

# ТЕРМИЧЕСКИЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ ЛИНЕЙНОГО РАСШИРЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РЕШЕТОК ОБЛУЧЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

*Туйчиев Ш. Т., Кузнецова А. М., Мухаммадиева А. М.*

Многочисленными исследованиями показано, что облучение полимеров ионизирующими излучениями сопровождается радикально-химическими процессами, приводящими к спшиванию или деструкции цепных молекул, что, в свою очередь, вызывает изменения в структуре и свойствах полимеров [1–3].

Цель работы – исследование влияния  $\gamma$ -облучения на тепловое расширение кристаллических решеток полимеров. Исследовали промышленные пленки из ПЭ низкой плотности (ПЭНП), поливинилфторида (ПВФ<sub>1</sub>), поливинилиденфторида (ПВФ<sub>2</sub>), политрифтотилена (ПТФ), ПТФЭ, полiamида (ПА-6), волокна хлопка и вискозного шелка. Образцы подвергали  $\gamma$ -облучению от источника  $^{60}\text{Co}$  дозами  $10^4$ – $4 \cdot 10^8$  рад, а затем проводили рентгенографические исследования в сочетании с тепловым воздействием в цикле нагревание – охлаждение. Температурные испытания проводили в пределах от 295 К до температуры на 20–30° ниже температуры плавления или размягчения образца. Скорость нагревания составляла 1 град/мин, а точность установления температуры опыта  $\pm 1$  К. Все рентгенографические исследования проводили на дифрактометре ДРОН-2,0 с использованием фильтрованного  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения.

По температурному смещению положений кристаллических рефлексов строили зависимость  $\varepsilon = \Delta d/d = f(T)$  и из нее определяли величину термического коэффициента линейного расширения кристаллических решеток полимеров  $\alpha$ . Результаты проведенных опытов сведены в таблицу.

**Термические коэффициенты линейного расширения кристаллических решеток полимеров**

Полимер	$D \cdot 10^{-6}$ рад	Тип текстуры	$\alpha_a \cdot 10^4$ , К $^{-1}$	$\alpha_b \cdot 10^4$ , К $^{-1}$	$\alpha_c \cdot 10^4$ , К $^{-1}$
ПЭНП	0	с	6,40	0,81	-0,15
	300		6,40	0,81	—
ПВФ <sub>1</sub>	0	с	0,73	0,73	-0,14
	300		0	0	—
ПВФ <sub>2</sub>	0	с	1,16	1,42	-0,14
	300		0,25	0,82	—
ПТФ	0	с	3,16	3,16	-0,15
	240		3,16	3,16	—
ПТФЭ	0	с	1,40	1,40	-0,13
	10		2,20	2,20	—
ПА-6	0	б	-1,70	-1,75	3,90
	200		0	—	3,90
Хлопок	0	б	7,36	—	1,90
	70		7,36	—	1,90
Вискоза	0	б	—	—	2,28
	70		—	—	2,28
	400		—	—	5,20

Следует отметить, что для большинства полимеров изменение дозы облучения  $D$  до  $10^8$  рад (за исключением ПТФЭ) не влияет на линейный характер зависимости  $\varepsilon = f(T)$ , и значения  $\alpha$  для полимеров остаются неизменными. При  $D \geq 10^8$  рад наблюдается изменение величины  $\alpha$  для базиса решетки (таблица), причем можно отметить следующие соотношения между  $\alpha$  и  $\alpha'$  (термическим коэффициентом линейного расширения кристаллических решеток облученных образцов):  $\alpha' = 0$ ,  $\alpha' < \alpha$  и  $\alpha' > \alpha$ . Изменение  $\alpha'$ , вероятно, обусловлено следующими причинами: 1) облучение полимеров сопровождается полиморфными превращениями [4], и для каждой модификации характерна своя величина  $\alpha$ , которая определяется при температурном испытании [5]; 2) развитие процессов сши-

вания цепных молекул в аморфных (и кристаллических) участках полимера приводит к повышению «жесткости» структуры (блокирование кристаллита спицами молекулами в аморфных областях или спшивание цепей в самом кристаллите), вследствие чего возможны случаи  $\alpha'=0$  или  $\alpha' \leq \alpha$ ; 3) разрыхление структуры кристаллита, т. е. накопление в кристаллите микроразрывов (дефектов) в определенных кристаллографических направлениях при облучении. В итоге кристаллит в облученном полимере может представлять собой жидкокристаллическую или газокристаллическую систему, для которой  $\alpha' > \alpha$ . Как видно из таблицы, для спивающихся полимеров при использованных дозах облучения  $\alpha'=0$  или  $\alpha' \leq \alpha$ , для деструктирующихся  $\alpha' > \alpha$ .

Изменение  $\alpha$  при облучении — следствие изменения фактора ангармоничности колебаний молекул, поскольку с ростом  $D$  спшивание или деструкция цепей могут привести к изменению этого фактора.

Таким образом, анализ полученных результатов позволяет предположить, что облучение полимеров ионизирующими излучениями сопровождается изменением их тепловых свойств. Выяснение вклада возможных причин в изменение  $\alpha$  (или  $\alpha'$ ) будет предметом дальнейших исследований.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Чарлзби А. Ядерные излучения и полимеры. М.: Изд-во иностр. лит., 1962, с. 522.
2. Бовей Ф. Действие ионизирующих излучений на природные и синтетические полимеры. М.: Изд-во иностр. лит., 1959, с. 295.
3. Фторполимеры/Под ред. Уолла Л. А. М.: Мир, 1975, с. 448.
4. Гальперин Е. Л. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 6, с. 1265.
5. Годовский Ю. К. Теплофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976, с. 216.

Таджикский государственный  
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию  
4.IV.1984

УДК 541.64:547.73

#### К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 2-(1,2-ДИФТОР-2-ХЛОРВИНИЛ)ТИОФЕНА В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ

*Старостина Т. А., Рыбакова Л. Ф., Гильман А. Б.*

При изучении процесса полимеризации 2-(1,2-дифтор-2-хлорвинил)-тиофена (ДФХВТ) в тлеющем разряде было установлено [1], что скорость роста полимерной пленки из этого мономера на порядок выше, чем для 2-винилтиофена. Этот результат явился неожиданным, поскольку фторсодержащие мономеры обычно полимеризуются медленнее соответствующих углеводородов вследствие большей прочности связи C—F по сравнению с C—H (энергии связей 486 и 413 кДж/моль соответственно) [2—4]. В частности, замещение атомов водорода в винильной группе стирола и 2-винилпиридина на галогены (фтор и хлор) снижало скорость роста полимерных пленок в среднем на 30% (таблица). По-видимому, необычайно высокая скорость роста пленки полимера ДФХВТ связана в основном с особенностями механизма полимеризации этого мономера в тлеющем разряде.

Исследование структуры полимерной пленки методом ИК-спектроскопии показало, что полимеризация ДФХВТ в тлеющем разряде протекала с отщеплением  $\alpha$ -атома водорода тиофенового кольца и одного из галогенов дифторхлорвинильной группы [6].

Подвижность  $\alpha$ -атома водорода в тиофене обусловлена активирующими влиянием атома серы. Тиофен является более сильной СН-кислотой, чем бензол: по шкале Крама, р<sub>Ka</sub> для бензола составляет 37, а для  $\alpha$ -атомов тиофена — 35 [7]. Кислотность  $\alpha$ -атома водорода в ДФХВТ повышается