

рами (доза за импульс $\sim 10^4$ Гр) практически отсутствует ($\leq 0,2\%$). Активная компонента проводимости полимеров на переменном токе изменяется в полном согласии с их РИЭ. Тангенс угла диэлектрических потерь сильно полярных полимеров не уменьшается, а несколько увеличивается при их непрерывном облучении интенсивными потоками ($R_0 \geq 10$ Гр/с) ионизирующего излучения. В наполненных полимерах возможно значительное (до нескольких десятков процентов) увеличение относительной диэлектрической проницаемости за счет радиационной поляризации зерен более проводящего компонента (поляризация типа Максвелла — Вагнера).

ЛИТЕРАТУРА

1. Зубов В. В., Зысин Ю. А., Тутуров Ю. Ф., Хохряков В. Ф. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 12, с. 2634.
2. Зубов В. В. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 3, с. 596.
3. Зубов В. В. Химия высоких энергий, 1977, т. 11, № 6, с. 434.
4. Матвеев В. К., Сурнин В. А., Вайсберг С. Э. Докл. АН СССР, 1977, т. 234, № 5, с. 1122.
5. Матвеев В. К., Сурнин В. А., Вайсберг С. Э. В кн.: Матер. Всес. совещ. «Влияние ионизирующего излучения на диэлектрические материалы, включая полимеры». Душанбе: Дониш, 1979, с. 122.
6. Матвеев В. К., Сурнин В. А. Влияние излучения на диэлектрические свойства полимеров. М.: НИИТЭХИМ, 1979.
7. Тютнев А. П., Саенко В. С., Пожидаев Е. Д. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 1, с. 96.
8. Саенко В. С., Сичкарь В. П., Тютнев А. П., Пожидаев Е. Д. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 7, с. 1540.
9. Тютнев А. П., Сичкарь В. П., Шеленин А. В., Ванников А. В. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 10, с. 2337.
10. Ванников А. В., Матвеев В. К., Сичкарь В. П., Тютнев А. П. Радиационные эффекты в полимерах. Электрические свойства. М.: Наука, 1982, т. 271.
11. Тютнев А. П., Саенко В. С., Пожидаев Е. Д. Докл. АН СССР, 1982, т. 266, № 1, с. 168.
12. Тютнев А. П., Пономарев А. А., Сенина Н. И. В кн.: Действие радиации на изоляционные материалы. Ташкент: Фан, 1977, с. 37.
13. Пономарев А. А., Тютнев А. П., Костюков Н. С., Горбачев Ю. С. Электронная техника. Материалы, 1975, вып. 11, с. 81.
14. Тютнев А. П., Саенко В. С., Абрамов В. Н., Пожидаев Е. Д. Химия высоких энергий, 1983, т. 17, № 4, с. 314.

Московский институт
электронного машиностроения
Институт электрохимии АН СССР

Поступила в редакцию
5.IX.1983

УДК 541.64:539.2

СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ КАПРОНОВОГО ВОЛОКНА С ПОЛИТЭФТОРЭТИЛЕНОМ

Усманов Х. У., Валиев А., Асамов М. К.,
Муратов А., Тягай Э. Д.

Известно довольно много работ, посвященных изучению синтеза и свойств привитых сополимеров капронового волокна с некоторыми мономерами [1—6], а также их структурных особенностей [7—10].

Однако в литературе имеются лишь ограниченные данные о надмолекулярной структуре капронового волокна, которые были бы получены прямыми физическими методами исследования.

В настоящей работе приведены результаты структурных исследований капронового волокна и его привитых сополимеров с ПТФЭ методами ИК-спектроскопии, электронной микроскопии и рентгенографии.

Исследовали капроновое волокно и его привитые сополимеры с ПТФЭ, содержащие от 2 до 60% ПТФЭ от общей массы волокна. Привитые сополимеры были синтезированы γ -облучением ^{60}Co при мощности 6 рад/с и продолжительности облучения от 2 до 18 ч. Привес массы за счет прививки ПТФЭ определяли гравиметрическим методом и по содержанию фтора.

ИК-спектры гомополимера и привитых сополимеров снимали на приборе UR-20 в диапазоне частот 400–4000 cm^{-1} . Образцы готовили прессованием с КBr [11].

Электронно-микроскопические исследования проводили на микроскопах УЭМВ-100К и «Tesla BS-242E» при прямом электронно-оптическом 10 000-кратном

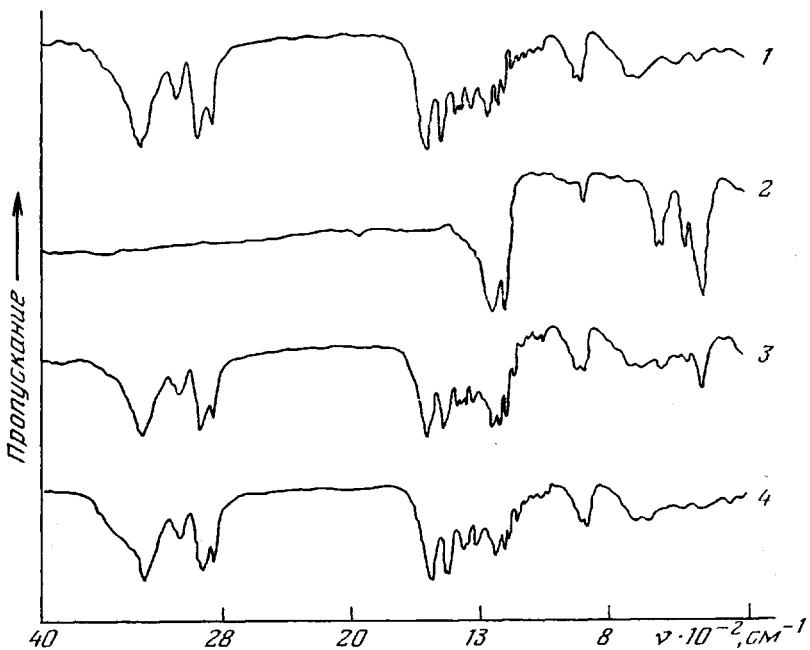


Рис. 1. ИК-спектры исходного капронового волокна (1), ПТФЭ (2), механической смеси капрона: ПТФЭ=80:20% (3) и привитого сополимера капрона с 20% ПТФЭ (4)

увеличении. Препараты готовили методами двухступенчатых платиноуглеродных реагентов [12].

Рентгенографические исследования проводили на дифрактометрах ДРОН-1 и ДРОН-2 и рентгеновском аппарате УРС-55а.

На дифрактометре ДРОН-1 исследования проводили с использованием монохроматизированного CuK_α -излучения при напряжении 35 кВ, силе тока 20 мА по схеме на отражение с вращением образца в плоскости оси гониометра при щелях: выходная 1 мм, приемная 0,1 мм; образец находился в держателе в виде таблетки, состоящей из измельченного волокна.

На дифрактометре ДРОН-2 съемку проводили дважды с помощью круглой диафрагмы диаметром 0,25 мм: в положении волокна вдоль гониометра (экватор) и перпендикулярно оси гониометра (меридиан); образец находился в держателе в виде ориентированного пучка волокон. Дифрактограммы снимали в области углов $2\theta=5-36^\circ$.

Рентгенограммы на УРС-55а снимали на плоскую пленку.

Из ИК-спектров поглощения капрона, ПТФЭ, их механической смеси и привитого сополимера видно (рис. 1), что характер спектра капрона определяется наличием групп $\text{NHC}=\text{O}$ и CH_2 . ИК-спектр ПТФЭ менее богат полосами, так как полимер состоит из однотипных функциональных групп с CF_2 . При рассмотрении ИК-спектра механической смеси капрона и ПТФЭ в соотношении 80:20 наблюдаются полосы поглощения как основного полимера, так и ПТФЭ, существенных изменений в спектре капрона не происходит. В отличие от механической смеси в спектрах привитого сополимера наблюдаются заметные изменения: значительно снижа-

ется интенсивность асимметричных (1235 см^{-1}) и симметричных (1158 см^{-1}) валентных колебаний.

ИК-спектроскопические исследования показали, что изменение интенсивности и появление новых полос в ИК-спектрах привитых сополимеров связано с образованием химической связи между макромолекулами капрона и ПТФЭ.

Электронно-микроскопическим методом было изучено изменение топографии поверхности модифицированных капроновых волокон.

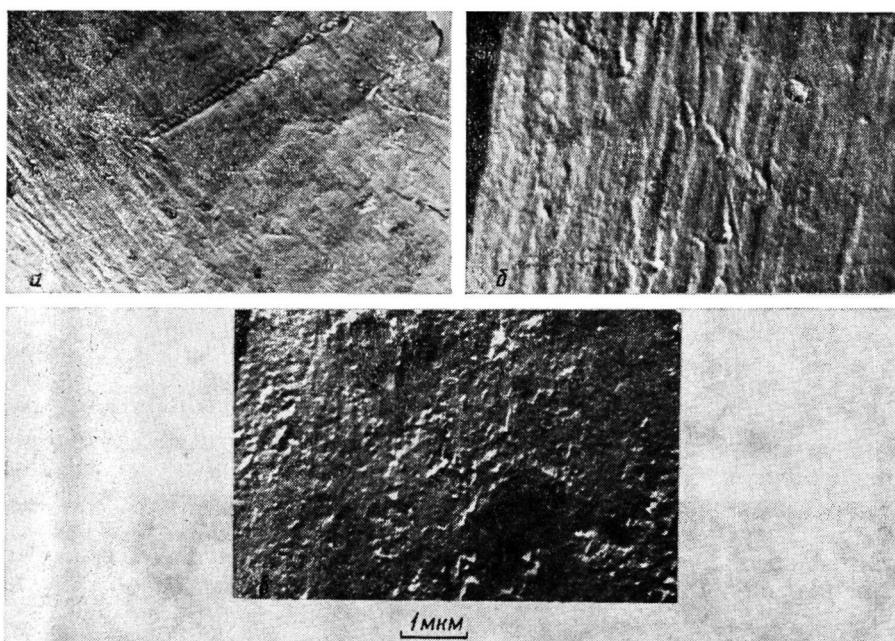


Рис. 2. Электронные микрофотографии реплик поверхности исходного капронового волокна (а), привитого сополимера с 15,2 (б) и 41,5% ПТФЭ (в)

Поверхность исходного капронового волокна характеризуется однородной структурой, наличием ориентированных вдоль оси волокна фибриллярных образований (рис. 2, а). После прививки ПТФЭ в зависимости от его процентного содержания картина поверхности резко меняется (рис. 2, б, в). На поверхности модифицированного капронового волокна с содержанием 15,2% ПТФЭ появляются сферические частицы, наблюдается образование структурных дефектов (бугры, микротрещины). Продольные фибриллярные образования в данном случае сохраняются. По мере увеличения содержания ПТФЭ происходит сглаживание поверхности. На поверхности модифицированного капронового волокна с содержанием ПТФЭ 41,5% наблюдаются крупные сферические образования, продольно ориентированная фибриллярная структура в данном случае отсутствует.

Электронно-микроскопические исследования показали, что процесс прививки приводит к тому, что поверхность волокна как бы покрывается слоем привитого полимера. Сферические частицы, возникающие на поверхности волокон, различаются по размерам, количеству и характеру их распределения в зависимости от содержания ПТФЭ. Появление их способствует устойчивости модифицированных капроновых волокон к действию органических растворителей, минеральных кислот и других химических реагентов (таблица).

Данные таблицы показывают, что при 20%-ном содержании ПТФЭ

в привитом сополимере волокна приобретают устойчивость к действию минеральных кислот при сохранении их механических свойств.

Дополнительные сведения о структуре привитых сополимеров были получены с помощью рентгенографического анализа.

Дифрактограмма исходного капронового волокна (рис. 3, а) характеризуется двумя основными рефлексами при $2\theta=20$ и $22,5^\circ$. Дифрактометрические записи по экватору и меридиану для капрона сильно различа-

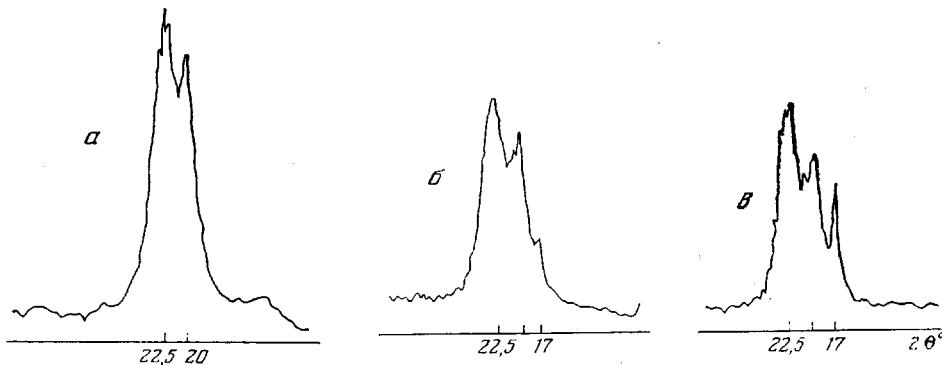


Рис. 3. Дифрактограммы исходного капронового волокна (а), привитого сополимера с 12,4 (б) и 58% ПТФЭ (в)

ются, что свидетельствует о наличии хорошей ориентации в капроновой нити. Прививка ПТФЭ изменяет дифрактограмму капрона, причем характер изменений зависит от степени прививки. При прививке к капрону 2,9% ПТФЭ дифрактограмма капрона претерпевает следующие изменения: уменьшается интенсивность обоих экваториальных рефлексов, присущих капрону, что свидетельствует о некотором уменьшении его кри-

Некоторые физико-механические свойства привитых сополимеров

Образец	Прочность, МН/М ²	Удлинение, %	Устойчивость к действию концентрированных кислот (продолжительность, мин)		
			H ₂ SO ₄	HCl	HNO ₃
Исходный капрон	293	29,5	5,5	2,0	1,1
Облученный капрон	245	27,5	4,3	0,4	0,3
Привитой сополимер капрона с 6,8% ПТФЭ	282	29,5	116,2	48,5	36,3
Привитой сополимер капрона с 20% ПТФЭ	296	30,5	Не растворяется		

сталличности; появляется слабо заметный подъем дифракционной кривой при $2\theta=17^\circ$, обусловленный присутствием ПТФЭ.

С увеличением содержания ПТФЭ до 6,8% на дифрактограмме наблюдается усиление рефлекса при $2\theta=17^\circ$.

При 12,4% ПТФЭ рефлекс при $2\theta=17^\circ$ выявляется более отчетливо, поэтому на фоторентгенограмме этого образца кроме двух отчетливых экваториальных рефлексов наблюдается гораздо более слабый рефлекс в виде кольца (рис. 3, б). Поскольку этот рефлекс принадлежит ПТФЭ, наличие такого рефлекса свидетельствует об отсутствии ориентации в прививаемом полимере.

В случае прививки к капрону ПТФЭ в количестве 37,2% на дифрактограмме сополимера при $2\theta=17^\circ$ наблюдается отчетливый и довольно значительный по интенсивности рефлекс. Для привитого сополимера с привесом 58% высота пика при $2\theta=17^\circ$ (рис. 3, в) увеличивается по сравнению

с предыдущим образцом; на фоторентгенограмме наблюдаются три рефлекса: два в виде дуг, один в виде кольца. На дифрактограмме по экватору имеются три явных рефлекса, а по меридиану один рефлекс при $2\theta = 17^\circ$. Этот факт также свидетельствует об отсутствии ориентации в прививаемом полимере.

Рентгенографические исследования позволяют сделать вывод о том, что кристалличность привитых сополимеров капрона меньше, чем самого капрона, причем с ростом содержания ПТФЭ кристалличность привитых сополимеров падает.

Таким образом, комплексом физических методов исследования показано, что изменение и появление новых полос в ИК-спектрах привитых сополимеров связано с образованием химической связи между макромолекулами капрона и ПТФЭ: процесс прививки приводит к образованию слоя привитого полимера на поверхности волокна, что обусловливает устойчивость его к действию органических растворителей, минеральных кислот и других химических реагентов; степень кристалличности привитых сополимеров уменьшается с увеличением привеса ПТФЭ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Усманов Х. У., Юльчибаев А. А., Валиев А., Хатамов Г. Изв. высш. учебн. заведений. Химия и хим. технол., 1977, т. 20, № 11, с. 1686.
2. Юльчибаев А. А., Усманов Х. У., Асамов М. К., Юльчибаева С., Валиев А. Радикационная графтполимеризация. Ташкент: Фан, 1976, с. 103.
3. Коршак В. В. Успехи химии, 1980, т. 49, № 12, с. 2286.
4. Шалаби С. Э., Афанасьевна И. С. Хим. волокна, 1982, № 2, с. 30.
5. Андриченко Ю. Д., Дружинина Т. В., Афанасьевна И. С., Литвинова Т. А. Хим. волокна, 1982, № 4, с. 40.
6. Lenka Subasim, Nayak Padma L., Tripathy Atanu K. J. Appl. Polymer Sci., 1982, v. 27, № 5, p. 1853.
7. Киреенко О. Ф., Марихин В. А., Мясникова Л. П. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 1, с. 30.
8. Носов М. П., Тарабенко Н. К., Назаренко Т. С., Чайшвили Р. В., Жилемялис Р. Ф., Набаев М. М. Хим. волокна, 1982, № 5, с. 31.
9. Усманов Х. У., Юльчибаев А. А., Валиев А., Ларин П. П. Хим. волокна, 1977, № 4, с. 28.
10. Коршак В. В., Мозгова К. К., Егорова Ю. В. Высокомолек. соед., 1962, т. 4, № 11, с. 1631.
11. O'Connor R. T., Dupre E. F., Mecall E. R. Anal. Chem., 1957, v. 29, № 7, p. 998.
12. Усманов Х. У., Никонович Г. В. Надмолекулярная структура гидратцеллюлозных волокон. Ташкент: Фан, 1974, с. 306.

Ташкентский государственный
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
24.IX. 1983

УДК 541.64:546.22

СОРБЦИЯ ДВУОКИСИ СЕРЫ СИЛАН-СИЛОКСАНОВЫМИ БЛОК-СОПОЛИМЕРАМИ

Волков В. В., Бокарев А. К., Дургарьян С. Г.

Силан-силоксановые блок-сополимеры типа А-Б получали полимеризацией гексаметилциклотрисилоксана «живущим» Li-поливинилtrimетилсиланом (ПВТМС) [1] с раскрытием цикла и образованием блока ПДМС. Изученные блок-сополимеры имели практически постоянную для всех образцов молекулярную массу $M_w = 2 \cdot 10^5$ силанового блока и различную ММ силоксанового блока для блок-сополимера разного состава. Пленки толщиной 75–1000 мкм получали на целлофановой подложке из раствора (10%)