

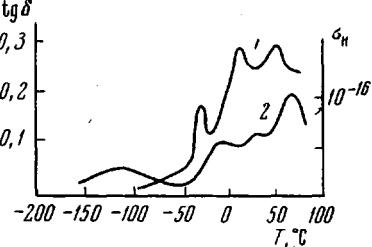
**СВЯЗЬ ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННОГО ТОКА  
В  $\gamma$ -ОБЛУЧЕННЫХ ПОЛИМЕРАХ С МОЛЕКУЛЯРНЫМИ  
ДВИЖЕНИЯМИ**

*V. P. Сичкаръ, С. Э. Вайсберг, В. Л. Карпов*

Исследования кривых термостимулированного тока (ТСТ) в ряде полимеров, предварительно облученных при низкой температуре  $\gamma$ -излучением  $\text{Co}^{60}$  [1], показали, что эти кривые по температурному положению максимумов и по значениям кажущейся энергии активации, соответствующих им процессов, вычисленным из наклона линейных участков нара-

стания тока в максимуме, хорошо коррелируют с соответствующими характеристиками молекулярных движений в этих же полимерах. Такой вывод согласуется также с обнаруженной в работе [2] корреляцией между кривыми ТСТ и кинетикой гибели свободных радикалов при повышении температуры.

Аналогичная корреляция с молекулярными движениями установлена и для радиотермолюминесценции [3, 4]. Следует заметить, что метод ТСТ позволяет проследить такую корреляцию до более высоких температур, чем метод радиотермолюминесценции, поскольку при нагревании выше  $0^\circ$  термолюминесценция практически прекращается, тогда как ТСТ продолжает возрастать, давая в ряде случаев новые максимумы.



Зависимость от температуры термостимулированной электропроводности ( $\sigma_n$ ) (кривая 1) и тангенса угла динамических-механических потерь ( $\text{tg } \delta$  на частоте  $25 \text{ гц}$ ) [5] (кривая 2) для полиэтилена низкой плотности

В данной работе привлекается ряд дополнительных данных, свидетельствующих о связи ТСТ в облученных при низких температурах полимерах с молекулярными движениями. Нами были исследованы кривые ТСТ (при скорости нагревания  $0,7\text{--}1,0 \text{ град}/\text{мин}$ ) некоторых практически аморфных (политрифтогорхлорэтилен (Ф-3), поливинилхлорид (ПВХ), полистирол (ПС)) и частично кристаллических (полиэтилен низкой плотности (ПЭ), политетрафторэтилен (Ф-4), полипропилен (ПП) полимеров (технические пленки толщиной  $25\text{--}100 \mu\text{м}$ ) в широком диапазоне температур. Методика наших экспериментов описана в работе [1]. На рисунке приведено для сравнения изменение тангенса угла динамических механических потерь (частота  $25 \text{ гц}$ ) [5] и термостимулированного тока для ПЭ в интервале температур  $-150\text{--}+100^\circ$ . В таблице суммированы данные по температурам максимумов кривых ТСТ и кажущимся энергиям активации соответствующих процессов, а также данные ряда работ [6—13] по температурам релаксационных максимумов для динамических и диэлектрических потерь на низких и средних частотах ( $10^{-1}\text{--}10^4 \text{ гц}$ ) и кажущимся энергиям активации соответствующих процессов в перечисленных выше полимерах; приводятся также взятые из литературы данные по энергиям активации молекулярных движений, определенные методом ЯМР.

Из рисунка и таблицы видно, что максимумы ТСТ наблюдаются в тех же областях температур, что и релаксационные максимумы при динамических механических, а также диэлектрических измерениях на низких и средних частотах. Что же касается кажущейся энергии активации, то несмотря на различия в абсолютных значениях этой величины, определенной

**Сопоставление температур максимумов ТСТ и кажущихся энергий активации соответствующих процессов с аналогичными характеристиками для релаксационных максимумов**

Полимер	Максимумы ТСТ		Релаксационные максимумы				литература
	T, °К	кажущаяся энергия активации, ккал/моль	T, °К	динамические механические измерения	диэлектрические измерения	ЯМР	
Полиэтилен низкой плотности	—	—	153—173	—	—	—	[5, 7]
	250—280	12,6	250—273	26—38	26—38	11,5	
	295—305	—	293—303	—	—	—	
	330—340	—	333—343	—	—	—	
Политетрафторэтилен	—	—	198—208	15—20	—	—	[6, 9, 10]
	230—250	11	240—260	22	—	—	
	340—360	16	300—330	32	—	—	
	~430	—	440—440	70—87	—	—	
	~530	—	550	—	—	—	
Полипропилен (атактический)	240—250	6,7	190—250	13	—	—	[7]
	~300	12	273—330	40	—	—	
Поливинилхлорид (не пластифицированный)	270—280	2,7	~280	15—20	—	10,4	[7, 11, 12]
	380	26	360—380	77—80	—	—	
Политрифторметилен	268—286	3,7	240—273	21	18	1,6	[7, 8]
Полистирол (атактический)	—	—	370—380	—	—	—	[7, 13]
	240—270	—	150—200	—	8,5	—	
	370	10,8	250—310	—	—	—	
			~375	38	78,8	9,6	

разными методами (из-за свойственного каждому методу отличия кажущейся энергии активации от истинного ее значения, присущего молекулярным движениям), в этом случае также прослеживается четкая корреляция в относительном изменении кажущейся энергии активации при переходе от одного максимума к другому.

### Выводы

1. Экспериментально получены данные по термостимулированному току для  $\gamma$ -облученных при низкой температуре полиэтилена низкой плотности, полипропилена (атактического), полистирола (атактического), политрифторметилена, политетрафторэтилена, поливинилхлорида.

2. Полученные данные сопоставлены по температурам максимумов и кажущимся энергиям активации соответствующих им процессов с данными других работ, связанных с динамическими механическими, а также диэлектрическими измерениями на низких и средних частотах и измерениями методом ЯМР.

3. Обнаруженная корреляция свидетельствует о связи ТСТ в полимерах с молекулярными движениями.

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
12 V 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Сичкарь, С. Э. Вайсберг, В. Л. Карпов, Химия высоких энергий, 1, 561, 1967.
2. Е. Л. Франкевич, В. Л. Тальрозе, Труды II Всесоюзного совещания по радиационной химии, Изд-во АН СССР, 1962, стр. 562.

3. В. Г. Никольский, Н. Я. Бубен, Докл. АН СССР, **134**, 134, 1960.
  4. R. Partridge, J. Polymer Sci., A3, 2807, 1965.
  5. L. H. Willbourn, Trans. Faraday Soc., **54**, 717, 1958.
  6. J. Onzawa, J. Wada, J. Appl. Phys. Japan, **3**, 436, 1964.
  7. A. Woodward, J. Sauer, Physics and Chemistry of the Organic Solid State, **2**, 673, 1965.
  8. H. A. Flocke, Kolloid-Z., **180**, 118, 1961.
  9. Г. М. Бартенев, Ю. В. Зеленев, Механика полимеров, 1969, 36.
  10. J. Wada, J. Phys. Soc. Japan, **16**, 1226, 1961.
  11. A. Odajima, J. Chem. Phys., **23**, 1959, 1955.
  12. K. Schmieder, K. Wolf, Kolloid-Z., **134**, 149, 1953.
  13. K. Huff, F. Muller, Kolloid-Z., **153**, 5, 1957.
- 

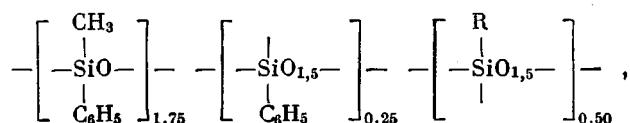
УДК 541.64:678.84

## О ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ С СИЛОКСАНОВЫМИ И УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫМИ СВЯЗЯМИ

*B. B. Северный, C. P. Нанушьян, M. B. Фромберг,  
A. С. Черничкина, T. С. Бебчук, Г. Й. Пашинцева,  
К. А. Андрианов*

Ранее нами была изучена термическая стабильность полиорганосилоксанов, структурированных углерод-углеродными мостиками, и показано, что полисилоксаны, структурированные в результате полимеризации винильных групп исходных олигомеров, имеют повышенную термическую стабильность.

Целью данной работы явилось изучение термостабильности и характера термоокислительной деструкции полиорганосилоксанов, содержащих винильные группы; для сравнения были использованы полисилоксаны, содержащие вместо винильных этильные группы. В работе применяли близкие по составу олигомеры: олигометилфенилвинилсилоксан (I) и олигометилфенилэтилсилоксан (II), полученные путем совместного гидролиза соответствующих органохлорсиланов в кислой среде. Соотношения исходных органохлорсиланов при согидролизе составляли (мол. %): для олигомера I —  $C_6H_5(CH_3)SiCl_2 : C_6H_5SiCl_3 : CH_2 = CHSiCl_3 = 70 : 10 : 20$ ; для олигомера II —  $C_6H_5(CH_3)SiCl_2 : C_6H_5SiCl_3 : C_2H_5SiCl_3 = 70 : 10 : 20$ . Брутто-формула элементарного звена олигомеров приведена ниже:



где  $R - CH=CH_2$  (I) и  $C_2H_5$  (II).

Термическую стабильность отверженных образцов олигомеров I и II изучали методом динамической термогравиметрии (рис. 1) и в процессе длительного изотермического старения при  $350^\circ$  (рис. 2). С целью обеспечения одинаковых условий деструкции при изотермическом старении в оба образца обоих олигомеров было введено одинаковое количество инициатора (перекись дикумила) и старение равных навесок производилось в блоках одинакового размера.

Как видно из рис. 1 и 2, полимер на основе олигомера I имеет более высокую термическую стабильность в сравнении с полимером на основе