

Зависимость $\operatorname{tg} \delta$ от температуры исходной необлученной пленки ПМ-1 характеризуется слабо выраженным релаксационным максимумом при 140° .

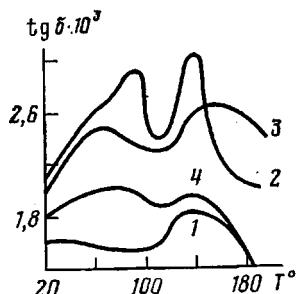


Рис. 7. Зависимости $\operatorname{tg} \delta = f(T)$ исходной (1) и облученной дозой 100 Мрад пленки ПМ-1 спустя 1 (2), 24 ч (3) и 5 сут (4) после облучения

того, что релаксация электретного заряда в исходной и облученной пленке обусловлена не процессами релаксации остаточной поляризации [3], а собственной проводимостью пленки.

Таким образом, облучение пленок ПМ-1 электронами с энергией 900 кэВ дозой 100 Мрад приводит к изменению температурных зависимостей проводимости, тангенса диэлектрических потерь, спектров токов ТСД; эти радиационные изменения носят обратимый характер и практически исчезают через 40 сут после облучения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Борисова М. Э., Койков С. Н. Физика диэлектриков: Учеб. пособие. Л.: Изд-во ЛГУ, 1979, с. 214.
2. Борисова М. Э., Койков С. Н., Парубок В. А., Фомин В. А. Высокомолек. соед. Б., 1975, т. 17, № 6, с. 488.
3. Губкин А. Н. Электреты. Электретный эффект в твердых диэлектриках. М.: Наука, 1978.

Ленинградский политехнический
институт им. М. И. Калинина

Поступила в редакцию
1.VI.1983

УДК 541(64+183)

АНОМАЛИИ СОРБЦИОННО-ДЕСОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНКАХ, ГРАНИЧАЩИХ С ТВЕРДЫМ ТЕЛОМ

*Ремизов Н. А., Чалых А. Е., Попов В. Я.,
Лаврентьев В. В.*

Интерес исследователей к методу спектроскопии многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) [1] может быть объяснен возможным его применением к изучению свойств полимеров на границе раздела фаз [2], процессов диффузии [3, 4] и величин парциальной сорбируемости компонентов смеси [5]. Накопленный к настоящему времени экспериментальный материал по сорбции и диффузии в полимерах относится в основном к свободным образцам. В работе [6] было показано, что массообменные процессы в системе полимер — непроницаемая стенка имеют свои особенности. Так, если десорбция вещества из полиме-

ра с удовлетворительной точностью подчиняется закономерностям диффузии в свободных пленках, то установление сорбционного равновесия требует, как правило, существенно большего времени, чем десорбция. Изучение и интерпретация этих аномалий и являлись целью данной работы.

В исследованиях применяли метод МНПВО, в котором пленки ПЭ низкой плотности отливали при 90° из раствора в *o*-ксилоле (2,5 вес.%) на гладкую полированную поверхность оптической призмы — элемента МНПВО. Элемент МНПВО, выполненный из KRS-5, был рассчитан на 14 отражений и имел угол падения 45° . Толщина пленок ПЭ составляла 40–60 мкм. Низкомолекулярное вещество диффундировало со стороны свободной поверхности пленки, в то время как в прилегаю-

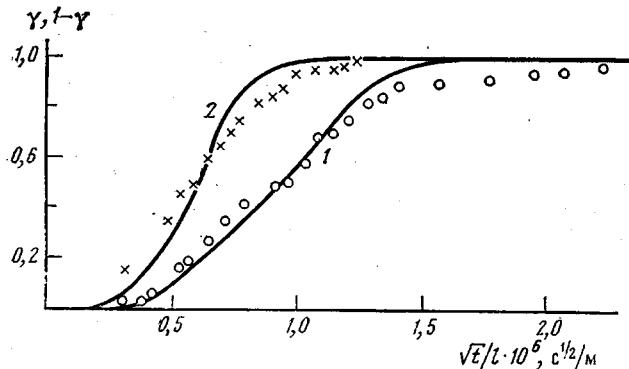


Рис. 1. Зависимость γ при сорбции (1) и $(1-\gamma)$ при десорбции (2) МЭК в ПЭ от времени диффузионного процесса. Точки — экспериментальные результаты по методу МНПВО, сплошные линии — численное решение дифференциальных уравнений

ящих к элементу слоях полимера регистрировали концентрацию диффузанта по полосам поглощения в ИК-спектре. Исследования проводили на спектрофотометре UR-20 при 25° . В качестве диффузантов использовали ацетон, метилэтилкетон (МЭК) и бензол.

Типичные экспериментальные зависимости относительной концентрации диффузанта γ (вблизи элемента МНПВО) от приведенного корня квадратного из времени диффузии \sqrt{t}/l (t — время диффузии, l — толщина образца) представлены на рис. 1 для случая МЭК.

Различия процессов сорбции и десорбции принято объяснять концентрационной зависимостью коэффициентов диффузии [7], которую чаще всего представляют в форме

$$D(\gamma) = D_0 \exp(\alpha\gamma), \quad (1)$$

где D_0 — коэффициент диффузии, экстраполированный к нулевому содержанию диффузанта; α — параметр концентрационной зависимости. Если $\gamma=1$ при насыщении и является безразмерной величиной, то α также безразмерная величина. Однако формальный анализ особенностей кинетических кривых [6] привел к противоречивым выводам. Получилось, что на стадии сорбции должна иметь место сильная отрицательная ($\alpha < 0$) зависимость от концентрации. Вместе с тем для десорбции $\alpha > 0$ и числовые значения D_0 и α согласуются с параметрами, полученными методом интервальной сорбции для тех же образцов.

Другой причиной гистерезиса сорбции [7] могут быть процессы релаксации структуры полимера на границе полимер — пары диффузанта. Исследования образцов сорбционно-весовым методом показали, что сорбция имеет нормальный («фиксовский») характер: равновесная концентрация устанавливается на границе пленки практически мгновенно, многократные сорбции — десорбции хорошо воспроизводятся [6]. Это позволило

сделать вывод о том, что причиной сорбционно-десорбционных аномалий являются не процессы на свободной поверхности пленки и не структурные факторы в объеме образца, а явления на границе полимер — твердое тело. Возможным механизмом могут являться процессы конкурентной адсорбции на поверхности элемента МНПВО: обмен адгезионных связей сегмент полимера — твердое тело на связи сегмента с диффузантом и диффузанта с твердым телом.

Значения параметров уравнений (1) и (5)

Способ определения	$-\lg D_0$	α	$k, \text{с}^{-1}$
По методу интервальной сорбции*	12,27	1,23	—
По методу МНПВО, случай десорбции*	12,41	1,30	—
Теоретические кинетические кривые (рис. 1)	12,40	1,30	-0,20

* По данным работы [6].
Примечание. D_0 измеряли в $\text{м}^2/\text{с}$.

Для проверки этой гипотезы применяли численное моделирование на ЭВМ. В полимерной пленке в целом кинетика сорбции и десорбции записывается обычным уравнением второго закона Фика

$$\frac{\partial \gamma}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D(\gamma) \frac{\partial \gamma}{\partial x} \right], \quad (2)$$

где x — расстояние от поверхности пленки. Для случая плоской пленки на непроницаемой стенке начальными и граничными условиями будут для случая сорбции

$$t=0, \quad 0 \leq x \leq l, \quad \gamma=0$$

$$t>0, \quad x=0, \quad \gamma=1$$

$$x=l, \quad \frac{\partial \gamma}{\partial x}=0$$

для случая десорбции

$$t=0, \quad 0 \leq x \leq l, \quad \gamma=1$$

$$t>0, \quad x=0, \quad \gamma=0$$

$$x=l, \quad \frac{\partial \gamma}{\partial x}=0$$

Процессы в слое пленки, примыкающем к элементу МНПВО ($0,9l < x < l$), моделировали уравнением Фика с членом, характеризующим «химическую реакцию»

$$\frac{\partial \gamma}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D(\gamma) \frac{\partial \gamma}{\partial x} \right] - f(\gamma) \quad (3)$$

Скорость изменения концентрации не просто пропорциональна лапласиану концентрации, а меньше на некоторый член $f(\gamma)$, отражающий наличие лимитирующих диффузию факторов в этом случае.

В настоящее время отсутствуют математические подходы к решению в аналитическом виде уравнений (2)–(3) для случая (1) и произвольной

алгебраической функции $f(\gamma)$, хотя более простые задачи диффузии в слоистых системах при наличии химической реакции рассмотрены в работе [8]. В нашем случае, как и в предыдущей работе [6], применяли численное решение уравнений на ЭВМ [9, 10].

Остановимся на выборе вида функции $f(\gamma)$. Следуя, например, работе [11], в первом приближении можно было бы взять зависимость, характерную для химической реакции первого порядка

$$f(\gamma) = k'(1-\gamma),$$

где k' — константа химической реакции. Однако в этом случае при уменьшении γ в результате десорбции, влияние приграничного слоя продолжает усиливаться. Было решено представить $f(\gamma)$ в виде полинома с корнями $\gamma=0$ и $\gamma=1$. Таким образом, влияние приграничного слоя было бы незначительным при исчезающей малой концентрации диффузанта и при установлении насыщения. Наиболее простой вид функции, удовлетворяющий этому требованию таков

$$f(\gamma) = k\gamma^n(1-\gamma)^m, \quad (4)$$

где n и m — некоторые константы, определяющие форму функции $f(\gamma)$.

Уравнения (2) и (3) были решены с различными значениями параметров уравнения (4); при этом были перебраны сочетания целых и дробных значений n и m от 1 до 3. В каждом случае вначале расчет проводили для различных k с постоянным D_0 , а затем варьировали k и параметр α . Полученные серии кинетических кривых дали возможность отобрать вид функции (4), наиболее хорошо отвечающей экспериментальным зависимостям. Таким видом оказалось соотношение

$$f(\gamma) = k\gamma(1-\gamma)^2 \quad (5)$$

На рис. 1 сплошными линиями показан результат расчетов. Сложность заключалась в том, что при одних и тех же значениях трех параметров D_0 , α и k вычисляли две кривые (сорбционную и десорбционную) и требовалось добиться совпадения с экспериментом и в том, и в другом случае. Представленные на рис. 1 результаты — это некоторый компромиссный вариант; дальнейшим изменением параметров можно добиться лучшего совпадения в одном случае за счет другого. Числовые значения параметров приведены в таблице. Видно, что D_0 и α по данным двух экспериментальных методов близки, а удовлетворительное соответствие между теоретическими кривыми и экспериментальными зависимостями наблюдается в том случае, если при расчете использовали параметры, полученные в одном из методов.

На рис. 2 приведен график зависимости (5). На большей части диапазона концентраций вклад члена $f(\gamma)$ падает с ростом γ . Это можно объяснить увеличением подвижности сегментов полимера с ростом содержания растворителя. При весьма малых концентрациях диффузанта поправочный член в уравнении (5) также становится равным нулю. Это можно объяснить тем, что плотность полимера в граничном слое отличается от его плотности в объеме [12], и небольшое число молекул может сразу разместиться на границе фаз, используя избыток свободного объема в дефектах структуры полимера.

Приведенные результаты свидетельствуют о возможности применять метод МНПВО в сочетании с моделированием на ЭВМ для изучения не только процессов диффузии, но и для явлений, происходящих на границе тонких пленок с подложкой.

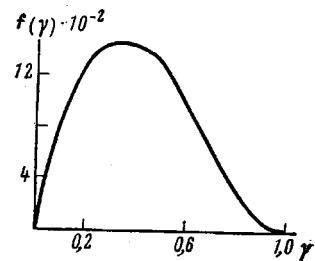


Рис. 2. Зависимость добавочного члена (5) от относительной концентрации

ЛИТЕРАТУРА

1. Харрик Н. Спектроскопия внутреннего отражения. М.: Мир, 1970.
2. Липатов Ю. С. Межфазные явления в полимерах. Киев: Наукова думка, 1980.
3. Попов В. Я., Ремизов Н. А., Лаврентьев В. В. Коллоидн. ж., 1976, т. 38, № 6, с. 1212.
4. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Химия, 1979.
5. Чалых А. Е., Ремизов Н. А. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 12, с. 2531.
6. Ремизов Н. А., Чалых А. Е., Попов В. Я., Лаврентьев В. В. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 8, с. 1630.
7. Роджерс К. В сб.: Конструкционные свойства пластмасс. М.: Химия, 1967, с. 19.
8. Егерев В. К. Диффузионная кинетика в неподвижных средах. М.: Наука, 1970.
9. Buckley D. J., Berger M. J. Polymer Sci., 1962, v. 56, № 163, p. 175.
10. Fels M., Huang R. Y. M. J. Appl. Polymer Sci., 1970, v. 14, № 3, p. 523.
11. Липатов Ю. С., Сергеева Л. М. Адсорбция полимеров. Киев: Наукова думка, 1972.
12. Лаврентьев В. В., Горшков М. М., Вакула В. Л. Докл. АН СССР, 1974, т. 214, № 2, с. 352.

2-й Московский государственный
медицинский институт им. Н. И. Пирогова

Поступила в редакцию
13.VI.1983

Институт физической химии АН СССР

УДК 541.64:546.27

МЕХАНИЗМ ИНИЦИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ N-МЕТИЛЭТИЛЕНИМИНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭФИРАТА ТРЕХФТОРИСТОГО БОРА

*Чекулаева И. А., Фонова И. В., Игнатенко А. В.,
Пономаренко В. А.*

В опубликованной ранее работе [1] представлены результаты исследования механизма инициирования полимеризации N-метилэтиленимина под действием толуолсульфокислоты, структуры активного центра и поведения активного центра в процессе полимеризации. Инициирование полимеризации осуществляется за счет взаимодействия N-метилэтиленимина и толуолсульфокислоты с образованием циклического аммониевого иона и нуклеофильного раскрытия его цикла мономером. Активным центром полимеризации N-метилэтиленимина является циклическая четвертичная аммониевая соль. Наряду с ростом полимерной цепи наблюдается взаимодействие активного центра с третичными аминогруппами полимера, что ведет к обрыву растущего активного центра и к неполной конверсии мономера. Нами было показано [2—4], что при использовании инициатора другого типа — эфирата трехфтористого бора — полимеризация N-метилэтиленимина протекает с количественным выходом полимера линейного строения и заданной ММ.

Полимеризация циклических аминов с эфиратом трехфтористого бора исследована в ряде работ [2—8], однако природа активных центров изучалась только для конидина [5] — одного из представителей бициклических аминов. Полимеризация конидина под действием комплекса конидина и трехфтористого бора в бензole протекает через образование цвиттер-