

взятого количества ВП вычитали количество, эквивалентное концентрации кислоты.

По методу Майо — Льюиса [15] определены величины $r_1=0,083\pm 0,005$ и $r_2=4,00\pm 1,00$ для сомономеров АН—ВП; $r_1=0,050\pm 0,05$ и $r_2=1,9\pm 0,05$ для сомономеров АН — ВПН⁺.

Принимая $Q=0,44$ и $e=+1,2$ для АН по схеме Прайса [16], рассчитали $Q=2,04$ и $e=+0,15$ для ВП (основания), $Q=0,68$ и $e=+1,00$ для ВПН⁺ (иона).

Таким образом, причиной изменения относительных активностей сомономеров в зависимости от pH среды является изменение реакционной способности ионизирующегося мономера в результате изменения его молекулярной структуры. Изменение полярности двойной связи и эффекта сопряжения связано с наличием Н⁺ в молекуле ВПН⁺ в сильно кислой среде.

Ленинградский институт текстильной
и легкой промышленности
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
25 VII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Хэм, Сополимеризация, «Химия», 1971, Приложение Б, стр. 605.
2. J. Iwakura, T. Tamikado, M. Jamaguchi, K. Takei, J. Polymer Sci., 39, 135, 203, 1959.
3. H. Reichert A. Hunyar, Faserforsch. und Textiltechn., 7, 12, 1956.
4. В. С. Дюрибаум, В. С. Клименков, Химич. волокна, 1963, № 4, 8.
5. T. Alfrey, S. H. Pinner, J. Polymer Sci., 23, 533, 1957.
6. Z. Izumi, H. Kiuchi, M. Watanabe, J. Polymer Sci., A2, 2721, 1965.
7. Z. Izumi, H. Kiuchi, M. Watanabe, J. Polymer Sci., A3, 2965, 1965.
8. S. H. Pinner, J. Polymer Sci., 9, 282, 1952.
9. T. Alfrey, C. G. Overberger, S. H. Pinner, J. Amer. Chem. Soc., 75, 4221, 1953.
10. В. А. Кабанов, Д. А. Топчиеев, Полимеризация ионизирующихся мономеров, «Наука», 1975.
11. А. Б. Пакшвер, Химич. волокна, 1967, № 4, 1.
12. А. Б. Пакшвер, Химич. волокна, 1967, № 4, 54.
13. С. И. Дмитриева, А. И. Мес, А. И. Езиелев, Е. С. Роскин, Авт. свид. 334846, 1972.
14. М. А. Жаркова, Г. И. Кудрявцев, Химич. волокна, 1960, № 3, 15.
15. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594, 1944.
16. C. C. Price. J. Polymer Sci., 3, 772, 1948.

УДК 541.64:537.311

РАДИАЦИОННО-ИМПУЛЬСНАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Тютнев А. П., Сичкарь В. П., Ваников А. В.

Радиационно-импульсную электропроводность политетрафторэтилена (ПТФЭ) исследовали в нескольких работах [1—4], где, в частности, показано, что мгновенная компонента электропроводности этого материала пропорциональна мощности поглощенной дозы в широком интервале значений (10^7 — 10^{12} рад/сек). Отмечается, что коэффициент пропорциональности $K_{\text{мгн}}$ имеет наибольшее значение именно для ПТФЭ по сравнению с другими полимерными диэлектриками и составляет $3 \cdot 10^{-18}$ сек/ $\Omega \cdot \text{см} \cdot \text{рад}$. Кроме того показано, что $K_{\text{мгн}}$ не зависит от температуры и приложенного электрического поля. Объяснение полученным экспериментальным результатам дается в рамках кинетической модели диэлектрика с одним уровнем захвата [2, 3].

В данной работе основное внимание уделяется изучению свойств задержанной компоненты электропроводности ПТФЭ и, в частности, исследо-

дованию зависимости кинетики радиационной электропроводности от поглощенной дозы, так как в литературе этому вопросу не уделялось достаточного внимания.

Исследовали технический ПТФЭ в виде пленок толщиной 30 мкм. Электроды на образцы ПТФЭ (диаметр 50–70 мкм) наносили путем термического напыления серебра в вакууме. Использовали трехэлектродную схему измерения объемной электропроводности; диаметр измеряемого электрода равнялся 20 или 40 мкм. Вакуум в измерительной ячейке составлял 10^{-2} тор. В качестве источника излучения использовали электронный ускоритель, позволяющий проводить облучение используемых образцов одиночными импульсами ускоренных электронов с энергией 8 МэВ. Ток в пучке достигал 1,5 А, а длительность импульсов излучения на полувысоте составляла 2,5 мксек или 40 нсек. В последнем случае импульс имел треугольную форму. Дозиметрию осуществляли с помощью цилиндра Фарадея с последующим расчетом значений мощности поглощенной дозы по известным значениям линейных потерь энергии электронов в ПТФЭ. Постоянная времени измерения наведенного тока в образце при облучении в постоянном электрическом поле была в несколько раз меньше длительности импульса излучения. Более подробно измерительная схема описана в работе [5].

Прохождение наведенного тока через образец ПТФЭ не сопровождалось никакими поляризационными эффектами, так как при облучении серии импульсов амплитуда тока не изменялась. Вместе с тем наблюдается ярко выраженный дозовый эффект, заключающийся в снижении $K_{\text{маг}}$ с увеличением дозы облучения. Так, например, после облучения в вакууме дозой 2–10 Мрад значение $K_{\text{маг}}$ снижалось приблизительно в 3 раза по сравнению с исходным $2 \cdot 10^{-18}$ сек/Ом·см·рад. Поэтому доза, набираемая образцом в процессе облучения, была ограничена величиной $\leq 5 \cdot 10^5$ рад. Следует отметить, что предварительное γ -облучение ПТФЭ при комнатной температуре в вакууме дозой 5 Мрад [6] также уменьшает установленное значение (при $P=80$ рад/сек) электропроводности σ_p (режим непрерывного облучения) в 1,6–1,8 раза. Так как при этом уменьшается и значение коэффициента $\Delta(\sigma_p, P)$, который, как известно [6], остается постоянным в широком интервале мощностей дозы, то можно ожидать, что при высоких мощностях дозы ($\sim 10^{11}$ рад/сек) уменьшение σ_p будет более значительным (в 3–6 раз), т. е. близким к тем значениям, которые получены в данной работе. Это указывает на то, что причина уменьшения и σ_p , и $K_{\text{маг}}$, вероятно, одна и та же: изменение концентрации ловушек – структурных дефектов в результате предварительного облучения [6].

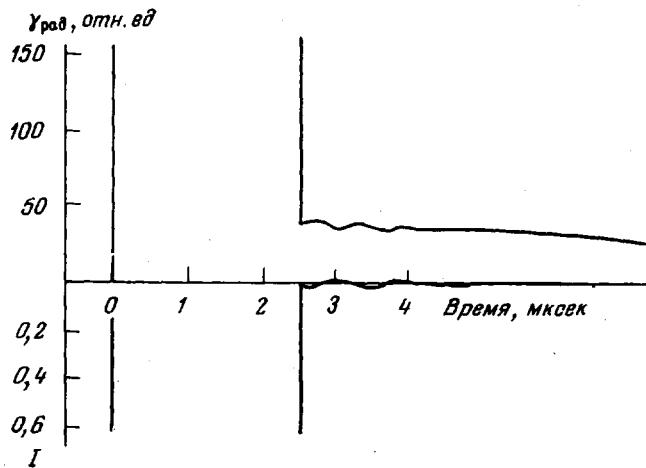
Значение $K_{\text{маг}}$ не зависело от длительности импульса излучения (40 нсек или 2,5 мксек) и мощности дозы в интервале 10^8 – 10^{12} рад/сек (при $\tau_{\text{имп}}=40$ нсек).

Задержанная компонента электропроводности ПТФЭ мала по величине при $P=5 \cdot 10^9$ рад/сек. Отношение амплитуды полного тока к амплитуде задержанной компоненты тока к моменту окончания микросекундного импульса электронов составляло $\alpha \approx 90$; в случае наносекундного импульса ($P \approx 5 \cdot 10^9$ рад/сек) $\alpha = 1200$. Спад задержанной компоненты являлся гиперболическим с постоянной времени полуспада τ_1 для микросекундного и наносекундного импульсов 30 и 20 мксек соответственно (рисунок). Из рисунка видно, что для точного определения амплитуды задержанной компоненты требуется обеспечить очень резкий задний фронт импульса радиации. Поэтому получение данных по задержанной компоненте проводимости осуществлялось в несколько этапов. На первом этапе использовалась минимальная постоянная времени измерения $RC=7$ нсек. При этом определяли $K_{\text{маг}}$ и нижнюю границу α (≥ 40). Затем постоянная времени увеличивалась до 40 нсек. При этом фиксировалась амплитуда задержанной компоненты, которая составляла ~ 15 мкА.

Исследование зависимости кинетики релаксации задержанной компоненты от поглощенной дозы проводили с использованием микросекундного импульса электронов: изменение мощности дозы облучения от 10^9 до 10^{12} рад/сек позволяло изменять поглощенную дозу от $2,5 \cdot 10^3$ до 2,5.

$\cdot 10^6$ рад (за один импульс). При этом не было обнаружено влияния дозы на время гиперболического полуспада $\tau_{1/2}$, которое при переходе от образца к образцу колебалось в интервале 20–30 мкеск. Изменение напряженности электрического поля от $6 \cdot 10^4$ до $3 \cdot 10^5$ В/см не влияло на кинетику спада и величину $\tau_{1/2}$.

Обнаруженная нами независимость кинетики спада наведенного тока от поглощенной дозы в ПТФЭ при импульсном воздействии облучения свидетельствует, как нам кажется, о негомогенном характере рекомбинации носителей заряда и хорошо согласуется с данными, изложенными



Изменение радиационно-импульсной электропроводности $\gamma_{\text{рад}}$ ПТФЭ в процессе и после воздействия импульса I электронного облучения

ранее для полимеров (ПЭТФ, ПЭ) и керамик (ультра-фарфор УФ-46) [7–9]. Как показано в этих работах (в полях $E_0 \leq 5 \cdot 10^5$ В/см), радиационно-импульсная электропроводность неполярных материалов определяется в первую очередь вкладом в электрический ток коротких цилиндрических треков, причем:

$$\alpha = 1 + \frac{K_{\text{тр}}}{K_{\text{tp}}} \left[\ln \left(1 + \frac{\tau_{\text{имп}}}{\tau_{\text{tp}}} \right) \right]^{-1}, \quad K_{\text{tp}} = \eta_{\text{tp}} \tau_{\text{tp}} \mu_{\text{др}} e$$

$$\text{и} \quad \tau_{1/2} = \tau_{\text{tp}} \sqrt{1 + \frac{\tau_{\text{имп}}}{\tau_{\text{tp}}}},$$

где $\tau_{\text{tp}} = (K_p \cdot n_0)^{-1}$ — время, за которое начальное количество зарядов в коротком цилиндрическом треке снижается в два раза; K_p — коэффициент рекомбинации, равный согласно формуле Ланжеvена,

$$K_p = \frac{e}{\epsilon \epsilon_0} \mu_{\text{др}}$$

n_0 — начальная плотность зарядов в треке в момент его образования; $\eta_{\text{tp}} \approx 6,24 \cdot 10^{11}$ рад $^{-1}$ см $^{-3}$ для материала с плотностью ρ (г/см 3); $\mu_{\text{др}}$ — дрейфовая подвижность носителей тока, e — элементарный электрический заряд ($1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл).

Очевидно, в ПТФЭ $\tau_{\text{tp}} \approx \tau_{1/2} = 20$ –30 мкеск, так как $\tau_{1/2}$ при изменении $\tau_{\text{имп}}$ от 2,5 мкеск до 40 нсек изменяется незначительно. Легко показать, что $K_{\text{tp}} = 6,2 \cdot 10^{11}$ рад $/n_0$, откуда сразу можно определить n_0 , т. к. ρ и ϵ для ПТФЭ хорошо известны ($\rho = 2,1$ г/см 3 , $\epsilon = 2,1$). Из наших данных $K_{\text{tp}} = 2,9 \cdot 10^{-19}$ сек $/Ом \cdot см \cdot рад$ для $\tau_{\text{имп}} = 40$ нсек и несколько ниже ($\sim 2,0 \cdot 10^{-19}$ сек $/Ом \cdot см \cdot рад$) для $\tau_{\text{имп}} = 2,5$ мкеск. Если принять, что $K_{\text{tp}} =$

$= (2,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-19}$ сек/ $Oм \cdot см \cdot рад$, то найдем, что $n_0 = 1,6 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$ ($\pm 30\%$). Это значение хорошо согласуется с плотностью зарядов в треке ($\sim 2 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$) б-электрона (известно, что средняя энергия этих электронов составляет $\sim 1,5$ кэВ).

Зная t_{tr} и n_0 , легко найти K_p и μ_{dr} . Оценка величины дрейфовой подвижности захваченных электронов в ПТФЭ при комнатной температуре в несильном электрическом поле дает значение $5 \cdot 10^{-8}$ см $^2/B \cdot$ сек.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Институт электрохимии
АН СССР

Поступила в редакцию
25 VII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. W. H. Sullivan, R. L. Ewing, IEEE Trans. Nucl. Sci., NS-18, No 6, 310, 1971.
2. R. C. Weingart, R. H. Barlett, R. S. Lee, W. Hofer, IEEE Trans. Nucl. Sci., NS-19, № 6, 15, 1972.
3. R. H. Barlett, G. A. Fulk, R. S. Lee, R. C. Weingart, IEEE Trans. Nucl. Sci., NS-22, № 6, 2273, 1975.
4. R. S. Lee, G. A. Fulk, R. H. Barlett, D. J. Meeker, R. C. Weingart, IEEE Trans. Nucl. Sci., NS-22, № 3, 1958, 1975.
5. А. П. Тютнев, В. П. Сичкарь, А. А. Пономарев, Сб. Пробой диэлектриков и полупроводников, вып. II, Махачкала, 1976, стр. 91.
6. В. П. Сичкарь, Высокомолек. соед., A17, 1314, 1975.
7. В. П. Сичкарь, А. П. Тютнев, Обзоры по отдельным производствам химич. пром-ти, НИИТЭХим, 1976, вып. 7, стр. 3.
8. А. П. Тютнев, В. П. Сичкарь, Д. Д. Городской, А. А. Пономарев, Сб. Пробой диэлектриков и полупроводников, вып. II, Махачкала, 1976, стр. 144.
9. А. П. Тютнев, А. С. Костюков, А. А. Пономарев, Д. Д. Городской, Сб. Пробой полупроводников и диэлектриков, часть I, Махачкала, 1975, стр. 164.

УДК 541.64:547(241+299)

ФОСФАЗЕНСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИТИОУРЕТАНЫ

Брандт К., Киреев В. В., Коршак В. В.

В литературе имеется лишь несколько патентных сообщений [1, 2] о синтезе фосфазенсодержащих политиоуретанов реакций изотиоцианатоциклофосфазенов с гликолями, однако практически отсутствуют сведения о закономерностях образования этих полимеров и их свойствах. Так, при исследовании взаимодействия гексаизотиоцианатоциклотрифосфазена с диаминами и гликолями было показано, что в реакцию вступает по два моля дифункционального соединения на каждую группу NCS [3]. Аналогичное явление наблюдается при взаимодействии $P_3N_3[NMe_2]_4(NH_2)_2$ с 2,4-толуилендиизотиоцианатом: при любом соотношении реагентов происходит присоединение лишь двух молекул диамида к одной молекуле дийзоцианата, а более высокомолекулярные продукты не образуются [4].

С целью получения фосфазенсодержащих политиоуретанов нами исследована реакция 1,1,3,5-тетрафенокси-3,5-дизотиоцианатоциклотрифосфазена $P_3N_3(OPh)_4(NCS)_2$ (ФТИ) с 1,4-бутандиолом. Взаимодействие исходных веществ осуществляли в расплаве при $90-100^\circ$ в токе сухого аргона при перемешивании в течение 10 час. в присутствии дибутилдикаприлата олова.

В процессе синтеза на холодных стенках колбы конденсировалась светло-желтая жидкость с острым запахом; после отгонки ее из реакционной смеси под вакуумом на основании элементного анализа, ИК- и ПМР-спектроскопии было установлено, что она представляет собой смесь 4-амино-бутанола, 1,4-диаминобутанола и оксибутилентиокарбамата. Наличие трех