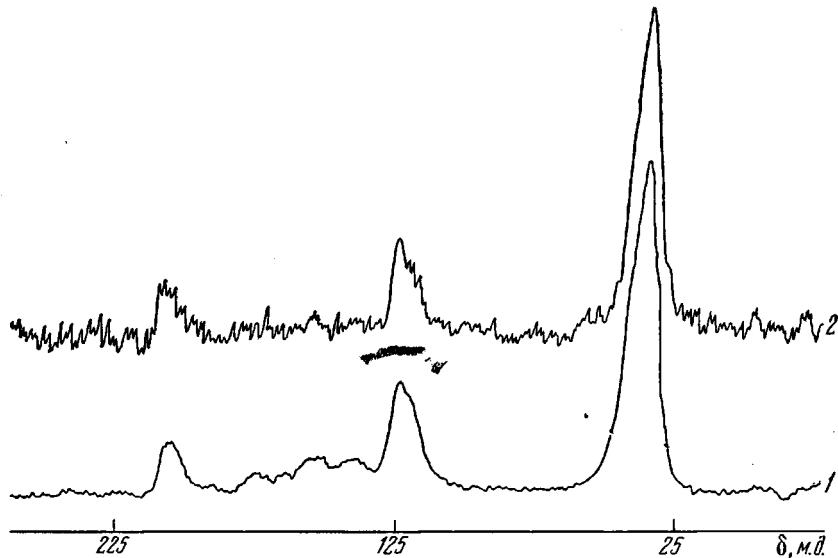


термообработанных ПАН и сополимера АН – МЛ, представленных на рисунке, действительно наблюдаются сигналы в указанной области, причем их относительная интенсивность для гомополимера заметно выше, чем для сополимера (на рисунке область 115–175 м. д.).



Спектры ЯМР ^{13}C в твердом теле термообработанных на воздухе (10 ч, 220°) ПАН (1) и сополимера АН–МА (2)

Таким образом, введение метилакрилатных звеньев ингибирует процессы термоокислительной деструкции ПАН, ведущие к появлению двойных связей $-\text{C}=\text{C}-$ и $-\text{C}=\text{N}-$.

Авторы благодарят Е. П. Романову за помощь в подготовке образцов.

ЛИТЕРАТУРА

- Гребенкин А. Н., Романова Е. П., Кольцов А. И., Фирсов Е. И. // Журн. прикл. химии. 1985. № 8. С. 1834.
- Гребенкин А. Н., Кольцов А. И., Фирсов Е. И. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 6. С. 1324.
- Simitzis J. // Colloid and Polymer Sci. 1977. V. 255. № 11. P. 1074.
- Schaeffer J., Stejskal E. O., Sefcik M. D., McKay R. A. // Philos. Trans. Roy. Soc. London A. 1981. V. 299. P. 593.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
2.IX.1986

УДК 541.64:537.3

ВЛИЯНИЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ВЕЛИЧИНУ ЭЛЕКТРЕТНОГО ЗАРЯДА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Вертичих И. М., Пинчук Л. С., Цветкова Е. А.

Протекание тока в образцах металл 1 – полимер – металл 2 с коротко-замкнутыми металлическими электродами приводит к электрической поляризации полимерного материала, который приобретает специфические свойства [1]. Протекание тока обусловлено наличием в образце э. д. с., достигающей значений порядка 0,1–1 В [2]. На величины тока поляри-

зации и электретного заряда влияют режим термообработки образцов, природа металлов и полимерного материала, наличие в полимерном материале пластификаторов и т. д. [1, 3–5].

В настоящей работе изучали влияние природы дисперсных наполнителей, вводимых в полимерное связующее, на величину электретного заряда композиционных полимерных материалов.

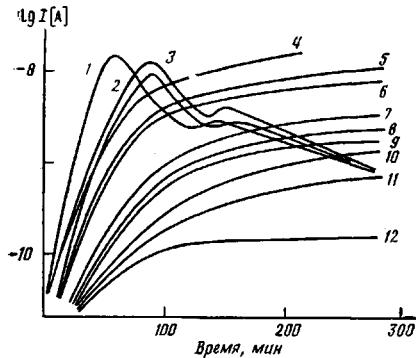


Рис. 1

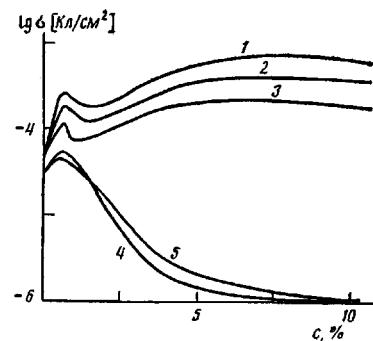


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость токов поляризации от времени для наполнителей БВ (1–3), УТ (4–6), Cu (7–9), Al (10–12). Содержание, вес.%: 1 (1, 9, 12); 5 (2, 6, 7, 10); 10 (3, 5, 8, 11); 20 (4)

Рис. 2. Зависимость плотности заряда термостимулированной деполяризации σ от содержания c наполнителя в образцах для УТ (1), Cu (2), Al (3), БВ (4), СТ (5)

Полимерные пленки изготавливали из поливинилбутираля марки ПШ-1 (ГОСТ 9439-84) методом прессования выше температуры текучести полимера. В качестве наполнителя использовали порошки алюминия и меди дисперсностью до 5 мкм, базальтовое волокно (БВ) в виде нитей длиной до 5 мм и диаметром 20 мкм, стеклоткань (СТ) и углеродную ткань (УТ). Электрическую поляризацию пленок площадью 24 см² и толщиной 100±10 мкм проводили путем термообработки при 393 К в контакте с замкнутыми на электроизмерительный прибор электродами из алюминиевой и медной фольги. Объемный электрический заряд, приобретаемый пленками в процессе поляризации, оценивали, используя метод термостимулированной деполяризации: пленки нагревали между слоями алюминиевой фольги до 523 К и регистрировали ток с помощью амперметра В7-27. Заряд определяли по стандартной методике [1].

На рис. 1 приведены зависимости токов поляризации пленок от времени термообработки и содержания наполнителя. Ток поляризации в образцах с электропроводными наполнителями возрастает во времени. Наклон кривых 4–6 к оси времени увеличивается с увеличением степени наполнения УТ, имеющей меньшее электрическое сопротивление, чем полимерное связующее. Этой же причиной, по-видимому, обусловлено то, что кривые 7–9, относящиеся к меди, расположены выше, чем кривые 10–12, относящиеся к алюминию (электрическое сопротивление меди и алюминия соответственно $1,68 \cdot 10^{-8}$ и $2,7 \cdot 10^{-8}$ Ом·м [6]). Максимальное значение тока в образцах, наполненных металлическими порошками, соответствует концентрации наполнителя 5 вес.%, дальнейшее увеличение степени наполнения ведет к уменьшению тока поляризации. Полученный результат можно объяснить ослаблением поляризующего поля вследствие экранирования электродов металлическими частицами. Влияние этого фактора возрастает с увеличением степени наполнения образцов металлическими порошками. При содержании последних 10 вес.% (кривые 8 и 11), по-видимому, образуются мостики проводимости, и фактор ослабления поля поляризации преобладает над фактором уменьшения электрического сопротивления образцов по сравнению с содержанием порошков 5 вес.% (кривые 7 и 10). Экранирование поля электродов не про-

исходит при использовании неметаллического наполнителя, поэтому кривые 4–6 расположены в соответствии с концентрацией УТ.

Введение в ПВБ наполнителей – диэлектриков БВ и СТ приводит к увеличению электрического сопротивления образцов. Зависимости тока от времени (кривые 1–3) характеризуются быстрым ростом тока с последующим спаданием до некоторого постоянного для данных связующего и наполнителя значения. Можно представить, что появление максимума обусловлено возникновением остаточной поляризации образцов [7]. Разное время прохождения максимума кривыми 1–3, по-видимому, связано с разницей в морфологии надмолекулярной структуры [8] и с различными теплофизическими и электрическими [9] свойствами образцов, отличающихся степенью наполнения. Характерно, что для образцов с высокой концентрацией наполнителя эта разница нивелируется (кривые 2 и 3).

Зависимости заряда термостимулированной деполяризации от содержания и рода наполнителя представлены на рис. 2. Для электретов исследуемого вида вообще характерна высокая (10^{-8} – 10^{-5} Кл/см²) плотность зарядов. Ранее [10] было показано, что такой заряд связан, и его носители приобретают подвижность только при размягчении образцов. Плотность заряда в образцах с электропроводными наполнителями (кривые 1–3) очень велика и приближается к 10^{-3} Кл/см². По-видимому, при поляризации частицы наполнителя, замкнутые на электроды, значительно увеличивают эффективную поверхность электродов, и соответственно растет количество носителей, перешедших в полимерную матрицу. Кривые на рис. 2 распадаются на две группы, соответствующие электропроводным и диэлектрическим наполнителям. Это естественно, так как величина электретного заряда растет с увеличением количества электричества, протекшего через образец при поляризации [2]. Кривые 1–3, соответствующие наполнению электропроводными частицами, располагаются на рис. 2 значительно выше кривых 4–5 (наполнители – диэлектрики). При увеличении концентрации диэлектрического наполнителя, практически не участвующего в электрической проводимости образца, уменьшается объем полимерного материала, который подвержен поляризации. Поэтому заряд спадает с увеличением степени наполнения образцов диэлектрическим наполнителем.

Все кривые на рис. 2 имеют ярко выраженный максимум, соответствующий концентрации ~ 1 вес. % как для электропроводных, так и для диэлектрических наполнителей. Это свидетельствует об обусловленности максимума влиянием наполнения на надмолекулярную структуру связующего. Согласно существующим представлениям [8], малые количества инородных включений способствуют образованию в полимерах более совершенных структур. По-видимому, механизм этого процесса благоприятно влияет и на перенос зарядов через границу металл – полимер. Последующее увеличение концентрации наполнителя снижает степень совершенства надмолекулярных структур и заряда термостимулированной деполяризации в образцах.

В образцах с диэлектрическими наполнителями (кривые 4, 5) этот процесс совпадает с уменьшением заряда вследствие уменьшения количества поляризуемого полимерного материала. На кривых 1–3 после максимума наблюдается некоторый рост заряда. Он обусловлен увеличением электропроводности образцов вследствие увеличения содержания электропроводных частиц и образования токопроводящих мостиков. Соответственно растут количество электричества, протекшего через образцы при поляризации, и эффективная поверхность электродов. Одновременно увеличивается объем полимерного материала, который контактирует с одноименными электродом и электропроводной структурой наполнителя и, следовательно, исключается из поляризации. Поэтому рост заряда прекращается, приближаясь к некоторому равновесному значению.

ЛИТЕРАТУРА

1. Белый В. А., Гольдаде В. А., Неверов А. С., Пинчук Л. С. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 245. № 1. С. 132.
2. Воронежцев Ю. И., Гольдаде В. А., Пинчук Л. С. // Докл. АН БССР. 1984. Т. 28. № 6. С. 534.
3. Белый В. А., Гольдаде В. А., Неверов А. С., Пинчук Л. С. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 8. С. 575.
4. Белый В. А., Гольдаде В. А., Неверов А. С., Пинчук Л. С. // Докл. АН БССР. 1982. Т. 26. № 12. С. 1095.
5. Цветкова Е. А., Пинчук Л. С., Гольдаде В. А. // Изв. АН БССР. Сер. физ.-техн. наук. 1984. № 3. С. 32.
6. Делмонте Д. // Наполнители для полимерных композиционных материалов/Под ред. Каца Г. С., Милевски Д. В. М., 1981. С. 227.
7. Губкин А. Н. Электреты. М., 1978. С. 192.
8. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М., 1977. С. 48, 280.
9. Электрические свойства полимеров/Под ред. Сажина Б. И. 2-е изд. перераб. Л., 1977. 192 с.
10. Белый В. А., Воронежцев Ю. И., Гольдаде В. А., Неверов А. С., Пинчук Л. С. // Поверхность. 1983. № 11. С. 65.

Институт механики металлокомпозиционных
систем АН БССР

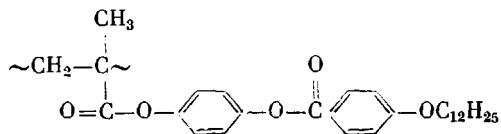
Поступила в редакцию
10.IX.1986

УДК 541 64:535.557:532.72

ДИФФУЗИЯ, СЕДИМЕНТАЦИЯ И ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ В ПОТОКЕ ГРЕБНЕОБРАЗНОГО ПОЛИ-*n*-МЕТАКРИЛОИЛОСИФЕНИЛОВОГО ЭФИРА *n-n*-ДОДЕЦИЛОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

Штениникова И. Н., Корнеева Е. В., Колбина Г. Ф.,
Бушин С. В., Смирнов К. П., Константинов И. И.,
Гребнева В. С.

Цель работы заключается в исследовании молекулярных параметров требнеобразного полимера – поли-*n*-метакрилоилосифенилового эфира *n-n*-додецилоксисилензойной кислоты (**ПМБ-12**) – полимера из ряда термотропных с фенилбензоатными мезогенными группами



Выполнены исследования ДЛП, характеристических вязкостей $[\eta]$, коэффициентов поступательной диффузии D и седиментации S_0 для фракций ПМБ-12 в тетрахлорметане. Синтез полимера ПМБ-12, образование ЖЖ-упорядоченности в нем и некоторых других термотропных эфирах полиметакрилоилосилензойной кислоты описаны в работе [1].

Коэффициенты D измеряли на поляризационном диффузометре [2] в кювете длиною 3 см по ходу луча при концентрациях, не превышающих 0,1 г/дл. На рис. 1 представлены зависимости $1/K=4Dt$ от времени t для фракций ПМБ-12; по их наклонам определяли величины D фракций. Для указанного полимера зависимость D от концентрации раствора $c \leq 0,05-0,1$ г/дл отсутствует, и величины D практически совпадают с их значениями при $c \rightarrow 0$.

Коэффициенты флотации полимера в тетрахлорметане измерены на аналитической центрифуге фирмы МОМ (Венгрия), модель 3170/B, осна-