

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 α 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 α (или α') 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 α -атома водорода тиофенового кольца и одного из галогенов дифторхлорвинильной группы [6].

Подвижность α -атома водорода в тиофене обусловлена активирующими влиянием атома серы. Тиофен является более сильной СН-кислотой, чем бензол: по шкале Крама, р_{Ka} для бензола составляет 37, а для α -атомов тиофена — 35 [7]. Кислотность α -атома водорода в ДФХВТ повышается

в результате индуктивного эффекта галогенов дифторхлорвинильной группы.

Введение галогенов в винильную группу 2-винилтиофена приводит к появлению значительных стерических напряжений у двойной связи. Известно, что взаимодействие π -электронов сопряженных двойных связей наиболее полно осуществляется при копланарности молекулы. Галоидзамещенные стиролы, в частности 1,2-дифтор-2-хлорстирол (ДФХС), некопланарны, что подтверждается построением молекулы этого мономера на моделях Стюарта-Бригглеба.

Изучение электронного строения ДФХВТ методом УФ-спектроскопии показало, что при переходе от 2-винилтиофена к ДФХВТ происходит

Скорость полимеризации в тлеющем разряде

Мономер	Скорость полимеризации, $\text{A}/\text{с}$	Литература	Мономер	Скорость полимеризации, $\text{A}/\text{с}$	Литература
	130	[5]		80	[5]
	200	[5]		140	[5]
	200	[1]		2000	[1]

лишь небольшой сдвиг максимума полосы поглощения (от 273 к 275 нм), тогда как при сопоставлении стирола и ДФХС наблюдается сильный батохромный сдвиг (от 214 к 253 нм). Незначительное влияние галогенов винильной группы ДФХВТ на сдвиг максимума полосы поглощения по сравнению с ДФХС может иметь место вследствие усиления стерических напряжений в ДФХВТ по сравнению с ДФХС.

Таким образом, наличие в ДФХВТ стерических напряжений, а также активного α -атома водорода позволяет предположить возможность очень интенсивной ионизации мономера и концевых звеньев макромолекул под действием разряда с отщеплением одного из галогенов дифторхлорвинильной группы, либо α -атома водорода тиофенового кольца.

Анионы фтора, по-видимому, не вызывают разрушения (травления) полимера, характерного для полимеризации перфторированных мономеров, а взаимодействуют с протонами с образованием HF, что предпочтительнее с энергетической точки зрения (энергия связи H—F 563 кДж/моль). Высокое химическое сродство фтора к водороду позволяет предположить возможность процесса ионизации не только под воздействием разряда, но и в результате воздействия протонов или анионов фтора из газовой фазы (эти же предположения справедливы и для хлора).

Активность атомов водорода бензольного кольца и, вероятно, стерическое напряжение дифторхлорвинильной группы ДФХС меньше, чем ДФХВТ, поэтому и скорость роста пленки из ДФХС значительно ниже.

ЛИТЕРАТУРА

- Рыбакова Л. Ф., Гильман А. Б., Старостина Т. А., Смирнова З. А., Докукина А. Ф., Колотыркин В. М. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 6, с. 403.
- Yasuda H., Hsu T. Surf. Sci., 1978, v. 76, № 1, p. 232.
- Гильман А. Б., Шифрина Р. Р., Дворникова К. В., Колотыркин В. М., Платонов В. Е., Поганов В. К., Якобсон Г. Г. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 1, с. 155.
- Yasuda H., Hsu T. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1977, v. 15, № 10, p. 2414.
- Рыбакова Л. Ф., Сорокина Р. С., Гильман А. Б., Григорьевна Г. А., Колотыркин В. М., Кочешков К. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, № 2, с. 355.
- Старостина Т. А., Гильман А. Б., Шифрина Р. Р., Рыбакова Л. Ф., Колотыркин В. М. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 7, с. 548.
- Реутов О. А., Белецкая И. П., Бугин К. П. СН-кислоты. М.: Наука, 1980. 248 с.

8. Васильева В. Н., Кочешков К. А., Талалаева Т. В., Панов Е. М., Казенникова Г. В., Сорокина Р. С., Петрий О. П. Докл. АН СССР, 1962, т. 143, № 4, с. 844.
 9. Inagaki N., Nakazawa K., Katsuura K. Polymer Letters, 1981, v. 19, № 7, p. 335.

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

Поступила в редакцию
9.IV.1984

УДК 541.64:537.311

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СОПОЛИМЕРА ФОРМАЛЬДЕГИДА С ДИОКСАЛАНОМ, ИНДУЦИРОВАННАЯ ИМПУЛЬСАМИ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОНОВ

*Саенко В. С., Тютнев А. П., Тихомиров В. С. :
Титова Л. И.*

В настоящей работе исследована радиационно-импульсная электропроводность сополимера формальдегида с диоксаланом (СФД) под действием электронов с энергией 65 кэВ (длительность импульса 300 мкс) в вакууме $3 \cdot 10^{-3}$ Па в условиях почти однородной по объему ионизации.

Исследовали пленки из СФД, содержащего 1,5 вес.% диоксилана толщиной 40 мкм, полученные прессованием из гранул полимера. Образцы для исследования представляли собой диски полимера диаметром 40 мм. Диаметр напыленных в вакууме серебряных электродов составлял 30 мм. Исследования РИЭ проведены в рабочей камере установки ЭЛА-50/5 под действием электронов с энергией 65 кэВ в вакууме $3 \cdot 10^{-3}$ Па в температурном интервале 298–353 К. Мощность дозы излучения рассчитывали по тормозным способностям электронов с энергией 65 кэВ в исследуемом материале. Более подробно методика исследований изложена в работе [1].

Отклик сигнала радиационно-импульсной электропроводности СФД на воздействие прямоугольного импульса электронного излучения длительностью 300 мкс обнаруживает мгновенную компоненту со временем установления менее 1 мкс и почти равную ей задержанную составляющую (рис. 1). Параметр K_p , определенный по максимальному значению электропроводности в конце импульса облучения, составил $(0,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-14} \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1} \text{ Гр}^{-1} \text{ с}$ для интервала мощностей доз 10^3 – $2 \cdot 10^6$ Гр/с в электрическом поле напряженностью $E_0 = 10^7$ В/м.

Известно [2], что характер вольт-амперной зависимости РИЭ позволяет судить о механизме электропереноса в облучаемых полимерах. В работе исследована вольт-амперная характеристика радиационно-импульсной электропроводности СФД. В полях $E_0 \leq 3 \cdot 10^7$ В/м она оказалась линейной, что позволяет сделать достоверный вывод о преобладающем вкладе изолированных пар в радиационную электропроводность СФД.

Исследовали зависимость радиационно-импульсной электропроводности СФД от дозы предварительного облучения. При этом установлена независимость кинетики и абсолютного значения радиационно-импульсной электропроводности СФД от нее ($D_e \leq 10^6$ Гр). Среди значительного числа исследованных в работе [5] полимеров только полииамиды обнаружили подобное поведение. Такое свойство СФД тем более удивительно, что при дозе $D_e = (1,5\text{--}2) \cdot 10^6$ Гр происходит полная потеря механической прочности и материал рассыпается в порошок, тогда как в полииамидах при такой поглощенной дозе процессы деструкции выражены слабо. Близкое к

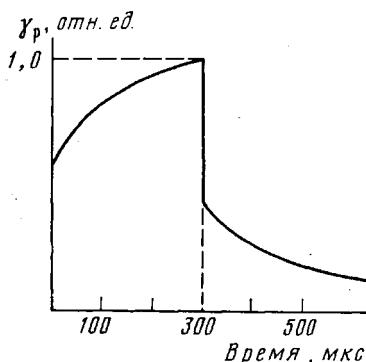


Рис. 1. Форма отклика сигнала радиационно-импульсной электропроводности СФД на прямоугольный импульс (штриховая линия) электронного излучения. Длительность импульса 300 мкс, мощность дозы излучения $R_e = 1,4 \cdot 10^6$ Гр/с, поле с $E_0 = 10^7$ В/м, $T = 298$ К