

5. Aldissi M., Rolland M., Schue F. Phys. status solidi. a, 1982, v. 69, № 2, p. 733.
 6. Pochan J., Pochan D., Rommelmann H., Gibson H. Macromolecules, 1981, v. 14, № 1, p. 110.
 7. Gibson H., Pochan J. Macromolecules, 1982, v. 15, № 2, p. 242.
 8. Luttinger L. J. Organ. Chem., 1962, v. 27, № 5, p. 1591.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
27.VI.1984

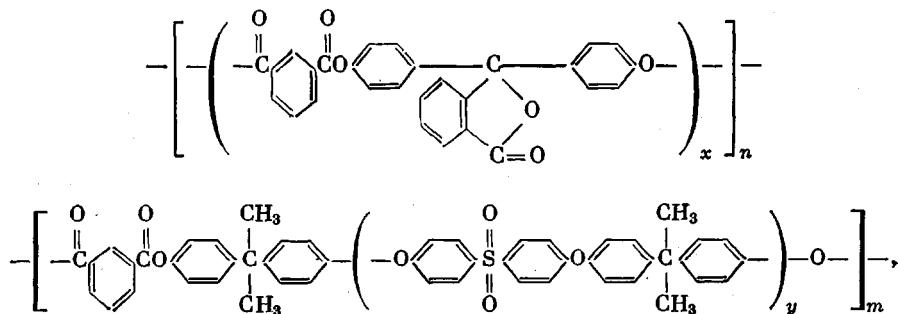
УДК 541.64 : 536.4

**ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ
В ПОЛИАРИЛАТ-ПОЛИАРИЛЕНСУЛЬФОНОКСИДНЫХ
БЛОК-СОПОЛИМЕРАХ, СОСТОЯЩИХ
ИЗ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ БЛОКОВ**

*Воиццев В. С., Дъячкова В. П., Валецкий П. М.,
Сторожук И. П., Коршак В. В.*

Ранее [1–3] были изучены полиарилат-полиариленсульфоноксидные блок-сополимеры с различными степенями полимеризации олигоариленсульфоноксидных (OACO) блоков от 3 до 30 при одинаковом содержании их в количестве 10 вес.%, а также ряд блок-сополимеров типа БФ с одинаковой степенью полимеризации OACO-блоков $y=10$, но с различным содержанием этих блоков от 3 до 90 вес. %.

Установлено, что для полиарилат-полиариленсульфоноксидных блок-сополимеров при невысоких степенях полимеризации OACO-блоков ($y < 15$) образуется однофазная система, вследствие взаимного растворения близких по химической природе блоков, а при более высоких степенях полимеризации ($y \geq 15$) происходит микросегрегация арилатной и ариленсульфоноксидной фаз. Для более глубокого понимания механизма межфазного расслоения в блок-сополимерах поликонденсационного типа, методами токов термостимулированной деполяризации и релаксации дипольной поляризации в настоящей работе изучены зависимости температур переходов обеих фаз от весового соотношения арилатных и ариленсульфоноксидных блоков в полиарилат-полиариленсульфоноксидных блок-сополимерах следующего химического строения:



где $x=1-100$; $n=1-100$; $m=5-20$; $y=100$.

В исследованном ряду блок-сополимеров ФС-3, ФС-5, ФС-20, ФС-35, ФС-50, ФС-70, ФС-90 весовое содержание ОАСО-блоков составляло соответственно 3, 5, 20, 35, 50, 70, 90 вес.% при неизменном значении $y=100$. Блок-сополимеры синтезировали по методике, описанной в работе [1]. Образцы представляли собой прозрачные пленки толщиной 30–40 мкм с серебряными электродами, нанесенными термическим напылением в вакууме. Температурные зависимости токов термоактивированной деполяризации $i_{\text{тад}}$, тангенса угла диэлектрических потерь $\tan \delta$ и диэлектрической проницаемости ϵ' определяли по методикам, описанным ранее [1, 2, 4].

На рис. 1 показаны зависимости $\lg \tan \delta - T$ и $\epsilon' - T$ для блок-сополимеров ФС, в области температур, ограниченной температурами расстекловывания T_g соответствующих высокомолекулярных гомополимеров. Тот факт, что на температурной зависимости $\tan \delta$ наблюдаются два максимума в областях температур, соответствующих расстекловыванию

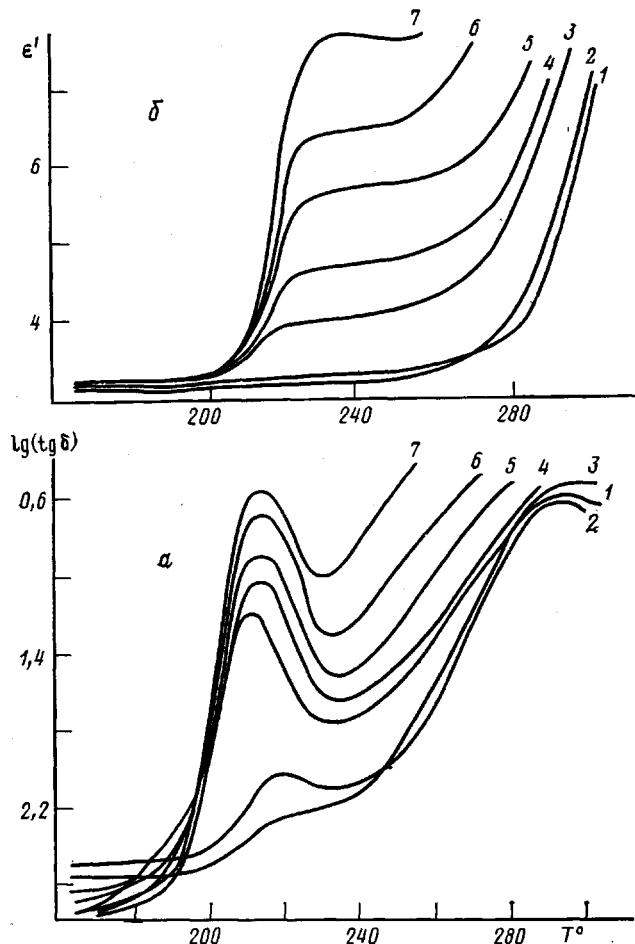


Рис. 1. Температурные зависимости $\lg \tan \delta$ (а) и ϵ' полиарилат-полиариленсульфоноксидных блок-сополимеров (б). Здесь и на рис. 2 содержание ОАСО-блоков, вес.%: 1 – 3, 2 – 5, 3 – 20, 4 – 35, 5 – 50, 6 – 70, 7 – 90

гомополимеров, указывает на наличие микросегрегации фаз. Увеличение интенсивности максимума диэлектрических потерь и наличие скачка диэлектрической проницаемости в области 220° в ряду ФС-3, ФС-5, ФС-20, ..., ФС-90 убедительно свидетельствует о существовании ОАСО-фазы в блок-сополимерах ФС. Кажущаяся энергия активации процесса

дипольно-сегментальной релаксации ариленсульфоноксидной фазы лежит в пределах 6–7,2 эВ. Максимум диэлектрических потерь, обусловленный расстекловыванием более жесткоцепной арилатной фазы, отчетливо проявляется в области 290° только для блок-сополимеров с низким содержанием ОАСО-блоков, так как для блок-сополимеров с содержанием ОАСО-блоков более 35 вес.% он полностью маскируется сквозной электропроводностью образцов.

Более четко релаксационные процессы в результате расстекловывания арилатной и ариленсульфоноксидной фаз наблюдаются на температурных зависимостях логарифмов плотностей токов термостимулированной деполяризации (рис. 2). Положение на температурной шкале

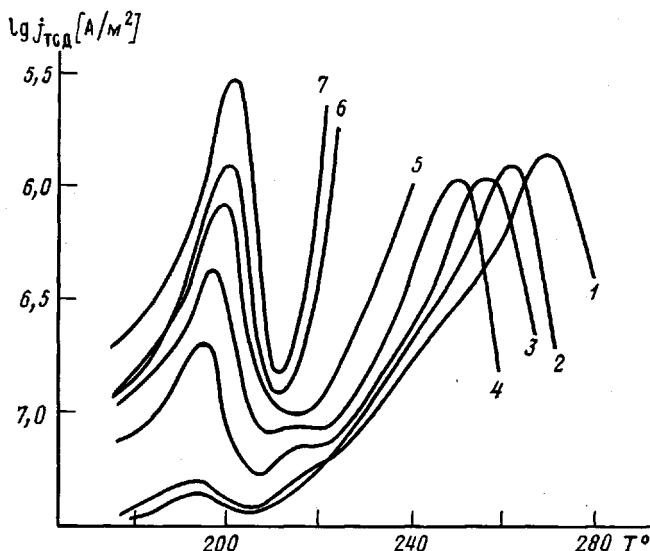


Рис. 2. Температурные зависимости тока термостимулированной деполяризации для полиарилат-полиариленсульфоноксидных блок-сополимеров

максимума тока ТСД, обусловленного расстекловыванием ОАСО-фазы почти не изменяется в ряду ФС-3, ФС-5, ..., ФС-90 (в области 195°). В то же время положение максимума, проявляющегося при расстекловывании арилатной фазы, заметно смещается в сторону более низких значений при увеличении содержания ОАСО-блоков. Интенсивности максимумов тока ТСД изменяются пропорционально весовому содержанию соответствующих блоков.

На рис. 3 представлены значения температур максимумов тока ТСД, соответствующих температурам расстекловывания ариленсульфон-оксидной (T_{1g}) и арилатной (T_{2g}) фаз в ряду блок-сополимеров ФС, и для сравнения величины температур T_g^* максимума тока ТСД для блок-сополимеров ряда БФ, соответствующие температурам расстекловывания общей арилат-ариленсульфоноксидной фазы. Видно, что в ряду БФ величина температуры T_g^* монотонно уменьшается по мере возрастания весового содержания ОАСО-блоков. Важно отметить, что значения T_g^* совпадают с величинами T_{2g} лишь в области малых содержаний ОАСО-блоков до 5 вес.%, а также с величинами T_{1g} при содержании ОАСО-блоков от 70 вес.% и выше. Наблюдаемый характер зависимостей T_{1g} , T_{2g} и T_g^* от весового содержания ОАСО-блоков свидетельствует о принципиальном различии совместимости ариленсульфоноксидных и арилатных блоков в блок-сополимерах БФ и ФС. Чтобы лучше понять влияние степени полимеризации ОАСО-блоков на свойства блок-сополимеров, ме-

тодом токов ТСД определена температура расстекловывания (размягчения) T_{1g}^* гомополимеров олигоариленсульфоноксидов со степенями полимеризации $y=3; 5; 10; 15; 20; 30; 50$ и 100 (рис. 4). Резкое изменение температур размягчения наблюдается для ОАСО со степенями полимеризации от 3 до 15 . Для ОАСО, имеющих $y \geq 15$, значения T_{1g}^* возрастают незначительно. Наблюдаемое изменение T_{1g}^* в функции от

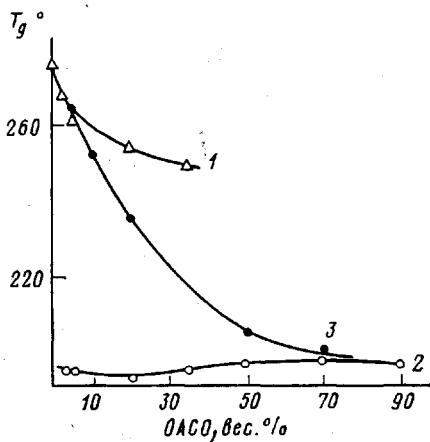


Рис. 3

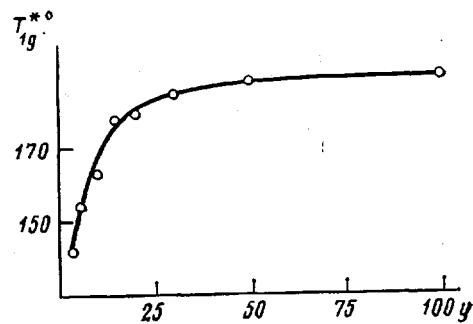


Рис. 4

Рис. 3. Зависимости температур расстекловывания от весового содержания ОАСО-блоков в полиарилат-полиариленсульфоноксидных блок-сополимерах ФС и БФ: $1 - T_{2g}$, $2 - T_{1g}$, $3 - T_g$ *

Рис. 4. Зависимость температур расстекловывания (размягчения) для олигоариленсульфоноксидов от степени их полимеризации

y позволяет заключить, что при степени полимеризации $y \approx 15$ молекулярная масса достигает значения молекулярной массы статистического сегмента макромолекулы [5, 6]. Следовательно, ОАСО, имеющие степень полимеризации < 15 , можно отнести к низкомолекулярным членам полимергомологического ряда. Исходя из этого, низкомолекулярные ОАСО-блоки не образуют самостоятельной фазы в блок-сополимере БФ, они статистически равномерно распределены между близкими по химической природе арилатными макромолекулами, в результате чего оказывают максимальное пластифицирующее действие на арилатную фазу.

Известно [7], что с увеличением ММ блоков в блок-сополимерах параметр их взаимодействия уменьшается, что приводит к их несовместимости. Действительно, для полиарилат-полиариленсульфоноксидных блок-сополимеров, когда ОАСО-блоки становятся высокомолекулярными вследствие их несовместимости с арилатными блоками, они образуют самостоятельную фазу, хотя полного разделения фаз не наблюдается. Можно говорить, что в арилатную фазу входят отдельные участки ОАСО-блоков, в результате чего небольшой пластифицирующий эффект остается.

Температура расстекловывания ариленсульфоноксидной фазы почти не изменяется во всем ряду блок-сополимеров ФС и лежит вблизи 195° . Незначительное превышение на $5-7^\circ$ значений T_{1g}^* для блок-сополимеров ФС по сравнению с T_{1g}^* для гомополимера ОАСО ($y=100$) может быть связано с небольшим «загрязнением» ариленсульфоноксидной фазы арилатными блоками.

Для образцов ФС-5, ФС-20 и ФС-35 на температурных зависимостях тока ТСД (рис. 2) между двумя релаксационными максимумами, соответствующими дипольно-сегментальным процессам в арилатной и ариленсульфоноксидной фазах, наблюдается достаточно заметный релакса-

ционный максимум при 215°. По-видимому, он обусловлен расстекловыванием переходного слоя, образованного на границе раздела фаз и состоящего в основном из ариленсульфоноксидной матрицы с диспергированными в ней доменами арилатной компоненты, играющими роль узлов физической сетки. Кажущаяся энергия активации этого процесса лежит в пределах 3,4–4,1 эВ. Судя по интенсивности максимума тока ТСД, переходный слой занимает не более 2–3 вес.%. Для блок-сополимеров ФС-50, ФС-70 и ФС-90 зафиксировать максимум тока ТСД, связанный с расстекловыванием как переходного слоя, так и арилатной фазы, не удается в результате резкого возрастания сквозной электропроводности образцов в области температур >200°.

Таким образом, можно сделать следующий вывод: в блок-сополимерах, состоящих из близких по строению блоков полиарилата и олиго-ариленсульфоноксида, основным параметром, определяющим фазовое состояние блок-сополимера, является молекулярная масса ОАСО-блоков. При молекулярных массах ОАСО-блоков, меньших молекулярной массы статистического сегмента полиариленсульфоноксида, микросегрегации блоков в блок-сополимере не происходит, а при больших – образуются в основном двухфазные системы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вощев В. С., Белоглазов В. А., Сторожук И. П., Мордвинов В. В., Валецкий П. М., Виноградова С. В., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 10, с. 2197.
2. Широкова Л. В., Сторожук И. П., Вощев В. С., Белоглазов В. А., Еремин В. С., Валецкий П. М., Роговина Л. З., Слонимский Г. Л., Виноградова С. В., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 9, с. 1974.
3. Вощев В. С., Валецкий П. М., Белоглазов В. А., Еремин В. С., Сторожук И. П. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 1, с. 124.
4. Вощев В. С., Бурцева Т. А., Вощева О. В., Валецкий П. М., Коршак В. В. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 12, с. 912.
5. Каргин В. А., Слонимский Г. Л. Краткие очерки по физико-химии полимеров, 2-ое изд. М.: Химия, 1967, с. 232.
6. Аскадский А. А. Деформация полимеров. М.: Химия, 1973, с. 448.
7. Роговина Л. З., Слонимский Г. Л. Успехи химии, 1977, т. 46, № 10, с. 1871.

Воронежский сельскохозяйственный
институт им. К. Д. Глинки

Поступила в редакцию
28.VI.1984

УДК 541.64:539.199

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СПЕКТРА РЕЛАКСАТОРОВ ПО ДАННЫМ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА ДЛЯ ПОЛИМЕРОВ

Забашта Ю.Ф., Карновская А. И.

Для микроскопической интерпретации диэлектрических свойств полимеров часто привлекают представление об активационном механизме, согласно которому некоторая частица (или группа частиц) – релаксатор за среднее время τ может совершать термоактивируемые перескоки из одного положения равновесия в другое, энергии которых отличаются на величину V . При этом для диэлектрической проницаемости ϵ' в случае $\omega \ll 1$ (ω – частота внешнего поля, τ – время релаксации) получают выражение [1]

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{4\pi N \mu^2}{3RT} \cdot \frac{\exp(-V/RT)}{[1 + \exp(-V/RT)]^2} \cdot \quad (1)$$