

Таблица 2

Полимеризационно-обменная реакция ГМЦС с соединением II
(Весовое соотношение компонентов 40 : 1, реакция в массе)

Опыт, №	Температура реакции, К	Количество катализатора, % от веса смеси на активный Na	ηуд	Время полимеризации, ч
1	373	0,10	0,26	0,5
2	343	0,10	0,25	4,0
3	298	0,10	0,25	2,6
4	343	0,05	0,29	4,0
5	343	0,01		
6	323 *	0,10	0,24	10,0
7	343 **	0,10	0,31	4,0

* В растворе толуола, 100% растворителя от веса реакционной смеси.

** Катализатор KO[(C₆H₅)₂SiO]₂K.

толуола от веса реакционной смеси проводили при соотношении ГМЦС : фосфорсодержащий диол 40 : 1 при 323 К и концентрации (CH₃)₂SiONa 0,10 вес. %.

Для переосажденного полимера, полученного при 343 К и концентрации катализатора 0,05 вес. % (табл. 2, опыт 4), было найдено, % (для низкомолекулярной части): С 34,52; Н 7,88; Si 35,22; Р 0,49; (для высокомолекулярной части): С – 33,25; Н 8,21; Si 36,22; Р 0,30. Вычислено, % С 33,80; Н 8,05; Si 36,96; Р 0,31.

ЯМР-спектры были записаны для 20%-ных растворов веществ в CCl₄ на приборе «Perkin-Elmer R-20» на частоте 60 МГц. В качестве внутреннего эталона использовали тетраметилсилан. T_c определяли термомеханическим методом на приборе [5] при нагрузке 0,59·10⁴ Н/м². Термогравиметрические исследования проводили на дериватографе в динамических условиях при скорости нагревания 0,075 град/с на воздухе. Навески образцов не превышали 50·10⁻⁶ кг.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андрианов К. А., Жданов А. А., Курашева Н. А., Кутейникова Л. И. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 7, с. 1640.
2. Бугоренко Е. Ф., Чернышев Е. А., Петров А. Д. Изв. АН СССР, серия химич., 1965, № 2, с. 286.
3. Андрианов К. А., Астахин В. В., Пыжов В. И. Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1962, № 12, с. 2243.
4. Hyde I. F., Kenneth J., Daudt W. H., Fleming R. F. J. Amer. Chem. Soc., 1953, v. 75, № 22, p. 5615.
5. Цетлин Б. Л., Кочкин В. В., Великовская М. А. Заводск. лаб., 1956, т. 22, № 3, с. 352.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова АН СССР

Поступило в редакцию
14.X.1980

УДК 541.64:535.376:537

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СТАРЕНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА МЕТОДОМ РАДИОТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Магеррамов А. М., Багиров М. А., Никольский В. Г.

При воздействии электрического поля на полимерные диэлектрики их свойства изменяются. Этот процесс называется электрическим старением. Причинами электрического старения являются электрические разряды, приводящие к электронно-ионной бомбардировке полимера, воздействие на полимеры газообразных продуктов разряда и другие факторы [1].

Известно, что под действием электрических разрядов в кислородсодержащей среде в полимерном диэлектрике происходят окисление, деструк-

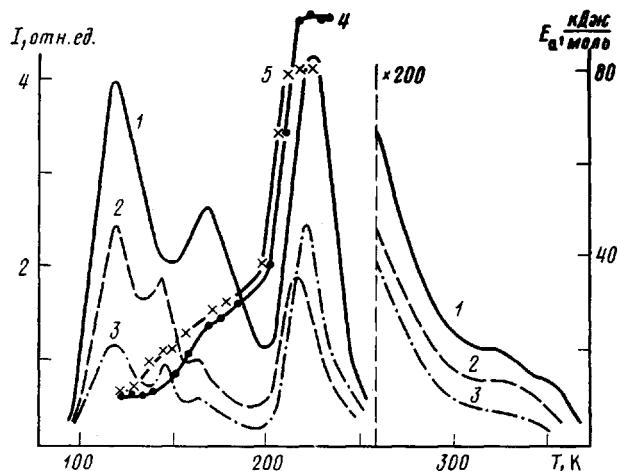
ция и спшивание полимерных цепей [1–3]. При этом структурные изменения должны отражаться на процессах молекулярной релаксации в полимере. Однако до сих пор не изучено влияние электрических разрядов на такие релаксационные характеристики полимера, как положение структурных переходов, их интервал, энергия активации и другие.

Цель настоящей работы — исследование методом радиотермolumинесценции [4] релаксационных переходов в полимерных пленках, состаренных электрическим разрядом.

Исследовали промышленный ПЭ низкой плотности марки П-50 со степенью кристалличности 40%, плотностью $918 \text{ кг}/\text{м}^3$, $M=3 \cdot 10^6$ и толщиной $50-55 \cdot 10^{-6} \text{ м}$.

Электрическое старение осуществляли в специальной ячейке, состоящей из металлической пластины, на которую помещали испытуемый образец полимерной пленки, воздушного зазора величиной $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}$, стеклянной пластины той же толщины и верхнего высоковольтного электрода [4].

Величина напряжения старения U_{ct} составляла 9 кВ (частота 50 Гц). Время старения (t_{ct}) варьировали от 5 до 15 ч. Исходные и состаренные образцы ПЭ ис-



Кривые высовечивания исходных (1), состаренных электрическим разрядом (2) и переплавленных образцов ПЭ (3), а также температурная зависимость энергий активаций структурных переходов исходных (4) и состаренных образцов ПЭ (5)

следовали методом радиотермolumинесценции на приборе ТЛГ-89М [5]. Из исследуемых образцов откачивали растворенные в них газы при 13,3 Па. Образцы охлаждали до -196° и затем облучали γ -лучами ^{60}Co дозой 1 Мрад. Облученные образцы нагревали в криостате термolumинографа со скоростью $0,2$ град/с. T_c и температурные интервалы релаксационных переходов определяли по положению максимумов на кривых высовечивания.

На рисунке приведены кривые высовечивания исходных (1) и состаренных в течение 5 ч электрическим разрядом (2) образцов ПЭ. Видно, что кривая 1 содержит пять максимумов свечения при 125 , 170 , $224,5$ (β -максимум), 324 ± 2 и 352 ± 3 К соответственно. Природа этих релаксационных переходов подробно описана в работах [4–7]. Однако в этих работах не наблюдали самый высокотемпературный максимум свечения при 352 К. На наш взгляд, этот максимум связан с началом предплавления мелких кристаллитов ПЭ.

Обращают на себя внимание следующие изменения на кривой высовечивания состаренных образцов ПЭ (кривая 2): уменьшение выхода свечения и появление нового максимума при 141 – 147 К на кривой радиотермolumинесценции. Наиболее интересным из них является уменьшение интенсивности α - и β -максимумов и их сдвиг в сторону низких температур при увеличении времени старения. Изменение T_c , а также полуширины

ΔT β -максимума в зависимости от времени старения приведено ниже

Время старения, ч	0	6	9	12	15
T_c , К	224,5	217	210	207	206
ΔT , град	14	19	22	24	25

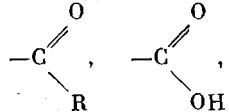
Характерно, что после некоторого времени старения (12 ч) значения T_c и ΔT практически остаются постоянными.

Известно, что выход свечения радиотермолюминесценции существенно зависит от наличия примесей, добавок, структурных неоднородностей и т. д. в полимере [4–7]. Поэтому, на наш взгляд, снижение выхода свечения состаренных образцов ПЭ связано с уменьшением количества стабилизаторов, а также с окислением полимера под действием электрических разрядов. Действительно, электрическое старение полимерных пленок сопровождается потерей их веса и образованием кислородсодержащих групп [1–3].

Из снижения выхода свечения следует, что при воздействии разрядов на полимеры в первую очередь расходуются вводимые в них стабилизаторы. Таким образом, применение метода радиотермолюминесценции позволяет подобрать эффективные добавки — антистарители для полимерных материалов.

Уменьшение интенсивности β -максимума и его смещение на 10° в сторону низких температур может быть объяснено окислением и деструкцией ПЭ преимущественно в аморфных участках. В таких случаях следует ожидать роста кристалличности, что и наблюдалось в работе [8]. Влияние предварительного окисления на интенсивность радиотермолюминесценции обнаружено в работе [9]. Авторы наблюдали, что предварительное окисление ПЭ при 20° в среде, содержащей озон, приводит к нивелированию пиков радиотермолюминесценции, и полагали, что ловушки, ответственные за первые три низкотемпературных пика, расположены в аморфных областях и на поверхности ламелей, причем их природа изменяется в результате окисления.

Как известно, при воздействии электрических разрядов на полимерные диэлектрики окисление за счет атомарного кислорода и озона занимает особое место [1–3]. В результате такого окисления на ИК-спектрах ПЭ наблюдаются новые полосы поглощения, соответствующие группам $C=O$,



тер кривых высвечивания состаренных образцов. Кроме того, при старении пленки ПЭ изменяют свою окраску — превращаются из бесцветных в коричневые, что может уменьшать общий выход термовысвечивания.

Появление нового максимума свечения при 141 – 147 К на кривой радиотермолюминесценции состаренных образцов ПЭ (кривая 2) может быть вызвано двумя причинами: образованием микротрещин и локальными релаксациями, связанными с изменениями химической природы полимера (появление на ИК-спектрах вышеуказанных химических групп) при воздействии электрических разрядов. Для выяснения причины появления этого максимума состаренные образцы ПЭ были переплавлены и проанализированы методом радиотермолюминесценции. Полученная кривая для переплавленных без доступа воздуха образцов представлена на рисунке (кривая 3). Как видно, у переплавленных образцов максимум при 141 – 147 К не исчезает. Это свидетельствует о том, что наблюдаемый переход при 141 – 147 К вызван локальной релаксацией за счет изменения химической структуры ПЭ (с увеличением скорости нагревания максимум смещается в сторону высоких температур). К числу таких химических изменений можно отнести и продукты реакций ПЭ с озоном и окислами

азота, которые играют важную роль в деструкции ПЭ под действием разрядов [1].

Появление указанного максимума на кривой РТЛ состаренных образцов может привести к нивелированию интенсивности свечения в области γ - и β -релаксации. При этом для γ -максимума наблюдается смещение его положения на 8° в сторону низких температур (кривая 2).

Плавление состаренного образца сильно ослабляет первые три пика, но увеличивает β -максимум и смещает его на 3° в сторону высоких температур по сравнению с состаренным (кривая 3). Эти изменения в результате можно объяснить следующим образом. Если предположить, что в процессах деструкции и поперечного сшивания на приповерхностных слоях ламелей возникают некоторые напряжения, то в результате плавления эти напряжения снимаются. Таким образом, при плавлении состаренных образцов ПЭ происходит перестройка ламелей и их приповерхностных слоев.

Характерно, что у состаренных образцов α -максимум ослаблен, а плавление, приводит к еще большему ослаблению этого максимума (кривая 3). Уменьшение интенсивности α -максимума и его смещение в сторону низких температур можно объяснить ростом степени кристалличности при старении ПЭ, что и наблюдалось в работе [10]. На увеличение кристалличности ПЭ при электрическом старении указывает снижение интенсивности β -максимума (кривая 2), а также увеличение теплоты плавления при воздействии разрядов [8]. При этом повышение кристалличности предположительно объяснялось тем, что скорость разрушения пленок ПЭ, инициированная разрядом, в аморфной фазе больше, чем в кристаллической [8].

Из температурной зависимости энергии активации E_a структурных переходов как исходных (кривая 4), так и состаренных (кривая 5) образцов, полученной методом начальных скоростей с применением ступенчатого нагревания [11], видно, что E_a у состаренных образцов мало отличается от исходных значений. Лишь в районе $140-150\text{K}$ наблюдается некоторый рост, а в районе β -перехода — уменьшение значений E_a . Некоторое уменьшение E_a состаренных образцов в области β -перехода, а также уширение β -максимума свидетельствуют о структурной неоднородности состаренных пленок ПЭ. Отметим, что наблюдаемое уменьшение значений T_c при времени старения около 12 ч и постоянство его при дальнейшем воздействии разрядов свидетельствуют о том, что отмеченная неоднородность охватывает лишь некоторую толщину от поверхности внутрь пленки. Толщина такого модифицированного неоднородного слоя ПЭ составляет 12 мкм [1].

Таким образом, результаты данной работы свидетельствуют о том, что электрические разряды сильно влияют на релаксационные свойства ПЭ. Метод радиотермолюминесценции можно успешно применять для ускоренного анализа структурных изменений в полимерах при их электрическом старении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Багиров М. А., Малин В. П., Абасов С. А. Воздействие электрических разрядов на полимерные диэлектрики. Баку: Элм, 1975, с. 34, 119.
2. Ильченко Н. С., Кириленко В. М. Полимерные диэлектрики. Киев: Техника, 1977, с. 79.
3. Койков С. И., Цыкин А. И. Электрическое старение твердых диэлектриков. Л.: Энергия, 1968, с. 123.
4. Никольский В. Г. Радиотермолюминесценция органических веществ: Автореферат. дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1966, 11 с.
5. Никольский В. Г., Миронов Н. А. Заводск. лаб., 1973, № 10, с. 1272.
6. Вонсяцкий В. А., Боярский Г. Я. Радиотермолюминесценция полимеров.— В кн.: Новые методы исследования полимеров. Киев: Наукова думка, 1975, с. 181.
7. Партидж Р. Термолюминесценция полимеров.— В кн.: Радиационная химия макромолекул / Под ред. М. Доуля. М.: Атомиздат, 1978, с. 176.

8. Эюбова Н. А., Магеррамов А. М., Малин В. П., Газарян Ю. Н. Исследование электрического старения полиэтилена дериватографическим методом. – В кн.: Радиация в физике и химии. Баку: Элм, 1978, вып. 1, с. 9.
9. Suzuki Yasuo, Yasuda Kazumitsu, Mizutani Teruyoshi, Ieda Masayuki. Japan J. Appl. Phys., 1977, v. 16, № 8, p. 1339.
10. Величко Л. А. Исследование взаимосвязи надмолекулярной структуры и релаксационных свойств некоторых полиолефинов: Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МГПИ, 1973, 18 с.
11. Никольский В. Г., Бурков Г. И. Химия высоких энергий, 1971, т. 5, № 5, с. 416.

Сектор радиационных исследований
АН АзербССР
Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
28.X.1980

УДК 541.64:539.2

МОРФОЛОГИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КРИСТАЛЛОСОЛЬВАТОВ

*Повлева М. М., Бандурян С. И., Иванова Н. А.,
Папков С. П.*

Установленные в последнее время факты образования кристаллосольватов для достаточно большого числа полимерных систем на основе ароматических полиамидов [1–6], используемых для получения волокон, обусловливают необходимость всестороннего и глубокого изучения полимерных кристаллосольватов. Эту область до сих пор почти не исследовали и поэтому большинство вопросов, касающихся полимерных кристаллосольватов, нуждается в специальном рассмотрении. Это в полной мере относится к морфологии полимерных кристаллосольватов. Исходя из общих соображений, можно полагать, что полимерные кристаллосольваты, как и любые кристаллизующиеся полимеры, должны обладать характерной морфологией. Однако конкретные данные такого рода практически отсутствуют.

В настоящей статье приводятся результаты экспериментального изучения морфологии кристаллосольватов для основных представителей класса ароматических полиамидов: поли-*n*-бензамида (ПБА), поли-*n*-фенилентерефталамида (ПФТА), поли-*n*-фенилен-1,3,4-оксадиазола (ПОД) и полиамидбензимидазола (ПАБИ).

При исследовании использовали концентрированные (от 10 до 20%) растворы ПБА, ПФТА, ПОД в концентрированной (98–100%) серной кислоте и ПАБИ в N-метилпирролидоне. В этих системах образуются при обычных температурах кристаллосольваты, охарактеризованные ранее рентгенографическим методом в работах [2, 3, 5, 6]. Для изучения морфологии полимерных кристаллосольватов выбраны оптическая и электронная микроскопии. В связи с применением этих методов для характеристики кристаллосольватов необходимо обратить внимание на некоторые моменты чисто методического характера.

Оптическая микроскопия, как известно, имеет существенное ограничение по разрешению и с ее помощью можно изучать только достаточно крупные морфологические образования, достигающие микронных и более размеров. С другой стороны, оптическая микроскопия имеет то преимущество, что позволяет проводить просмотр объектов, содержащих растворитель, без удаления растворителя. Это методическое преимущество приобретает особую ценность для таких систем, как кристаллосольваты, имеющие в своем составе большие количества растворителя.

Электронная микроскопия в отличие от оптической обладает высокой разрешающей способностью, но, как правило, требует вакуумирования