

4. Тагер А. А., Кириллова Т. И., Иканина Т. В. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 11, с. 1858.
5. Di Paola-Baranyi G., Degre P. Macromolecules, 1981, v. 14, № 5, p. 1456.
6. Sanchez I. C. J. Macromolec. Sci. B, 1980, v. 17, № 3, p. 555.
7. Чалых А. Е., Васенин Р. М. Докл. АН СССР, 1965, т. 161, № 5, с. 1146.
8. Роджерс К. В кн.: Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений. М.: Мир, 1968, с. 229.
9. Fujita H. F., Kishimoto A. Trans. Faraday Soc., 1960, v. 56, № 3, p. 424.
10. Sanchez I. C., Lacombe R. H. Macromolecules, 1978, v. 11, № 6, p. 1145.
11. Кулезнев В. Н., Игошева К. М. Высокомолек. соед., 1962, т. 4, № 12, с. 1858.
12. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977. 304 с.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
7.VI.1983

УДК 541.64:539.2:537.11

ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКОЙ И ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ФТОРПОЛИМЕРОВ НА ИХ РАДИАЦИОННУЮ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ

Алексанина О. С., Сичкарь В. П., Исаков И. В.

Из лит. данных [1] следует, что такие факторы, как химическое строение повторяющихся звеньев макромолекул, технология приготовления и связанная с ними физическая структура полимеров, могут оказывать заметное влияние на радиационную электропроводность полимерных материалов.

На примере фторполимеров нами сделана попытка проследить, как влияют упомянутые факторы на параметры, определяющие добавочную радиационную электропроводность σ_p при непрерывном воздействии излучения, которая, как известно, характеризуется следующей зависимостью от мощности дозы излучения [2]

$$\sigma_p = A(I)^\Delta, \quad (1)$$

где $A = (B/N)^\Delta (C)^{1-\Delta}$, Δ , N , B , C — некоторые константы материала, причем N и Δ — константы, наиболее чувствительные к физической и химической структуре материала, а отношение $(B/N) \ll C$; I — мощность поглощенной дозы.

С этой целью изучали зависимость σ_p от мощности дозы γ -излучения ^{60}Co на фторполимерах различного строения.

Исследовали технические пленки (толщиной 40–100 мкм) и образцы, приготовленные из технических блоков (толщиной 1–2 мм). Все измерения в процессе облучения проводили в вакууме (остаточное давление ~ 1 Па) при комнатной температуре. На образцы подавали внешнее постоянное напряжение $V=200, 400$ В. Фиксировали установившиеся во времени при данной величине I значения наведенного радиационного тока, причем ток при $V=0$, обусловленный комптоновскими электронами и объемными зарядами, компенсировали. Относительная погрешность определения σ_p при этом не превышала 15 %. В табл. 1 приведены значения параметров A и Δ , характеризующих зависимость $\sigma_p=f(I)$, а также содержание кристаллической фазы x и ширина дифракционного максимума на полувысоте b для образцов из блоков и технических пленок некоторых фторполимеров: Ф-3, Ф-4, Ф-4 МБ, Ф-40. Блоки и технические пленки этих материалов производили на одном и том же предприятии-изготовителе. Из табл. 1 видно, что существуют различия в значениях параметра A (на некоторых материалах и в значениях Δ) у пленочных и блочных образцов. Например, образцы из блока Ф-4, Ф-40, Ф-3 имеют в ~ 10 раз более высокие значения A при одинаковых значениях напряженности

внешнего электрического поля, чем образцы из технических пленок. Следует подчеркнуть, что отмеченные различий в значениях A не наблюдали, когда вместо блочного образца использовали пакет из пленочных образцов, имеющий такую же толщину.

Известно, что в случае Ф-4 технические пленки приготавливают из крупных цилиндрических блоков механическим путем. При такой технологии изготовления их физическая структура может претерпевать изменения, и это подтверждают данные рентгеноструктурного анализа. У пленок Ф-4 наблюдается уширение дифракционного максимума по сравнению с блочными образцами. Это может свидетельствовать об увеличении дефектности пленок, так как уширение дифракционного максимума наблюдается также при механической обработке (повреждении) поверхностей блочных образцов с помощью наждачной бумаги. Увеличение дефектности структуры образца Ф-4 сопровождается, как видно из табл. 1 существенным

Таблица I

Сравнение некоторых параметров, характеризующих

$\sigma_p (\sigma_p = A I^\Delta)$ и структуру α, b
технических пленок и блоков исследованных фторполимеров

Фторполимеры	$A, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{Р} - \Delta \cdot \text{с}^\Delta$	Δ	$\alpha, \%$	b°
Ф-4 блок пленка	$3,1 \cdot 10^{-16}$ $3,4 \cdot 10^{-17}$	$1,00 \pm 0,03$ $0,98 \pm 0,03$	75 80	0,25 0,30
Ф-4МБ блок пленка	$4,2 \cdot 10^{-16}$ $3,3 \cdot 10^{-16}$	$0,61 \pm 0,03$ $0,60 \pm 0,03$	57 58	0,43 0,47
Ф-40 блок пленка	$1,1 \cdot 10^{-16}$ $1,2 \cdot 10^{-17}$	$1,00 \pm 0,03$ $0,84 \pm 0,03$	$(\alpha_1 \sim 50\%)^*$ $> \alpha_1^*$	$> 0,30$ $> 0,30$
Ф-3 блок пленка	$1,4 \cdot 10^{-16}$ $1,3 \cdot 10^{-17}$	$0,96 \pm 0,03$ $0,84 \pm 0,03$	$(\alpha_2 \sim 20\%)^*$ $\sim 3\alpha_2^*$	$> 0,30$ $> 0,30$

* Точно не определены из-за трудности выделения аморфной составляющей.

Примечание. Относительные погрешности в определении A , Δ , α , b не превышали 20, 5, 3 и 3% соответственно.

уменьшением абсолютных значений A . Дефектность структуры технических пленок Ф-4 можно увеличить еще больше, если их предварительно обработать водно-ацетоновой смесью [3] (с последующей сушкой в вакууме ~ 130 Па до постоянного веса). Об этом свидетельствуют измерения плотности (определяли методом гидростатического взвешивания в изооктане) исходного и обработанного таким образом образцов: уменьшение плотности после обработки составляло $\Delta\rho = (5 \pm 1)\%$. При этом абсолютные значения поверхностного и объемного наведенного γ - или УФ-излучением тока пленок Ф-4, обработанных предварительно водно-ацетоновой смесью, существенно уменьшались (в ~ 2 раза).

Уширение дифракционного максимума без существенного изменения содержания кристаллической фазы при переходе от блочных образцов к пленочным наблюдали также у Ф-4 МБ. Причем было установлено, что отжиг при 473 К в течение 5 ч приводит к сужению дифракционного максимума и соответствующему увеличению размеров кристаллитов в блочных и в пленочных образцах. Так как у этого фторполимера блоки и пленки приготавливаются из расплава, то наблюдаемые (из табл. 1) различия между ними обусловлены, как нам кажется, различиями в технологиях

приготовления, например разной скоростью охлаждения массы расплава. Как следствие, технические пленки приобретают более мелкокристаллическую структуру, т. е. имеют большую поверхность кристаллической фазы по сравнению с блоками. Поскольку поверхность кристаллитов в структурном отношении более дефектна, чем объем, то в технической пленке Ф-4 МБ можно ожидать появление значительно большей концентрации структурных дефектов по сравнению с блоками.

Рентгеноструктурный анализ фторопластов Ф-40 и Ф-3 показал, что содержание кристаллической фазы в технических пленках значительно выше, чем в блоках, например, в Ф-3 оно выше в ~3 раза. Однако по сравнению с Ф-4 содержание кристаллической фазы в этих материалах заметно ниже. Причем дифракционные максимумы Ф-40 и Ф-3 отличаются от дифракционного максимума Ф-4 резким уширением, что может свидетельствовать, как уже отмечалось выше, о большей структурной дефектности этих материалов. С другой стороны, для этих материалов, как

Таблица 2

Значения параметров, характеризующих σ_p , а также диэлектрических констант ϵ' и $\tan \delta$ на частоте 100 Гц для различных фторополимеров

Фторполимеры (техническая пленка)	$A, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{Р}^{-\Delta} \cdot \text{с}^\Delta$	Δ	ϵ'	$\tan \delta$
Ф-4	$3,4 \cdot 10^{-17}$	0,98	2,0	$2,5 \cdot 10^{-4}$
Ф-4Д	$1,2 \cdot 10^{-16}$	0,75	2,1	$4,0 \cdot 10^{-4}$
Ф-40	$1,2 \cdot 10^{-17}$	0,84	2,6	$2,5 \cdot 10^{-3}$
Ф-4МБ	$3,3 \cdot 10^{-16}$	0,60	2,1	$5,0 \cdot 10^{-4}$
Ф-3	$1,3 \cdot 10^{-17}$	0,84	2,8	$2,4 \cdot 10^{-2}$
Ф-3М	$7,9 \cdot 10^{-18}$	1,00	2,8	$3,0 \cdot 10^{-2}$
Ф-2М	$4,6 \cdot 10^{-15}$	0,80	12,0	$2,0 \cdot 10^{-2}$
Ф-4НА	$6,0 \cdot 10^{-17}$	0,75	7,7	$2,2 \cdot 10^{-2}$
Ф-1	$5,5 \cdot 10^{-18}$	1,00	2,3	$5,0 \cdot 10^{-3}$

Примечание. Относительные погрешности в определении A , $\tan \delta$, ϵ' и Δ не превышали 20, 15, 5 и 5% соответственно.

для Ф-4, отмечено значительное различие в абсолютных значениях параметров A и Δ (табл. 1) между блоками и техническими пленками. Как и в случае фторополимера Ф-4 МБ, это можно связать с более высокой структурной дефектностью упорядоченной фазы, особенно ее поверхности, в этих материалах и мелкокристаллическим строением последней.

Таким образом, сопоставление данных по рентгеноструктурному анализу фторополимеров Ф-4 МБ, Ф-40 и Ф-3 с данными по σ_p в процессе γ -излучения свидетельствует о сильном влиянии дефектности структуры этих частично-кристаллических материалов на процессы захвата и освобождения избыточных носителей тока, созданных ионизирующим излучением, что проявляется в изменении числовых значений параметров A и Δ [2]. Необходимо учесть, что величина A зависит от числовых значений параметров материала N и Δ (уравнение 1), причем эта зависимость носит взаимокомпенсирующий характер, т. е. возрастание A за счет уменьшения Δ может быть скомпенсировано одновременным соответствующим возрастанием величины N , где N — концентрация ловушек, на которых избыточный заряд может локализоваться, а Δ характеризует распределение этих ловушек по времени жизни, т. е. по глубине ловушек. Последняя будет зависеть как от строения самой ловушки, т. е. локальных характеристик материала, так и от его макроскопических характеристик, например диэлектрической проницаемости ϵ' и тангенса угла диэлектрических потерь $\tan \delta$ [1].

В табл. 2 приведены значения параметров A и Δ а также ϵ' и $\operatorname{tg} \delta$ на частоте $f=10^3$ Гц исследованных нами технических пленок фторполимеров, полученных в основном с одного предприятия-изготовителя. Видно, что уменьшение длины макромолекул в Ф-4 Д и увеличение рыхлости их структуры в Ф-40, Ф-4 МБ, Ф-3 и др. по сравнению с Ф-4 уменьшает, как правило, оба параметра, характеризующие σ_p . В соответствии с уравнением (1), это означает рост концентрации ловушек N и изменение распределения их по глубине. Увеличение нескомпенсированности дипольных моментов отдельных связей повторяющихся звеньев макромолекул, как в Ф-2 М, Ф-3 М, Ф-4 НА, Ф-1 по сравнению с Ф-4 приводит к тому же эффекту.

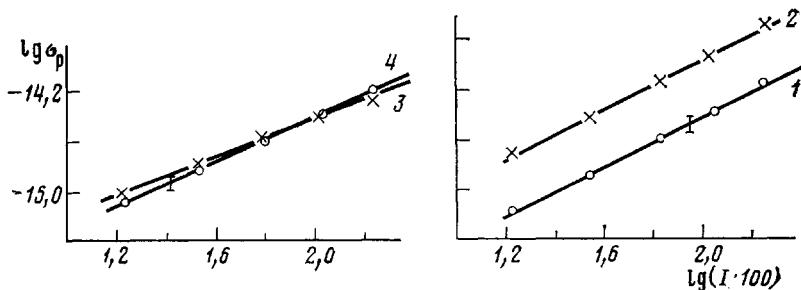


Рис. 1. Логарифмическая зависимость σ_p от I технических пленок Ф-4 толщиной 45 мкм (1, 2) и Ф-4 Д толщиной 80 мкм (3, 4): 1, 3 – исходные образцы, 2, 4 – те же образцы сразу после облучения дозой 8 кГр в вакууме при комнатной температуре. Измерения проводили при 293 ± 2 К в вакууме (остаточное давление ~ 4 Па)

Радиолиз фторполимеров и связанное с ним накопление короткоживущих продуктов радиолиза вызывает обратимое изменение величины σ_p этих материалов, зависящее от поглощенной дозы излучения. После предварительного γ -облучения дозой ~ 8 кГр мы наблюдали два вида таких эффектов.

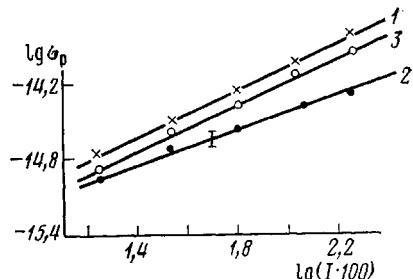
Первый эффект выражается в увеличении величины A без изменения величины параметра Δ или в увеличении Δ при относительно небольшом изменении величины A . Этот эффект отчетливо проявляется в полимерах Ф-4, Ф-4 Д, Ф-40, Ф-4 МБ, Ф-3 сразу после предварительного облучения, но наиболее сильно у Ф-4 и Ф-4 Д. Зависимость величины этого эффекта от поглощенной дозы предварительного облучения имеет насыщение при некоторой определенной для данного материала дозе. Например, для исследованного нами Ф-4 она составляет ~ 10 кГр. Сам эффект наблюдается только на свежих предварительно не облученных образцах. Предварительный (до облучения) отжиг образцов Ф-4 при 373 К в течение 4 ч на воздухе уменьшает величину эффекта (в ~ 2 раза). На рис. 1 приведены зависимости $lg \sigma_p = f(lg I)$ для исходных и предварительно облученных в вакууме технических пленок Ф-4 и Ф-4 Д. Мы считаем, что эффект обратимого увеличения σ_p после предварительного облучения небольшими дозами обусловлен, по-видимому, обратимым уменьшением глубины ловушек, дающих основной вклад в наблюдавшуюся нами величину σ_p (время наблюдения ~ 1 мин) и содержащих технологические примеси, например остатки инициаторов полимеризации на концах макромолекул.

Известно, что вблизи концов макромолекул, находящихся преимущественно на поверхности кристаллитов, создаются благоприятные условия для возникновения структурных дефектов. Радиолиз этих групп в результате предварительного облучения сопровождается образованием короткоживущих продуктов (например, радикалов), которые могут благодаря своим поляризационным свойствам уменьшать время жизни избыточного заряда на данном структурном дефекте, т. е. глубину данной ловушки.

С повышением температуры скорость гибели этих продуктов возрастает. Поэтому при повышенных температурах этот эффект может не наблюдаться. Действительно, при повышении температуры от 293 до ~ 350 К описанный выше эффект на образцах Ф-4 не наблюдали. При 320 К эффект еще наблюдается, но становится существенно меньше по величине.

Следует отметить, что при импульсном воздействии облучения ($\tau_{имп} = 100$ мкс) не наблюдаются эффекты, связанные с обратимым возрастанием σ_p после предварительного облучения [4]. Это дает основание предполагать, что продукты радиолиза, ответственные за обратимый эффект, не оказывают влияния на концентрацию и глубину мелких ловушек, врем-

Рис. 2. Логарифмическая зависимость σ_p от 1 технической пленки Ф-4 толщиной 100 мкм: 1 – исходный образец; 2 – образец через 4 сут. после предварительного облучения дозой 8 кГр на воздухе при комнатной температуре; 3 – образец после предварительного облучения и последующего отбеливания УФ-светом в течение 3 ч при комнатной температуре. Измерения проводили в вакууме (остаточное давление ~ 4 Па) при 293 ± 2 К



мена жизни избыточных зарядов на которых сравнимы с временами наблюдения радиационно-импульсной электропроводности (~ 100 мкс), и количество которых значительно больше [1], чем более глубоких ловушек (со временами жизни на них ~ 1 мин).

Второй обратимый дозовый эффект выражается в уменьшении числового значения либо A , либо Δ , либо того и другого после предварительного облучения. Этот эффект зависит не только от химического состава фторополимеров и времени, прошедшего после предварительного облучения, но и от состава окружающей среды, в которой проводили облучение (или хранение после предварительного облучения) исследуемого образца. Эффект более значителен по степени изменения A и Δ в случае облучения (или хранения) на воздухе (по сравнению с вакуумом). Отжиг, например, образца Ф-4, после предварительного облучения в течение 1 ч при 523 К или его отбеливание УФ-светом устраняют данный дозовый эффект (рис. 2).

В соответствии с уравнением (1), уменьшение величины A или Δ означает увеличение концентрации ловушек (или их глубины) в результате предварительного облучения. Таким образом, этот обратимый дозовый эффект также обусловлен появлением в результате предварительного облучения короткоживущих продуктов радиолиза. Однако исчезновение эффекта после отжига при 523 К или отбеливания УФ-светом дает основание предполагать, что в роли короткоживущих продуктов радиолиза в данном случае выступают радикалы, образованные за счет разрыва связей основной цепи [5], а не технологические примеси, как предполагалось для описанного выше обратимого дозового эффекта.

Следует отметить, что подобный дозовый эффект, выраженный количественно даже значительно сильнее, наблюдали у Ф-4 и при импульсном воздействии излучения [5].

Таким образом, на примере фторополимеров различного строения показано влияние на радиационную электропроводность σ_p при непрерывном воздействии γ -излучения химической и физической структуры полимеров, технологических примесей, а также продуктов их радиолиза. Отмеченное влияние носит сложный характер, обусловленный изменением сразу нескольких параметров, характеризующих σ_p , причем их одновременное изменение может оказывать взаимокомпенсирующее влияние на σ_p . Физическая модель Роуза – Фаулера [1, 2] позволяет качественно объяс-

нить эти изменения, если предположить, что продукты радиолиза (в том числе и радикалы) изменяют время жизни избыточных носителей тока на структурных ловушках (т. е. их глубину), а также концентрацию последних.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ванников А. В., Матвеев В. К., Сичкарь В. П., Тютнев А. П. В кн.: Радиационные эффекты в полимерах. Электрические свойства. М.: Наука, 1982. с. 59.
2. Вайсберг С. Э. В кн.: Радиационная химия полимеров. М.: Наука, 1973, с. 376.
3. Агеев Е. П., Струсовская Н. Л., Цимова Г. Ф. А. с. 715591 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1980, № 6, с. 118.
4. Тютнев А. П., Саенко В. С., Пожидаев Е. Д. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 1, с. 104.
5. Милинчук В. К., Клиншпонт Э. Р., Пшежецкий С. Я. В кн.: Макрорадикалы. М.: Химия, 1980. 320 с.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
21.VI.1983

УДК 541.64:536.4

ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ПОЛИСТИРОЛ-ПОЛИАМИДОКИСЛОТНЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

*Котон М. М., Артемьев В. Н., Кукаркина Н. В.,
Щербакова Л. М., Сазанов Ю. Н., Федорова Г. Н.,
Ушакова И. Л.*

Из литературы известно, что при термической имидизации полиамидокислот образуются свободные радикалы [1]. Более поздними работами показано, что концентрация образующихся при имидизации радикалов отражает термостабильность получающихся полиимидов [2]. Чем больше концентрация радикалов, тем меньше термостабильность полимера.

В связи с этим представляло интерес исследовать, как влияют на термическую стабильность полиимida добавки полимеров, радикально деструктирующих в интервале температур 300–350°, т. е. температур, при которых наблюдается уже значительная концентрация радикалов на образующемся полиимиде [1, 2]. К таким полимерам относится, например, ПС, который при повышенных температурах деполимеризуется по радикальному механизму. Можно ожидать, что концентрация радикалов, образующихся при термической имидизации полиамидокислоты, будет уменьшаться благодаря взаимодействию со стирольными радикалами. В том случае, если образование радикалов при термодеструкции носит автокатализический характер, это должно привести к повышению термостабильности получающегося полиимida.

Полистирол-полиамидокислотные блок-сополимеры получали взаимодействием фторополимера стирола с пиromеллитовым ангидридом и 4,4'-диаминодифениловым эфиром [3].

Химическую имидизацию полистирол-полиамидокислотных блок-сополимеров проводили в присутствии уксусного ангидрида и пиридина [4].

Термогравиметрический анализ полученных блок-сополимеров проводили на дегреваторе фирмы МОМ (Венгрия) в керамическом тигле со скоростью подъема температуры 4,5 град/мин, вес образца 50 мг.

Образование радикалов при термодеструкции блок-сополимеров фиксировали с помощью модифицированного спектрометра электронного парамагнитного резонанса РЭ-1301. Прогревание образца проводили непосредственно в резонаторе ЭПР-спектрометра со скоростью подъема температуры 4,5 град/мин.