

Возможно также, что задерживаясь в полимере до высоких температур, ТФФ пластифицирует полимер, увеличивает молекулярную подвижность и облегчает циклизацию остаточных амидокислотных звеньев, которые в непластифицированном полимере не имели бы возможности циклизоваться.

Авторы выражают благодарность М. И. Бессонову и М. М. Котону за участие в обсуждении результатов и Л. И. Куценко за помощь в определении содержания фосфора в полимерах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гурьянова В. В., Анненкова Н. Г., Новаторцева Т. Н., Блюменфельд А. Б., Баранова В. А., Малюкова Ф. Ш., Шестернина Л. А., Коварская Б. М. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 1, с. 207.
2. Коварская Б. М., Блюменфельд А. Б., Левантовская И. И. Термическая стабильность гетеропицлических полимеров. М.: Химия, 1977.
3. Le Blance I. R., Lavin E., Markhart A. H., Servil I., Monsanto Co. Пат. 3575891 (США).—Опубл. в Экспресс-информация ВИНИТИ. Термостойкие пластики. 1972, № 5, с. 10.
4. Яевич Е. Н., Лайус Л. А., Бессонов М. И., Флоринский Ф. С., Адррова Н. А. Пласт. массы, 1972, № 11, с. 64.
5. Котон М. М., Саданов Ю. Н., Шибаев Л. А., Антонова Г. А., Зайцев Б. А., Щербакова Л. М. Докл. АН СССР, 1978, т. 241, № 1, с. 99.
6. Смирнова В. Е., Лайус Л. А., Бессонов М. И., Бушин С. В., Гармонова Т. И., Котон М. М., Сказка В. С., Щербакова Л. М. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 10, с. 2210.
7. Ардашников А. Я., Кардаш И. Е., Праведников А. Н. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 8, с. 1863.
8. Цаповецкий М. И., Лайус Л. А., Бессонов М. И., Котон М. М. Докл. АН СССР, 1978, т. 240, № 1, с. 132.
9. Краснов Е. П., Аксенова В. П., Харьков С. Н., Баранова С. А. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 4, с. 873.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
18.IX.1980

УДК 541.64:537.26

ОСОБЕННОСТИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА В ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРАХ

Красногоров А. И., Китаев К. Н., Матвеев В. К.

В ранее опубликованных работах [1–3] было показано, что свойства привитых сополимеров, полученных методом радиационной привитой полимеризации [4], определяются как способом удаления растворителя из привитых полимерных слоев, так и распределением привитого полимера по сечению модифицируемой подложки. Исследование привитых систем методом диэлектрических потерь и поляризации позволяет получить дополнительную информацию о характере теплового движения и о диполь-дипольном взаимодействии привитых макромолекул, а также наряду с данными по адсорбции и диффузии низкомолекулярных веществ, более точно проследить связь между структурой и свойствами. Кроме того, применение этого метода для привитых сополимеров дает возможность изучать диэлектрические свойства и таких полимеров, в которых наблюдается «затушевывание» областей максимумов $\text{tg } \delta$ из-за диэлектрических потерь, связанных со значительным возрастанием электропроводности уже при сравнительно низких температурах.

Объектами исследования служили пленки из политетрафторэтилена (ПТФЭ) и ПЭ низкой плотности толщиной 50–100 мкм, модифицированные привитой полимеризацией ПАН. Прививку осуществляли прямым методом из паровой фазы при 25–30°, относительном давлении паров мономера ~0,9 и инициировании процесса γ -излучением ^{60}Co или потоком ускоренных электронов. В общем случае тип распределения привитого полимера по сечению подложки определяется сорбционно-диффузионными характеристиками системы полимер – мономер и мощностью дозы. Поскольку коэффициенты диффузии и растворимости использованных мономеров в

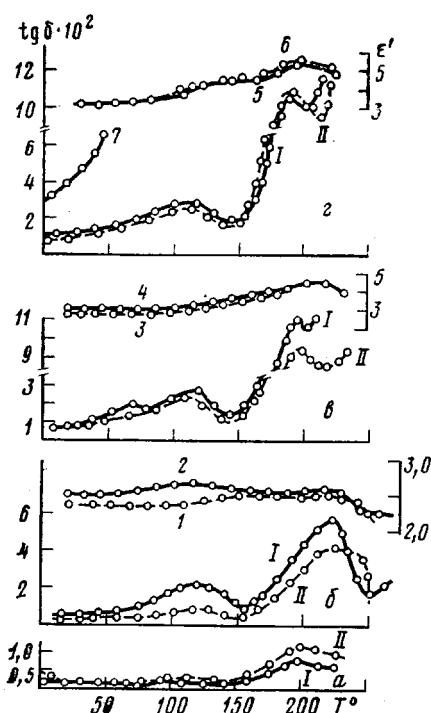


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость диэлектрической проницаемости ϵ' (1–6) и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ от температуры для структур I и II на пленках ПТФЭ, содержащих 0,5 (a); 3,6 (b); 13,9 (e) и 29,6 вес.% привитого ПАН (z); 7 – пленка ПАН (частота 1500 Гц)

Рис. 2. Зависимость $\text{tg } \delta$ от температуры для трехслойного диэлектрика (a) и пленок ПТФЭ (b), содержащих 11,4 вес.% полиакриловой кислоты (1) и 3,6 вес.% ПММА (2) (частота 1500 Гц)

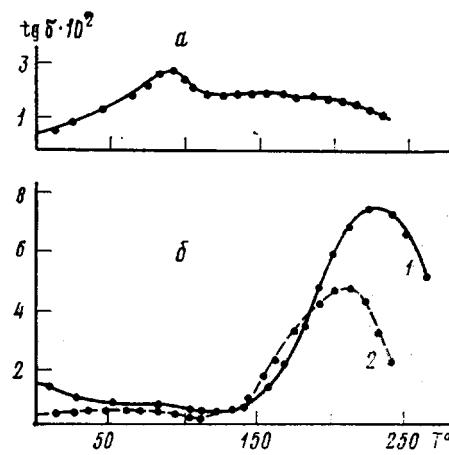


Рис. 2

ПТФЭ малы, прививка происходит преимущественно на поверхности пленки. Привитые слои ПАН, полученные при мощности дозы 0,1 Вт/кг, структурировали выдерживанием образцов в ДМФ с последующей быстрой заменой растворителя ис этианол (структуры I) или медленным удалением растворителя в вакууме (структуры II). Для получения привитых сополимеров ПЭ с близким к равномерному распределением привитого ПАН использовали γ -излучение ^{60}Co (мощность дозы 1,5 Вт/кг), тогда как полимеры с локализованным в приповерхностных областях ПАН получены при инициировании прививки потоком ускоренных электронов с энергией $1,6 \cdot 10^{-13}$ Дж (мощности дозы 50 и 370 Вт/кг).

Тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ и диэлектрическую проницаемость ϵ' в диапазоне частот 200–15 000 Гц и интервале температур -80 – $+280$ ° измеряли по методике, описанной в работе [5].

На рис. 1 приведены зависимости $\text{tg } \delta$ и ϵ' от температуры для пленок ПТФЭ с различным содержанием и различными структурами привитого ПАН. Во всех случаях $\text{tg } \delta$ дважды проходит через максимум, т. е. наблюдаются два релаксационных процесса, кажущиеся энергии активации которых приведены в таблице. Большие кажущиеся энергии активации позволяют отнести оба процесса к дипольно-сегментальному типу.

Первый максимум (50–150°) обусловлен релаксацией сегментов макромолекул привитого ПАН, что подтверждается его совпадением с температурой стеклования ПАН и наличием аналогичного максимума на трехслойном диэлектрике (пленка ПТФЭ между пленками ПАН) (рис. 2, a).

Второй высокотемпературный максимум не может быть отнесен ни к чистому ПТФЭ, не имеющему пиков диэлектрического поглощения в области 150–300° [6], ни к чистому ПАН, поскольку, как было показано выше, дипольно-сегментальный процесс у него заканчивается при 150°. По нашему мнению, он обусловлен интенсивным тепловым движением макромолекул подложки, химически связанных с полярными макромолекулами привитого ПАН [7]. В пользу этого предположения свидетельствуют такие факты, как отсутствие этого максимума в трехслойном диэлектрике (рис. 2, а) (т. е. тогда, когда нет химической связи между компонентами сополимера) и наличие аналогичного максимума потерь в той же темпера-

Каждущиеся энергии активации низкотемпературного U_1 (60–140°) и высокотемпературного U_2 (150–250°) релаксационных процессов для структур I и II при различном содержании привитого ПАН

Содержание привитого ПАН, %	Энергия активации, кДж/моль			
	U_1 (I)	U_1 (II)	U_2 (I)	U_2 (II)
0,5	125	381	452	301
3,6	385	368	377	293
13,9	301	360	184	155
29,6	326	301	121	146

турной области в случае прививки других полярных полимеров – ПММА и полиакриловой кислоты (рис. 2, б, кривые 1 и 2). Кроме того, движение макромолекул подложки в этой области температур отчетливо проявляется на температурной зависимости тангенса угла механических потерь [8].

Обращает на себя внимание разница в диэлектрическом поведении структур I и II только для определенных концентраций ПАН (рис. 1, б), что можно объяснить следующим образом. Медленное удаление растворителя должно приводить к структуре, которая характеризуется относительно большим количеством межмолекулярных контактов, осуществляемых за счет диполь-дипольного взаимодействия полярных групп (структуре II), тогда как при «осаждении» привитых цепей формируется структура, образованная «изолированными» привитыми макромолекулами или их агрегатами (структуре I), в которой доля межмолекулярных контактов меньше, чем в первом случае. Очевидно, что при малом содержании привитого полимера (до 1%) количество межмолекулярных связей между макромолекулами ПАН минимально и сополимер напоминает систему с «изолированными» привитыми макромолекулами. В случае большого количества привитого полимера эффективное «осаждение» привитых цепей имеет место лишь в очень тонком приповерхностном слое, поскольку замена растворителя на осадитель происходит по диффузионному механизму. Ясно, что в обоих случаях эффективность структурирования будет невелика, следовательно, в области первого максимума зависимость отношения величин $\text{tg } \delta$ для структур I и II от содержания ПАН должна носить экстремальный характер, подобно изменению отношения величин удельных поверхностей, полученных из изотерм адсорбции на аналогичных образцах [3]. В области второго максимума можно ожидать постоянства отношения величин $\text{tg } \delta$ для обеих структур, поскольку этот максимум обусловлен движением гетерогенного сегмента, подвижность которого практически не зависит от характера взаимодействия. Действительно, отношение $\text{tg } \delta_I / \text{tg } \delta_{II}$ в области первого максимума при содержании ПАН ~4% почти втрое превышает это же отношение при других количествах привитого полимера, а в области второго максимума оно изменяется не более чем на 40% во всей области исследованных концентраций ПАН (рис. 1).

Более эффективным способом регулирования количества межмолекулярных связей между привитыми макромолекулами является получение привитых сополимеров с равномерным распределением по объему (доля межмолекулярных взаимодействий мала) и с локализацией привитого полимера в приповерхностных областях (доля взаимодействующих макромолекул велика). Удобным объектом для этих целей является ПЭ-пленка, в которой легко получить любое распределение привитого полимера.

Как видно из рис. 3, величина $\text{tg } \delta$ в области обоих максимумов для образца с равномерно распределенным по объему привитым ПАН (кривая 1) существенно больше, чем для образцов с локализацией ПАН в приповерхностных областях (кривые 3, 4). Различие в величинах $\text{tg } \delta$ может быть обусловлено и различной дозой облучения, полученной при синтезе привитых сополимеров (для образцов, соответствующих кривым 1, 3, 4 доза облучения составила 5,4; 180 и 2200 кДж/кг соответственно). Действительно, дополнительное облучение образца с распределенным по объему ПАН дозой 2200 кДж/кг приводит к некоторому уменьшению величины $\text{tg } \delta_{\max}$ (кривая 2), что, видимо, связано с возрастанием количества спивок в сополимере. Однако и после этого сохраняются значительно более высокие величины $\text{tg } \delta$ по сравнению с сополимером, в котором привитой ПАН локализован в приповерхностных областях. Даже в том случае, когда количество привитого ПАН вдвое больше, а локализация ПАН менее выражена (кривая 3), величины $\text{tg } \delta$ остаются значительно меньше по сравнению с образцом сополимера, в котором ПАН распределен равномерно (слабо взаимодействующие привитые цепи).

Специфика подвижности макромолекул подложки оказывается и на закономерностях изменения $\text{tg } \delta_{\max}$ с изменением частоты приложенного электрического поля. Так, для образцов ПТФЭ+ПАН значение $\text{tg } \delta$ обоих максимумов уменьшается с увеличением частоты, а для ПЭ + ПАН значение $\text{tg } \delta$ первого максимума возрастает, а второго уменьшается с ростом частоты поля. Объяснить подобное поведение затруднительно. Возможно, это связано с разным характером зависимости потенциальных барьеров или параметров распределения времен релаксации от температуры для двух систем в области высоких температур.

На основе анализа данных о диэлектрическом поведении привитого ПАН (рис. 1 и 3) и сведений о сорбционно-диффузационных свойствах привитых систем [1, 3] можно утверждать, что пористая структура, полученная «осаждением» привитых цепей, локализована в тонком слое и образована в этом случае довольно крупными агрегатами макромолекул. Подтверждением этому служит более резкое различие в значениях $\text{tg } \delta$ в области обоих максимумов для случая изолированных макромолекул (рис. 3, кривые 1, 4), чем разница в поведении $\text{tg } \delta$ для структур I и II.

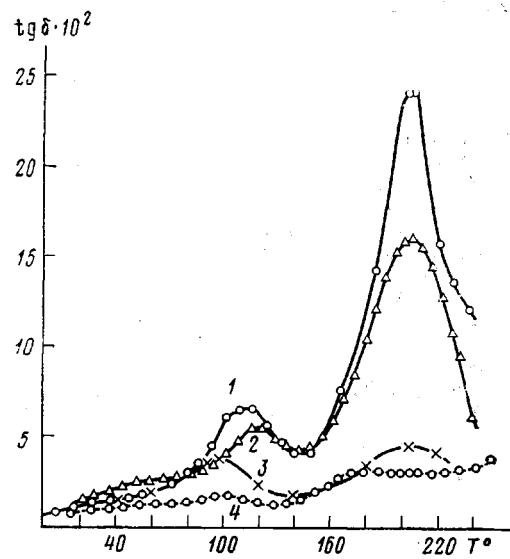


Рис. 3. Зависимость $\text{tg } \delta$ от температуры для ПЭ пленок, модифицированных прививкой ПАН при равномерном распределении по сечению подложки (1, 2) и при локализации привитого полимера в приповерхностной области (3, 4). Количество привитого ПАН 20 (1, 2, 4) и 40 вес.% (3); 2 – пленка 1 после дополнительного облучения в атмосфере N_2 дозой 2200 кДж

Таким образом, диэлектрические свойства привитых систем определяются не только такими общеизвестными факторами, как природа прививаемого мономера, его количество, поглощенная доза ионизирующего излучения, но и более тонкими условиями синтеза привитого сополимера: относительным давлением паров мономера, температурой, мощностью дозы облучения, т. е. условиями, влияющими на распределение привитого полимера по толщине подложки. Необходимо принимать во внимание также и предысторию образца — пребывание его в растворителе, каковым может оказаться и мономер, используемый для прививки, и способ удаления его из образца.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бабкин И. Ю., Гордеев Ю. М., Китаев К. Н., Ковалев Б. А., Красногоров А. И. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 4, с. 842.
2. Красногоров А. И., Табалин Е. Н. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 2, с. 450.
3. Бабкин И. Ю., Красногоров А. И., Китаев К. Н. В кн.: Радиационная граffт-полимеризация (материалы симпозиума). Ташкент: Фан, 1976, с. 148.
4. Бабкин И. Ю., Цеглин Б. Л. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1973, т. 18, № 3, с. 263.
5. Матвеев В. К. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1970, 217 с.
6. Михайлов Г. П., Кабин С. П., Смолянский А. Л. Ж. техн. физики, 1955, т. 25, № 12, с. 2179.
7. Матвеев В. К., Китаев К. Н., Красногоров А. И. Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 2, с. 96.
8. McCullum N. G. J. Polymer Sci., 1959, v. 34, p. 355.

Филиал Научно-исследовательского физико-химического института им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
20.IX.1980

УДК 541.64:542.954

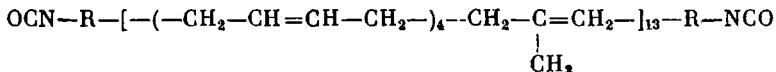
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ САМОЗАТУХАЮЩИХ ЖИРНОАРОМАТИЧЕСКИХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

*Микитаев А. К., Коршак В. В., Шустов Г. Б.,
Алоев В. З.*

Поликонденсационные блок-сополимеры, главные цепи макромолекул которых состоят из эластичных и жестких сегментов, обладают рядом специфических свойств [1–3]. Это связано прежде всего с образованием двухфазной системы.

Цель настоящей работы — получение блок-сополимеров, состоящих из блоков полимеров, резко отличающихся по своим свойствам, а также исследование влияния состава блок-сополимера на его свойства.

В качестве исходных веществ для синтеза блок-сополимеров были использованы дихлордиан (ДХД), бутадиенизопреновый олигомер с концевыми изоцианатными группами (МДЦ) с $M=4000$



и дихлорангидрид терефталевой кислоты (ДХАТК).

ДХД, дигубилдилауринат олова (ДЛО), МДЦ — реактивные продукты. Их применяли без дополнительной очистки. ДХАТК перегоняли в вакууме. Хлорбензол перегоняли (содержание влаги не более 0,05%). Триэтиламин готовили по методике [4]. ММР оценивали кривыми распределения по растворимости, полученными методом турбидиметрического титрования. Турбидиметрическое титрование прово-