

**ВЛИЯНИЕ ПОЛЯРИЗАЦИИ НА ПРОЦЕССЫ МОЛЕКУЛЯРНОЙ
ПОДВИЖНОСТИ В СОПОЛИМЕРЕ ИЗ ВИНИЛИДЕНФТОРИДА
И ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА**

Соколов В. Г., Ивановский В. А., Ромадин В. Ф.,
Зеленев Ю. В.

Исследование поливинилиденфторида и сополимеров винилиденфторида в настоящее время имеет важное научное и практическое значение ввиду наличия у них пиро- и пьезоэлектрических свойств [1], которые проявляются после поляризации пленок в электрическом поле.

В работе изучено влияние поляризации на определяющую различные физические свойства молекулярную подвижность в ориентированной пленке сополимера винилиденфторида и тетрафторэтинена (ВДФ — ТФЭ),

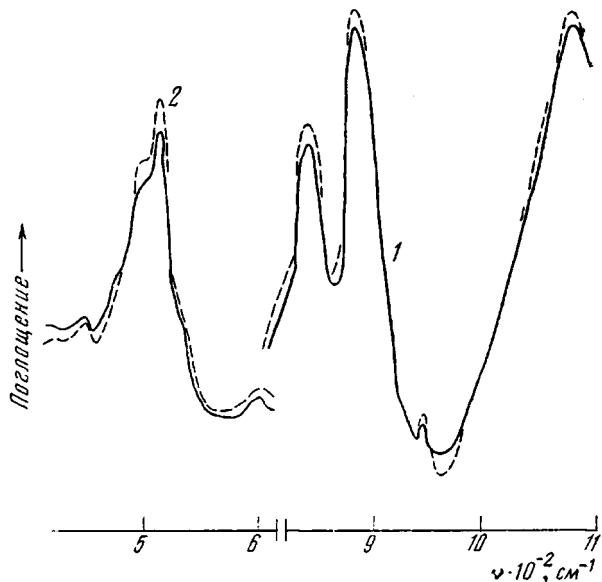


Рис. 1. ИК-спектры неполяризованной (1) и поляризованной (2) пленок сополимера ВДФ—ТФЭ

растворенного в ДМФА, осажденного на стеклянную подложку и после этого ориентированного при повышенной температуре [2].

Пленку формировали в течение 3 ч при 70°, затем отделяли от подложки и сушили в течение 5 ч при 140°, что приводило к стабилизации веса пленки. Растижение образцов проводили на установке, имеющей подвижные зажимы, перемещающиеся друг относительно друга со скоростью 6 мм/мин. Пленку деформировали при 80° до кратности $\lambda=5$, которую определяли по меткам. Затем в фиксированном состоянии отжигали при $T_{отж}=140^{\circ}$ в течение 30 мин. После очистки поверхности пленки серным эфиrom на часть поверхности пленки с двух сторон напыляли алюминиевые электроды, имевшие толщину 0,15 мкм. Пленку ВДФ — ТФЭ поляризовали контактным способом при 80° в течение 30 мин в электрическом поле напряженностью 25,5 МВ/м. Та часть пленки, на которой были электроды, становилась поляризованной, а остальная часть оставалась неполяризованной. Методом ИК-спектроскопии определяли конформацию макромолекул для поляризованного и неполяризованного участков пленки. ИК-спектры снимали на спектрометре ИКС-29. Для измерения диэлектрических характеристик этих участков пленки на частоте 150 кГц использовали метод электрических флуктуаций. При высоких частотах для данного сополимера из-за больших значений тангенса угла диэлектрических потерь (например, при комнатной температуре тангенс угла диэлектрических потерь $\geq 0,2$ [3]) измерения упрощаются.

Электрические флуктуации детектируются посредством измерений шумового электрического напряжения между нанесенными на полимер электродами. Полоса

частот селективного усилителя была равна 1 кГц. Схема применяемой нами установки и методика измерений подробно описаны в работе [4]. В нашем случае уровень собственных шумов предварительного усилителя, приведенный к входу, составлял $90 \cdot 10^{-9}$ В, а диаметр электродов 3 мм.

ИК-спектры поглощения для неполяризованного и поляризованного участков пленки представлены на рис. 1. Видно, что в ИК-спектрах существует несколько полос поглощения, характерных для β -фазы ПВДФ и сополимера ВДФ — ТФЭ, полимерные цепи в которой находятся в транс-конформации . Характерные для α -фазы полосы 530 и 976 см^{-1} в снятых ИК-спектрах отсутствуют. Из сравнения ИК-спектров для поляризованного и неполяризованного участков пленки видно, что интенсивности полос, соответствующих транс-конформерам , после поляризации увеличиваются.

На рис. 2 приведены временные зависимости величины среднеквадратичных напряжений электрических «шумов» для поляризованных и неполяризованных участков пленки. Из данных рис. 2 следует, что при 53 и 70° для сополимеров ВДФ — ТФЭ отчетливо проявляются два максимума. Они могут быть интерпретированы как отличающиеся по своим кинетическим характеристикам переходы жидкость — жидкость, при которых постепенно разрушается ближний порядок [5]. Можно предположить, что в сополимере ВДФ — ТФЭ в кристаллах β -фазы имеется большое количество дефектов, и переход при 53° соответствует разрушению молекулярной упорядоченности в дефектных областях кристаллов. Переход при 70° соответствует разрушению ближнего порядка в аморфных областях сополимера. Из данных рис. 2 следует, что в поляризованном участке пленки ВДФ — ТФЭ указанные максимумы почти не проявляются. Отсутствие подобных максимумов можно объяснить либо разрушением ближнего порядка в аморфных областях сополимера в процессе его поляризации, либо дальнейшим упорядочением, которое приводит к образованию новых кристаллов или залечиванию дефектов. Как следует из ИК-спектров поглощения, приведенных на рис. 1, после поляризации количество транс-конформеров увеличивается. Это вызывает дальнейшее структурное упорядочение как за счет образования новых кристаллов, так и за счет залечивания дефектов в исходных образцах.

Таким образом, можно предположить, что метод электрических флюктуаций позволяет сделать разрешимыми переходы в сополимере ВДФ — ТФЭ, которые не наблюдались ранее при измерениях тангенса угла диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости на разных частотах в широком температурном интервале. В результате измерения электрических флюктуаций показано, что данные переходы не проявляются после поляризации пленки сополимера ВДФ — ТФЭ. Из сопоставления измерений, полученных методом электрических флюктуаций и ИК-спектров поглощения, можно заключить, что при поляризации повышается упорядоченность в сополимере как за счет образования новых кристаллов, так и в результате залечивания дефектов.

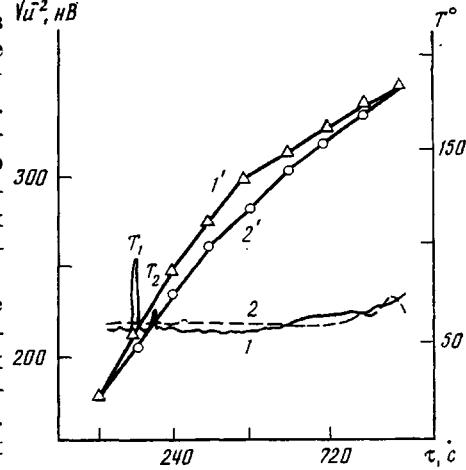


Рис. 2. Электрофлуктограммы неполяризованной (1) и поляризованной (2) пленок ВДФ — ТФЭ. Кривые 1' и 2' характеризуют зависимость температуры от времени нагревания для неполяризованной и поляризованной пленок соответственно. $T_1=53$, $T_2=70^\circ$

ЛИТЕРАТУРА

1. Sessler G. M. // J. Acoust. Soc. Amer. 1981. V. 70. № 6. P. 1596.
2. Кочергинский В. В., Ромадин В. Ф., Соколов В. Г. // Тез. докл. II Всесоюз. конф. «Актуальные проблемы получения и применения сегнето- и пьезоэлектрических материалов». М., 1984. С. 142.
3. Sussner H., Horne D. E., Yoon D. Y. // Appl. Phys. Letters. 1978. V. 32. № 1. P. 137.
4. Зеленев Ю. В., Ивановский В. А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 10. С. 2131.
5. Broussoux D., Servet B., Micheron T. // Rev. techn. Thomson-CSF. 1980. V. 12. № 3. P. 795.

Московский текстильный институт
им. А. Н. Косыгина

Поступила в редакцию
1.VII.1986

УДК 541.64 : 539.199

КОЛЛАПС ПОЛИМЕРНЫХ ГЕЛЕЙ: КОНЦЕНТРИРОВАННЫЕ, МИКРОНЕОДНОРОДНЫЕ И НЕЙТРАЛЬНЫЕ СЕТКИ

Стародубцев С. Г., Рябина В. Р.

Коллапс сшитых набухших полимерных сеток, впервые открытый Танакой [1, 2], заключается в резком, часто скачкообразном уменьшении их равновесной степени набухания при плавном изменении внешних условий: добавлении осадителя [1, 2], понижении [1] или повышении [3, 4] температуры, снижении pH среды [5], увеличении ионной силы [6], введении в гель ионов переходных металлов [7]. Скачкообразные изменения набухших сеток (фазовые переходы первого рода) могут быть индуцированы также введением в сетку заряженных макромолекул [8] и путем механических воздействий на образец [9, 10]. Явление коллапса гелей открыто недавно, и многие его стороны изучены недостаточно. Анализ уже опубликованных данных позволяет сделать вывод о том, что оно может найти целый ряд важных практических приложений [11].

До настоящего времени круг сшитых систем, в которых возможны фазовые переходы, ограничивался нейтральными гелями полизопропилякриламида [4], одноименно заряженными [3, 4, 12] и полиамфолитными [11] гелями на основе сополимеров акриламида или его производных с заряженными мономерами, набухшими сетками, содержащими заряженные макромолекулы [8]. Все указанные гели были получены в разбавленных растворах мономеров при низкой концентрации заряженных групп. Образующиеся гели были достаточно однородны (прозрачны для видимого света).

Цель настоящего исследования — поиск новых систем, в которых осуществляются фазовые переходы первого рода. В задачи работы входило выяснение возможности осуществления скачкообразного коллапса в заряженных сетках, полученных в концентрированных растворах мономеров, заряженных микрогетерогенных сетках и нейтральных гелях.

Исследовали сетки сополимеров МАК с метакрилатом натрия (ПМАК), сшитые сополимеры метакриламида (МАА) с метакрилатом натрия и МАК (ПМАА), нейтральные сетки поли-N-винилпирролидона (ПВП).

Гели получали радикальной сополимеризацией водных растворов мономеров в присутствии сшивателя, N,N'-метилен-бис-акриламида (БАА), и редокс системы тетраметилэтилендиамин — персульфат аммония [10]. Сополимеризацию МАК с БАА и МАА с МАК и БАА осуществляли при 37°, а N-винилпирролидона с БАА — при 0°. Образцы отмывали в дистиллированной воде в течение 7 сут, подсушивали на воздухе, а затем помещали в термостатируемую смесь осадителя (ацетона, изопропанола или 0,6 м. водного раствора сульфата алюминия с водой). Состав растворителя