

усреднены по времени численного эксперимента, и учтена естественная симметрия цепочки. Кроме того, проведено усреднение по атомам водорода, принадлежащим одному узлу. Вертикальные прямые на графиках — доверительные интервалы. Результаты, приведенные на рис. 2, получены в расчетах с 27 молекулами *n*-бутана в кубической ячейке с ребром 17,1 Å и периодическими граничными условиями.

Из представленных графиков видно, что эффект большей кинетической энергии концевых атомов углеродного остова рассматриваемой модели

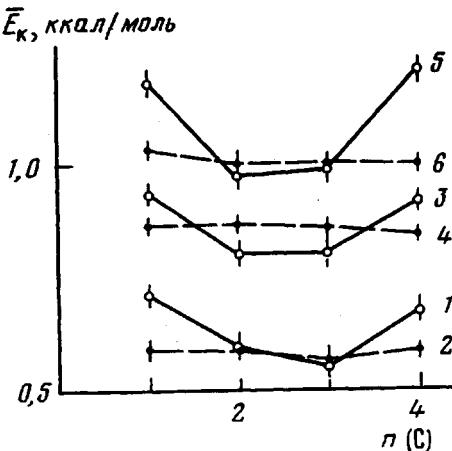


Рис. 2. Среднее по времени распределение кинетической энергии атомов молекулы *n*-бутана в зависимости от номера узла углеродного остова:  $T = 300$  (1, 2); 430 (3, 4) и 515 К (5, 6). Время осреднения  $1 \cdot 10^{-11}$  с

*n*-алканов имеет место во всех случаях (т. е. для разных длин цепей, различных температур и концентраций), так же как и в работах [2] и [3], а средние кинетические энергии атомов водорода *n*-алканов, принадлежащие разным узлам углеродного остова, во всех случаях одинаковы. Полученные зависимости распределения кинетической энергии от длины цепи позволяют предположить справедливость сделанных выводов для полиэтиленов.

Научно-исследовательский вычислительный центр АН СССР  
Институт физической химии АН СССР

Поступила в редакцию  
15 I 1980

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Д. В. Федосеев, Р. К. Чужко, А. Г. Гриевцов, Гетерогенная кристаллизация из газовой фазы, «Наука», 1978, гл. 3.
2. Н. К. Балабаев, А. Г. Гриевцов, Э. Э. Шноль, Численные эксперименты по моделированию движения молекул, ч. III, Препринт ИПМ АН СССР, 1972, № 4.
3. Н. К. Балабаев, А. Г. Гриевцов, Э. Э. Шноль, Докл. АН СССР, 220, 1096, 1975.
4. Э. Э. Шноль, О подвижности концевых атомов длинных молекул, Препринт ИПМ АН СССР, 1974, № 74.
5. Дж. Гирифельдер, Ч. Кергисс, Р. Берд, Молекулярная теория газов и жидкостей, Изд-во иностр. лит., 1961.
6. А. И. Китайгородский, Молекулярные кристаллы, «Наука», 1971.

УДК 541.64:537.39

#### ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАРБОРАНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИАМИДОВ

Воиццев В. С., Белоглазов В. А., Валецкий П. М.,  
Сидоренко В. И.

В настоящей работе исследованы электрофизические свойства *o*- и *m*-карборансодержащих полиамидов (ПА) [1], а также полиамида на основе 9,9'-бис-(4-аминофенил)флуорена (ПААФ) [2].

Перед испытанием пленки полиамидов толщиной 30–40 мкм прогревали при 250° в течение 30 мин и остаточном давлении 10<sup>-2</sup> тор при наложении внешнего электрического поля  $E=2 \cdot 10^6$  в/м. Методики определения удельной объемной электропроводности  $\gamma_v$ , диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  и тангенса угла диэлектрических потерь  $\operatorname{tg} \delta$  описаны ранее [3–5]. Термодеполяризационные токи регистрировали с помощью электрометра Е6-14. Образцы поляризовали в поле  $E_a=(2-5) \cdot 10^6$  в/м в течение 30 мин и охлаждали, не снимая напряжения, до температуры жидкого азота. После выключения поля образцы нагревали с постоянной скоростью 0,05 град/с.

На рис. 1 показаны температурные зависимости электропроводности полностью поляризованных образцов исследуемых полиамидов. На зависимостях  $\lg \gamma_v - (1/T)$  для *o*-ПА, *m*-ПА и ПААФ наблюдается перегиб при температуре  $T_a$ . Энергия активации процесса электропроводности при пе-

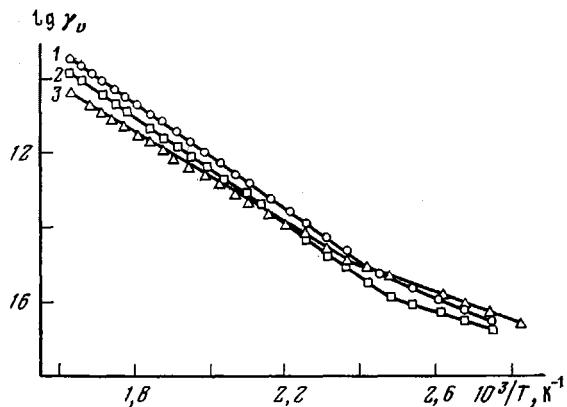
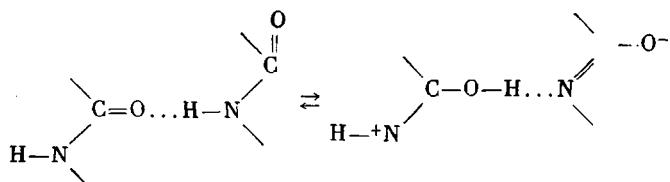


Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности полиамидов различного химического строения. Здесь и на рис. 2, 3: 1 – *m*-ПА, 2 – *o*-ПА, 3 – ПААФ;  $\gamma_v, \text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$

реходе к более высокотемпературному участку увеличивается ( $E_1 < E_2$ ) (таблица). Поскольку  $T_c$  изучаемых полимеров лежит в области выше 300°, то перегиб при  $T_a$  нельзя связать с температурным переходом из стеклообразного состояния в высокоэластическое.

Полиамиды характеризуются хорошей влагопоглощающей способностью, при этом значительная часть молекул воды связана с амидными группами, а некоторое количество воды может находиться в виде молекулярных ассоциатов [6, 7]. При малом количестве воды в образцах полимеров она может выступать в роли поставщика ионов, благодаря собственной диссоциации, а при достаточно высоких концентрациях может увеличивать диссоциацию других, всегда присутствующих в полимерной матрице ионогенных веществ [8]. Наблюдаемый перегиб вероятнее всего связан с изменением характера электропроводности, который заключается в переходе электропроводности, обусловленной ионами примесей, к протонной электропроводности, возникающей в результате самоионизации молекул по известной [9–11] схеме



При комнатной температуре практически все амидные группы образуют Н-связи, и хотя при повышении температуры постепенно увеличивается доля свободных NH-групп, даже в расплаве сохраняется зна-

**Электрофизические характеристики полиамидов**

Обозначение полиамида	Структурная формула звена	$\eta_{\text{ра}}^{\text{в}}$ $\delta_{\text{н}}/e$	ММ <sup>б</sup>	Электропроводность				Токи термолептилизации			$T_c$
				$T_{\text{п}}$	$E_{\text{s}}, \text{ эв}$	$E_{\text{s}}, \text{ эв}$	$T^*$	$E^*, \text{ эв}$			
o-ПА		0,73	50 000	125	0,66	1,35	130	0,60			300
m-ПА		1,09	79 500	145	0,73	1,37	146	0,70			310
ПААФ		0,96	65 000	145	0,70	1,20	145	0,52			320

\* При 25° в N-метилпирролидоне.

<sup>б</sup> Методом светорассеяния в N-метилпирролидоне.

чительное количество Н-связей [12, 13]. Таким образом, реализация протонного механизма электропроводности в полиамидах несомненно возможна в весьма широком температурном интервале. Не исключая отмеченного механизма электропроводности полиамидов можно также предположить, что перегибы при  $T_g$  связаны с переходом полиамидов из одного подсостояния в другое [14].

При переходе полимеров с ионным характером электропроводности из стеклообразного состояния в высокоэластическое на зависимостях  $\lg \gamma_v - (1/T)$  наблюдается излом при температуре  $T = T_c$ , сопровождающийся увеличением кажущейся энергии активации процесса электропроводности вследствие возникновения группового движения ионов [15, 16]. Отсутствие излома на зависимостях  $\lg \gamma_v - (1/T)$  в области температур, соответствующих расстекловыванию полиамидов (таблица), может указывать на то, что и в высокоэластическом состоянии у них сохраняется протонный механизм электропроводности.

Несмотря на то, что исследование диэлектрических свойств полиамидов посвящено много работ, особенности их молекулярной подвижности изучены пока недостаточно. На температурных зависимостях  $\text{tg } \delta$  для o-ПА, m-ПА и ПААФ наблюдаются широкие максимумы диэлектрических потерь при  $-20 - 0^\circ$  (рис. 2). Поскольку плоская амидная группа находится между фенильными ядрами некoplanарными друг другу, а также плоскости амидной группы [17, 18], то наблюдаемый релаксационный процесс, на наш взгляд, обусловлен молекулярной подвижностью локального типа, при котором заторможенное движение кинетических единиц связано с изменением скелета макромолекул.

В работе [19] показано, что замена *o*-карборанового ядра на *m*-карборановый цикл приводит к увеличению конформационного набора макромолекул полиарилатов, полимерные цепи становятся более гибкими, что облегчает размораживание подвижности соответствующих кинетических единиц. Смещение максимума диэлектрических потерь для *m*-ПА на 20° в сторону более низких температур, по сравнению с *o*-ПА, свидетельствует

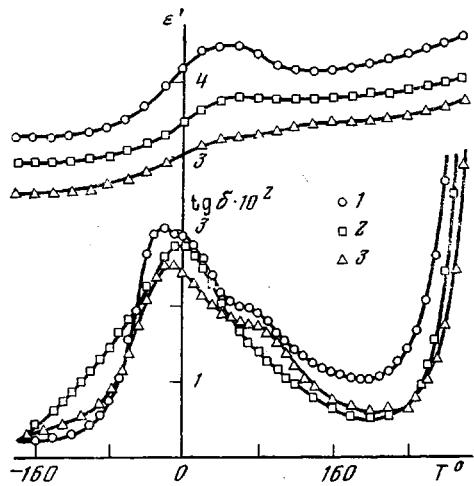


Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь

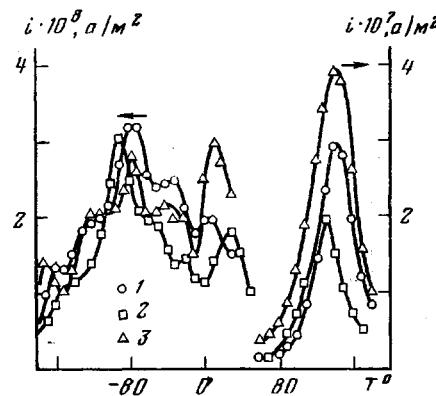


Рис. 3. Температурные зависимости токов термодеполяризации

о том, что и для полиамидов замена *o*-карборанового ядра на *m*-карборановый цикл также сопровождается уменьшением жесткости макрочепей. Асимметричный вид максимума диэлектрических потерь для *m*-ПА и ПААФ (на правом склоне наблюдается еще один максимум в виде уступа), по-видимому, обусловлен наложением на описанный выше релаксационный процесс еще одного релаксационного процесса, связанного с ограниченным движением кинетических единиц, включающих в себя *m*-карборановый и флуореновый фрагменты соответственно.

Для *o*-ПА наблюдаемый при 0° максимум  $\operatorname{tg} \delta$  имеет более симметричный вид, так как движение *o*-карборанового ядра более заторможено по сравнению с *m*-карборановым. В области 240° наблюдается резкое увеличение  $\operatorname{tg} \delta$ , обусловленное двумя процессами, а именно, развитием дипольно-сегментальной релаксации и увеличением сквозной электропроводности при повышении температуры. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости проходят через максимум в области максимума тангенса угла диэлектрических потерь, что характерно для полярных полимеров [15].

Для более глубокого понимания особенностей молекулярной подвижности в исследуемых полиамидах использовали также метод термодеполяризации. Температурные зависимости токов термодеполяризации для *o*-ПА, *m*-ПА и ПААФ представляют собой весьма сложные кривые (рис. 3), обусловленные наложением нескольких релаксационных процессов различных полярных групп, входящих в элементарное звено полимера. Самый интенсивный максимум тока термодеполяризации в области -90 -- 80° связан, очевидно, с подвижностью кинетических единиц, обуславливающими максимум релаксационных диэлектрических потерь вблизи 0°. Второй по интенсивности максимум для *m*-ПА и ПААФ при -35 и -40° соответственно можно связать с подвижностью кинетических единиц, включающих в себя *m*-карборановый и флуореновый фрагменты. Максимумы в области

10–30° вероятнее всего связаны с наличием влаги, так как их интенсивность существенным образом зависит от количества адсорбированной влаги образцами полиамидов.

В области температур 80–160° наблюдаются максимумы при температурах  $T^*$ , практически совпадающих с температурами  $T_g$  для о-ПА, м-ПА и ПААФ соответственно (таблица). Значения энергий активации  $E^*$ , рассчитанные из температурных зависимостей токов термодеполяризации, удовлетворительно совпадают со значениями энергий активации  $E_2$ , определенных из температурных зависимостей электропроводности. Этот факт не является тривиальным, и он также позволяет говорить, что максимумы при  $T^*$  связаны с подвижностью ионов примесей, смещенных при поляризации и обусловливающих электропроводность полиамидов в области температур ниже  $T_g$ .

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
15 I 1980

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, П. М. Валецкий, Л. А. Гливка, С. В. Виноградова, Н. С. Титова, В. А. Станко, Высокомолек. соед., A14, 1043, 1972.
2. С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, Успехи химии, 42, 1225, 1973.
3. В. С. Воищев, Б. И. Сажин, Б. И. Михантьев, Н. Д. Малегина, Б. В. Котов, Т. А. Гордина, Высокомолек. соед., B15, 361, 1973.
4. В. С. Воищев, Б. И. Михантьев, Б. И. Сажин, В. П. Шуваев, В. С. Якубович, Пласт. массы, 1972, № 8, 39.
5. I. Kinoshita, Makromolek. Chem., 33, 1, 1959.
6. R. Puffr, R. T. Sebenda, J. Polymer Sci., C 16, 79, 1967.
7. В. В. Коцервинский, В. Г. Соколов, Б. М. Загайнов, Ю. В. Зеленев, Высокомолек. соед., A19, 1843, 1977.
8. R. Barker, T. Edward, Pure Appl. Chem., 46, 157, 1976.
9. Д. А. Сенор, Химия и технология полимеров, 12, 22, 1966.
10. D. A. Seanor, J. Polymer Sci., C 17, 195, 1967.
11. M. F. Boird, J. Polymer Sci., C 12, 159, 1971.
12. S. Schroeder, S. Cooper, Amer. Chem. Soc. Polymer Prepr., 17, 743, 1976.
13. S. Schroeder, S. Cooper, J. Appl. Phys., 47, 4340, 196.
14. Ф. Н. Нурмухаметов, А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, С. Н. Сазакин, Я. С. Выгодский, С. В. Виноградова, Высокомолек. соед., A18, 812, 1976.
15. Б. И. Сажин, А. М. Лобанов, О. С. Романовская, М. П. Эйдельнант, С. Н. Кайков, Электрические свойства полимеров, «Химия», 1977.
16. Электрические свойства полимеров, под ред. Б. И. Сажина, «Химия», 1970.
17. M. U. Northolt, T. T. Van Aartsen, J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., I, 333, 1973.
18. H. Herlinger, H. P. Hörmann, F. Druschke, H. Knöll, H. Friedemann, Angew. Makromolek. Chem., 229, 29, 1973.
19. Г. А. Лущекин, М. И. Доброготова, Н. К. Трецилина, Пласт. массы, 1971, № 11, 59.

УДК 541.64:543.422.27

#### ПАРАМАГНИТНЫЕ ЦЕНТРЫ В НЕКОТОРЫХ ЖЕСТКОЦЕПНЫХ ПОЛИАМИДАХ

Калашник А. Т., Довбий Е. В., Милькова Л. П.,  
Кожина Г. В., Папков С. П., Щетинин В. М.,  
Колот В. П., Кудрявцев Г. И.

Во многих не подвергшихся никаким деструктивным воздействиям полимерах, содержащих одновременно гетеро- и ароматические циклы в цепи, регистрируется сигнал ЭПР [1–3].

Обычно считают, что сигнал обусловлен наличием в полимерной цепи системы сопряжений [4]. В настоящее время установлено, что в полимерах с большими участками сплошного сопряжения парамагнетизм обу-