных полимеров III и IV показало, что в среднем их температуры стеклования и начала деструкции выше, чем у исходного ПММА, что свидетельствует о значительном влиянии гетерогруппировки на свойства полимера. Типичные кривые ТГА полимеров приведены на рисунке. Характер кривых связан с деструкцией полимеров и процессами циклизации гидразидных фрагментов (кривые 2, 3). Отдельные свойства полимеров IV представлены в таблице.

Полученные полимеры могут быть синтезированы также в одну стадию в среде полифосфорной кислоты нагреванием при перемешивании полимера II и органических монокарбоновых кислот, однако степень циклизации в этом случае ниже на 5—8%, что понижает температуру начала деструкции образцов.

Волгоградский политехнический  
институт

Поступила в редакцию  
12 VII 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Т. А. Соколова, Н. П. Запевалова, Успехи химии, 43, 2239, 1969.
2. А. И. Вальдман, Д. И. Вальдман, В. Е. Дербишер, А. П. Хардин, Авт. свид. 572469, 1976; Бюлл. изобретений, 1977, № 34, стр. 56.
3. Л. Физер, М. Физер, Реагенты для органического синтеза, «Мир», т. 1, 1970, стр. 279.
4. Г. Д. Литовченко, Н. В. Михайлов, Высокомолек. соед., Б11, 463, 1969.

УДК 541(64+13)

## О ПРОЯВЛЕНИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫМИ СИСТЕМАМИ

Солодкин В. Е.

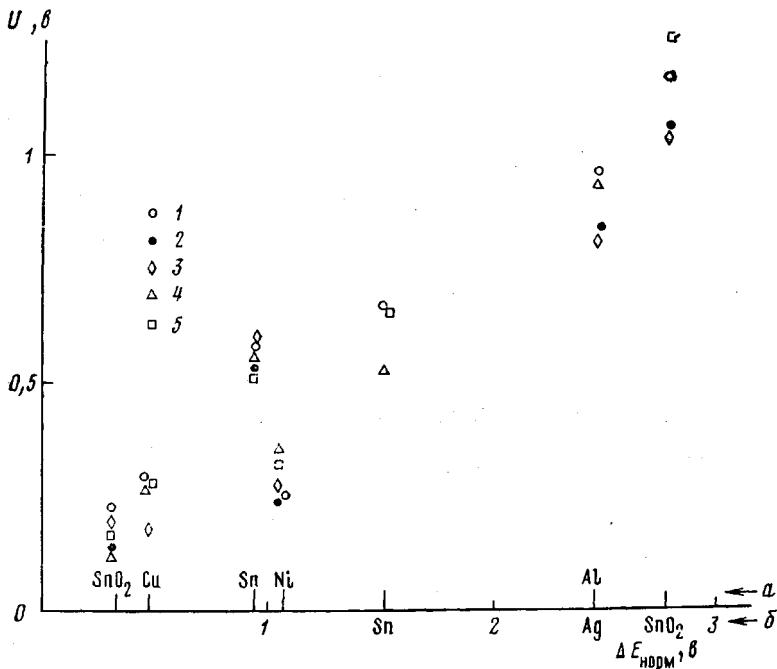
В работе [1] было отмечено, что полимерные диэлектрики в контакте с металлами при нагревании проявляют свойства электролитов, что выражается в появлении напряжения на электродах из разнородных металлов, между которыми заключена полимерная прослойка. Этот факт связывали с воздействием теплового поля на молекулярную подвижность, а также на интенсивность образования и передачи зарядов активными группами макромолекул, поскольку для исследованных полимеров температурный порог регистрации напряжения был тем меньше, чем больше было значение диэлектрической проницаемости (в ряду от 2,5—3 до 6—7).

Нами определены разности потенциалов, возникающие на металлических электродах в случае использования в качестве полимерной прослойки полярных связующих с диэлектрической проницаемостью 10—25. Использовали диэлектрики (удельное объемное сопротивление  $10^{10}$ — $10^{12}$  ом·см), полярность которых обусловлена наличием в боковых звеньях концевых нитрильных или тиоцианатных групп, имеющих дипольный момент ~3,5 дебая: цианэтиловые эфиры поливинилового спирта, полиаллилового спирта \*, сополимера винилового спирта с винилингликолем, полиэтиленгликольмонометакрилата, оксиэтилированной целлюлозы \*\*, полиродан-этилметакрилат, полиэпиродангидрин, полинитрилсилоксан.

\* Отверждали 8% монофенилуретана 2,4-толуилендицианата.

\*\* В УФ-отверждаемой композиции с 25% триэтиленгликольдиметакрилата.

Покрытия толщиной 50–80 мкм получали из растворов указанных полимеров на подложках из различных металлов или стекла с токопроводящим слоем  $\text{SnO}_2$ , которые служили одним из электродов; другой электрод (серебряный или алюминиевый) наносили на покрытия методом вакуумного напыления. Напряжение на электродах определяли при помощи электрометра TR-1501 при входном сопротивлении  $10^{14}$  ом, либо вольтметром В-7-22 ( $R_{\text{вх}}=2 \cdot 10^8$  ом), когда сопротивление образцов не превышало  $10^7$  ом.



Зависимость напряжения на электродах металлополимерных образцов с полярными диэлектриками от разности нормальных электродных потенциалов:

1 — цианэтиловый эфир оксиэтилированной целлюлозы (12,5); 2 — полинитрилсилоxан (15); 3 — цианэтиловый эфир ПВС (15), 4 — цианэтиловый эфир полизтиленгликольмонометакрилата (16); 5 — полизпиридандигидрин (24,5); в скобках приведены значения  $\epsilon$  связующих на частоте 400 Гц; символами на оси абсцисс обозначены материалы подложки; второй электрод: а — серебро, б — алюминий

Обнаружено, что если между двумя различными электродами помещен полярный диэлектрик из числа вышенназванных, то существенная разность потенциалов (до 1 в) возникает при комнатной температуре.

Величина напряжения на электродах этих металлополимерных систем растет с увеличением разности нормальных электродных потенциалов и имеет примерно одинаковое значение для каждой пары электродов независимо от связующего (рисунок). Направление тока в цепи также определяется соотношением электрохимических потенциалов, характерных для материалов электродов.

Как следует из рисунка, разности потенциалов, устанавливающиеся при комнатной температуре между электродами, разделенными слоем полимера с алкилнитрильными или алкилроданидными боковыми звенями, на несколько порядков больше напряжений, которые отмечались при повышенной температуре в случае применения неполярных диэлектриков [1], и соизмеримы с разностью стандартных электродных потенциалов.

Если оба электрода изготовлены из одного материала (серебро), разность потенциалов не превышает 100 мв.

При использовании неполярных связующих или полярных, но не содержащих групп  $-\text{SCN}$  или  $-\text{CN}$  (полизпирилоргидрин,  $\epsilon \sim 12$ ,  $\rho_s \sim 10^{10}$  ом·см),

напряжение очень мало и по существу находится в пределах погрешности определения; например, на электродах  $\text{Ag}-\text{SnO}_2$  оно составляет всего 10–20 мв, в то время как при наличии в полимерах указанных групп разность потенциалов на этих же электродах достигает 250 мв.

При нагревании \* металло полимерных систем с исследуемыми связующими разность потенциалов меняется мало и при температурах до 100° имеет практически такое же значение, что и при комнатной температуре.

Есть все основания полагать, что наблюдаемый эффект так же, как и в работе [1], обусловлен проявлением рассматриваемыми системами электрохимических свойств, а не связан, скажем, с электретным состоянием полимеров (в последнем случае при использовании одного связующего знак и величина заряда были бы одинаковыми с любой парой электролов, в том числе и с однородными электродами [2], что, как следует из приведенных данных, не имеет места), и что проявление полимерными диэлектриками свойств электролитов в первую очередь связано с наличием в их составе определенных функциональных групп, способных к электрохимическому взаимодействию с материалами электролов.

Государственный научно-исследовательский  
и проектный институт лакокрасочной  
промышленности

Поступила в редакцию  
12.VII 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Белый, В. А. Гольдаде, А. С. Неверов, Л. С. Пинчук, Высокомолек. соед., Б18, 575, 1976.
2. Г. А. Лущейкин, Полимерные электреты, «Химия», 1976.

УДК 541.64:536.7

## ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМАХ ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТЫ – ЭЛАСТОМЕРЫ

Чалых А. Е., Авдеев Н. Н., Межиковский С. М.

Для направленного регулирования структуры и свойств композиционных материалов на основе полимеризационно-способных олигомеров и линейных полимеров, например, олигоэфиракрилатов (ОЭА) и каучуков, первостепенное значение имеет знание их фазового состояния на различных стадиях химического превращения системы: смешения компонентов, трехмерной полимеризации ОЭА, соополимеризации ОЭА эластомером [1, 2]. Анализ надмолекулярной организации подобных материалов, выполненный в работах [1–4], позволил сделать предположение о том, что их структура формируется уже на начальной стадии, при составлении исходной полимер-олигомерной заготовки. Однако информация о фазовом состоянии системы в настоящее время практически отсутствует. В литературе имеются лишь отрывочные данные о совместимости компонентов и диаграммах состояния отдельных систем [1, 5, 6].

В данной работе предпринята попытка восполнить этот пробел и на примере систем ОЭА – эластомеры в широком диапазоне температур и составов проследить влияние на фазовое равновесие молекулярной массы, строения и полярности цепей ОЭА и эластомеров.

\* Нагревание осуществляли ИК-излучателем со скоростью 2 град/мин.