

Освобождение значительного числа электронов, захваченных радикалами, и переброс избежавших их рекомбинации в зону проводимости диэлектрика, может, согласно [6], обеспечить начало процесса ударной ионизации и пробой диэлектрика. По-видимому, этим и объясняется заметный спад значения  $E_{\text{пр}}$  полимера после его контакта с воздухом. Дальнейшее возрастание его до исходного значения при хранении полимерного диэлектрика на воздухе, очевидно, связано с постепенным расходованием ловушек вследствие гибели свободных радикалов, захвативших электроны. Это подтверждается сопоставлением кинетической кривой гибели свободных радикалов (которая должна быть идентична таковой для свободных радикалов, захвативших электроны) с графиком изменения электрической прочности  $E_{\text{пр}}$  от времени хранения «состаренного» образца ПЭ на воздухе.

Как видно из рис. 2, после впуска в ячейку воздуха наблюдается синхронное уменьшение концентрации свободных радикалов и восстановление  $E_{\text{пр}}$ . Однако полного восстановления  $E_{\text{пр}}$  до исходного значения не достигается, что, вероятно, связано с некоторыми необратимыми изменениями, произошедшими в структуре полимера.

Сектор радиационных исследований АН АзербССР

Поступила в редакцию  
16 VI 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Койков, А. Н. Цикун, Электрическое старение твердых диэлектриков, «Энергия», 1968.
2. М. А. Багиров, В. П. Малин, С. А. Абасов, Воздействие электрических разрядов на полимерные диэлектрики, «Элм», Баку, 1975.
3. Г. И. Сканави, Физика диэлектриков, «Физматгиз», 1958, стр. 25.
4. K. Yakagie, K. Shinozaki, В сб. Материалы конференции по электрической изоляции, ВНИИЭМ, 1965, стр. 20.
5. Е. К. Завадовская, А. П. Арьянов, Т. П. Антипин, Химия высоких энергий, 9, 361, 1975.
6. H. Fröhlich, Proc. Roy. Soc., A138, 532, 1947.

УДК 541.64:539.3

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ПРОЦЕССА РАЗРУШЕНИЯ И СТРУКТУРНО-ЧУВСТВИТЕЛЬНОГО КОЭФФИЦИЕНТА НЕКОТОРЫХ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ

*Соколов Ю. И., Клименко И. Б., Грачев В. И.,  
Безпрозванных А. В., Вольф Л. А., Кошкина Л. Г.,  
Мадорская Л. Я., Логинова Н. Н., Панишин Ю. А.*

Энергия активации процесса разрушения  $U_0$  и структурно-чувствительный коэффициент  $\gamma$  входят в качестве параметров в известную формулу температурно-временной зависимости твердых тел [1]

$$\tau = \tau_0 e^{(U_0 - \gamma \sigma)/RT}, \quad (1)$$

где  $\tau$  — долговечность образца, т. е. время между моментом нагрузки и моментом разрыва образца;  $\sigma$  — разрывное напряжение;  $T$  — абсолютная температура;  $R$  — универсальная газовая постоянная.

Определив опытным путем зависимость разрывного напряжения от температуры  $T$  по формуле (1), можно определить  $U_0$  и  $\gamma$  для различных полимеров.

В данной работе определяли энергию активации процесса разрушения и структурно-чувствительный коэффициент предельно ориентированных полимерных пленок.

Ориентацию проводили путем вытяжки пленок при различных температурах. Для каждой пленки при определенной температуре характерно свое предельно достижимое значение степени вытяжки  $\lambda_{\text{пред}}$  ( $\lambda_{\text{пред}}$  — отношение длины растянутого образца перед самым моментом разрыва к его первоначальной длине). Установив опытным путем температурную зависимость  $\lambda_{\text{пред}}$ , можно определить ту температуру, при которой имеется максимально возможное значение  $\lambda_{\text{пред}}$ . В дальнейшем при определении  $U_0$  и  $\gamma$  использовали именно такие максимально вытянутые образцы полимерных пленок.

Объектом исследования служили поливинилфторид (ПВФ), поливинилиденфторид (ПВДФ) и их модифицированные гексафторацетоном (ГФА) аналоги ПВФ-М и ПВДФ-М (содержание звеньев  $-\text{O}-\text{C}-$  2–5 мол.%). Для указанных фторполимер-



ных материалов экспериментальные значения  $U_0$  и  $\gamma$  получены впервые.

Известно, что ПВД и ПВДФ являются высокопрочными и высококристаллическими полимерами, причем в силу последнего они обладают сравнительно невысокими значениями относительного удлинения при вытяжке ( $\epsilon=10$ –100%). Введение звеньев модифицирующего сополимера, в данном случае ГФА, практически не вызывает существенного изменения прочности, приводит к резкому снижению кристалличности. Так, кристалличность ПВФ и ПВДФ составляет 60–65%, в то время как их модифицированные аналоги ПВФ-М и ПВДФ-М имеют кристалличность порядка 40–45 и 28–30% соответственно. Снижение кристалличности образцов сопровождается изменением  $\epsilon$  (табл. 1), в которой приведены некоторые характеристики рассматриваемых полимеров.

Образцы исследовали в виде пленок, полученных поливочным методом.

В табл. 2 представлены некоторые данные по методике их приготовления. Температурную зависимость ориентационной вытяжки пленок определяли на установке локального нагрева. Для определения  $U_0$  и  $\gamma$  у предельно ориентированных полимеров (размеры образцов: длина 10 мм, ширина ~1 мм, толщина 4–10 мкм) измеряли зависимость разрывной прочности пленок от температуры при одинаковых временах разрушения ( $t=1$  сек). Разрывную прочность определяли как среднее арифметическое из двадцати измерений.

Таблица 1  
Некоторые свойства исследованных фторсодержащих полимеров

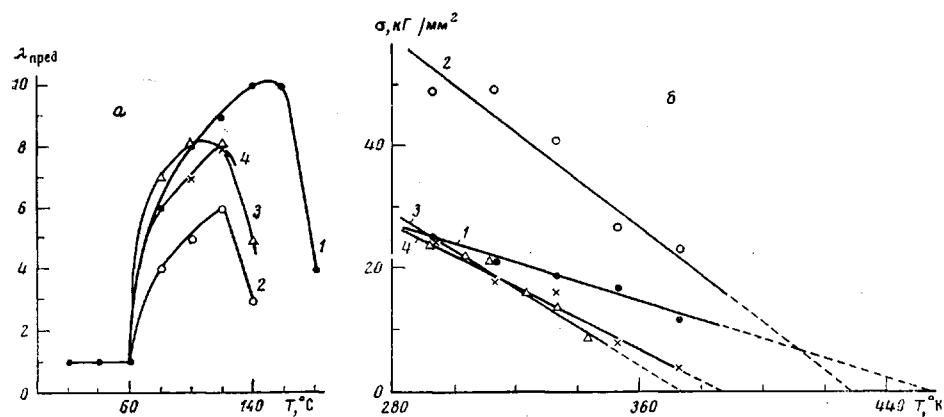
Полимер	* Механические свойства		Теплостойкость		** Кристалличность, %
	$\sigma, \text{kG/cm}^2$	$\epsilon, \%$	по Вика [2], °C	по НИИПП [2], °C	
ПВФ	500	80	120	205	60–65
ПВДФ	600	20	98	172	60–65
ПВФ-М	400	100	105	190	40–45
ПВДФ-М	500	300	90	165	28–30

\* Механические свойства полимеров определены на прессованных образцах.

\*\* Определено рентгеноструктурным анализом по методу Германа и Вейдингера [3] на прессованных пленках толщиной 100 мкм.

Таблица 2  
Некоторые данные по методике приготовления пленок полимеров

Полимер	Растворитель	Концентрация полимеров в растворе, вес. %	Температура вытяжки пленки, °C	Степень ориентационной вытяжки
ПВФ	ДМФ	2,5	140	10
ПВДФ	»	2,5	120	6
ПВФ-М	»	2,5	120	8
ПВДФ-М	Ацетон	2,5	120	8



Зависимость предельной степени вытяжки (а) и разрывного напряжения пленок ПВФ (1), ПВДФ (2), ПВФ-М (3), ПВДФ-М (4) (б) от температуры

На рисунке, а, представлена зависимость предельной степени ориентационной вытяжки пленок от температуры. Из рисунка видно, что величина  $\lambda_{\text{пред}}$  у ПВФ намного выше, чем у ПВДФ, что, по-видимому, связано с более сильным межмолекулярным взаимодействием макромолекул ПВФ по сравнению с ПВДФ. Последнее хорошо коррелирует также с данными по теплостойкости по Вика указанных полимеров (табл. 1).

Данные рисунка указывают также и на то, что на величину  $\lambda_{\text{пред}}$  влияют оба показателя механических свойств ( $\sigma$  и  $\epsilon$ ). Так, снижение величины  $\sigma$  при практически одинаковых значениях  $\epsilon$  (для ПВФ и ПВФ-М) приводит к уменьшению ориентационной вытяжки полимерных пленок. В то же время значительное увеличение податливости материала (более чем в 10 раз) даже при некотором снижении его прочности приводит к заметному увеличению  $\lambda_{\text{пред}}$  ( $\lambda_{\text{пред}} \text{ ПВДФ} = 6$ ,  $\lambda_{\text{пред}} \text{ ПВДФ-М} = 8$ ). Следует также отметить, что после достижения максимального значения  $\lambda_{\text{пред}}$  резко уменьшается вплоть до начала плавления образцов: 200° (ПВФ), 180° (ПВФ-М), 160° (ПВДФ) и 140° (ПВДФ-М).

Из рисунка, б по методике, подробно описанной ранее [4, 5], рассчитаны  $U_0$  и  $\gamma$ . Эти значения  $U_0$  и  $\gamma$  для исследованных полимерных пленок представлены в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что  $U_0$  для пленок ПВФ и ПВДФ имеет одно и то же значение (26–27 ккал/моль). Равенство энергии активации процесса разрушения, очевидно, объясняется тем, что она для предельно ориентированных полимеров практически равна энергии химической связи основной цепи, которая для данных двух полимеров одинакова.

Интересно отметить, что значение  $U_0$ , рассчитанное по той же методике для импортных образцов фторсодержащих полимеров «Теслар 20» и «Теслар 40» на основании данных работы [6], получалось равным тоже 27 ккал/моль.

Таблица 3  
Значения  $U_0$  и  $\gamma$ , экспериментально полученные  
для пленок фторсодержащих полимеров

Полимер	$U_0$ , ккал/моль	$\gamma$ , ккал·мм <sup>2</sup> /моль·нГ
ПВФ	$27 \pm 1$	$0,39 \pm 0,05$
ПВДФ	$26 \pm 1$	$0,15 \pm 0,03$
ПВФ-М	$22,4 \pm 0,4$	$0,19 \pm 0,02$
ПВДФ-М	$23,2 \pm 0,4$	$0,23 \pm 0,03$

Введение звеньев ГФА приводит к появлению в основной цепи ПВФ-М и ПВДФ-М ослабленных связей С—О—С, что сразу находит отражение в пониженном значении  $U_0$  на 4–5 ккал/моль.

При равенстве  $U_0$  для ПВФ и ПВДФ величина  $1/\gamma$  однозначно определяет для данной температуры величину разрывного напряжения  $\sigma : \sigma \sim 1/\gamma$ . Например, как видно из рисунка, б, при  $60^\circ$  для ПВДФ  $\sigma = 38$  кГ/мм<sup>2</sup> ( $\gamma = -0,15$  ккал·мм<sup>2</sup>/моль·кГ), а для ПВФ  $\sigma = 18$  кГ/мм<sup>2</sup> ( $\gamma = 0,39$  ккал·мм<sup>2</sup>/моль·кГ).

Уменьшение величины  $\gamma$  у ПВФ-М по сравнению с ПВФ при одновременном уменьшении разрывного напряжения (см. рисунок, б и табл. 1 и 3), по-видимому, можно объяснить уменьшением  $U_0$  для модифицированного полимера.

Ленинградский институт текстильной и легкой промышленности им. С. М. Кирова  
Научно-производственное объединение  
«Пластполимер»

Поступила в редакцию  
20 VI 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Журков, Т. П. Санфирова, Докл. АН СССР, 101, 237, 1955.
2. А. М. Горопцева, К. В. Белогородская, В. М. Бондаренко, Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений, «Химия», 1972, стр. 99.
3. М. А. Мартынов, К. А. Вылегжанина, Рентгенография полимеров, «Химия», 1972, стр. 14.
4. С. Н. Журков, С. А. Абасов, Высокомолек. соед., 3, 441, 1961.
5. Ю. И. Соколов, И. Б. Клименко, В. И. Грачев, Высокомолек. соед., A18, 2506, 1976.
6. В. Л. Симир, Б. А. Кюри, Химия и технол. полимеров, 1961, 13.

УДК 541.64:547.1'128

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИХРОМДИОРГАНОСИЛОКСАНОВ

Шапкин Н. П., Щеголихина Н. А., Быков В. Т.

Линейные полихромдифенилсилоаны, ранее описанные в литературе, были получены поликонденсацией ацетилацетоната хрома и дифенилсиландиола [1]. Реакция приводила к набору соединений, причем, выход цепевого продукта был низким. Поэтому представляло интерес использовать реакцию обменного разложения между хлорацетилацетонато-дихлоридом хрома [2] и диорганосилюксандиолятами натрия [3] в эквимольных соотношениях.

Количественно выпавший осадок хлорида натрия отфильтровывали. Из растворов осаждением петролейным эфиром были выделены вещества темно-зеленого цвета: полихлорацетилацетонатохром-диметилсилоан (полимер I) вязкой консистенции и полихлорацетилацетонатохром-метилфенилсилоан (полимер II) стеклоподобного вида, плавающийся в интервале температур 80–100°. Оба свежевыделенных продукта растворялись в ТГФ, диоксане. Для полимера I найдено, %: Si 21,3; Cr 11,3; C 31,3; Si/Cr 3,5. Вычислено (%) для брутто формулы  $\{[Si(Me)_2O]_{3,5}CrAcAcCl\}_n$ : Si 21,5; Cr 10,9; C 31,4; мол. масса 5200. Для полимера II найдено, %: Si 14,0; Cr 7,2; C 51,2; Si/Cr 3,6. Вычислено (%) для брутто формулы  $\{[Si(Me)(Ph)O]_{3,6}CrAcAcCl\}_n$ : Si 14,5; Cr 7,5; C 52,4; мол. масса 6500.

Полимеры I, II частично теряли растворимость при хранении. Нерастворимая фракция (~30%) для полимера с диметильным обрамлением у атома кремния образовывалась за три дня; у полимера с метилфенильным (такое же количество) – за 14 дней. Для нерастворимой фракции полимера I найдено, %: Si 25,9; Cr 14,9; C 22,3. Вычислено (%) для брутто формулы  $\{[Si(Me)_2O]_{3,5}CrO_{1,5}\}_n$ : Si 26,5; Cr 15,5; C 21,8. Для нерастворимой фракции полимера II найдено, %: Si 16,9; Cr 9,0; C 54,4. Вычислено (%) для брутто формулы  $\{[Si(Me)(Ph)O]_{3,6}CrO_{1,5}\}_n$ : Si 16,6; Cr 9,2; C 53,5.

Данные элементного анализа свидетельствуют о сохранении хлор-ацетилацетонатного обрамления у атома хрома свежевыделенных полимеров и об отрыве хелатной группировки у нерастворимых фракций. Это предпо-