

мо, обусловлено разным содержанием углерода, они могут быть расположены в следующий ряд: ОМСА>ОВСА>ОМФСА>ОФСА.

Рентгенофазовый анализ пиролитических остатков показал отсутствие в них кристаллической фазы.

Таблица 2

Состав пиролитических остатков SiC_nN_m

Олигомер	Пиролиз в азоте до 950°			Пиролиз в аргоне до 1200°		
	масса остатка, %	n	m	масса остатка, %	n	m
ОМСА	79	0,16	1,57	64	0,08	1,32
ОФСА	76	4,26	1,07	60	2,91	1,30
ОМФСА	66	3,23	1,28	53	0,33	1,33
ОВСА	80	1,09	1,51	75	1,31	1,07
ОГСА	—	—	—	63	2,99	1,32 *

* Продукт соответствует формуле $\text{SiC}_{2,09}\text{N}_{1,32}\text{H}_{3,5}$.

Спектр ЭПР продукта пиролиза ОФСА состоит из одной линии; концентрация ПМЦ составляет $8,64 \cdot 10^{20} \text{ г}^{-1}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Скороходов И. И., Соболевский М. В., Дицент В. Е., Вовшин Э. И., Соболевская Л. В. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 4. С. 250.
2. Музрафарова М. Н., Бебчук Т. С., Матюхин В. В. // Журн. прикл. химии. 1983. Т. 56. № 8. С. 1852.
3. Резанов В. И., Васильева Т. В., Петровнина Н. М., Бабичева В. А. // Пласт. массы. 1985. № 11. С. 24.
4. Brewer S., Haber C. J. Amer. Chem. Soc. 1948. V. 70. P. 3883.
5. Пат 4166841 США.

Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
24.VII.1987

УДК 541.64 : 539.3

ВЛИЯНИЕ НАПОЛНЕНИЯ И ДЕФОРМИРОВАНИЯ НА ЗАРЯД ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОЧНЫХ ЭЛЕКТРЕТОВ

Гольдаде В. А., Воронежцев Ю. И., Пинчук Л. С.,
Снежков В. В., Струк В. А.

В последнее десятилетие существенно возрос объем применения электропроводящих полимерных композитов и волокон [1–3], антистатических полимерных материалов [4], наполненных полимерных пьезо-, пиро- и сегнетоэлектриков [5]. Значительно меньшее техническое применение получили электреты на основе наполненных полимеров, что обусловлено отсутствием строгого теоретического обоснования параметров их поляризации и недостаточным количеством экспериментальных данных о процессах образования и релаксации зарядов.

Ранее была показана возможность регулирования величины электретного заряда в полимерах в зависимости от физических свойств и концентрации наполнителя [6]. В настоящей работе исследовали процесс термостимулированной деполяризации (ТСД) и влияние деформации растяжения на величину эффективной поверхностной плотности заряда σ электретов из наполненного ПЭ. Выбор полимера обусловлен следующими

соображениями. ПЭ — неполярный полимер, и электреты из него имеют низкую эффективную поверхностную плотность заряда [7], поэтому любые поляризационные эффекты, которые могут быть вызваны введением наполнителя, должны заметно проявляться на фоне незначительной собственной поляризации полимера.

Пленки толщиной 100–200 мкм изготавливали методом горячего прессования. В качестве наполнителя использовали порошки меди и SiO_2 дисперсностью <5 мкм, а также пластификатор — минеральное масло МС-20. Электретный заряд в пленках создавали двумя способами: во внешнем электрическом поле напряженностью 40 кВ/см (термоэлектреты) и в контакте с электродами из разнородных металлов (Cu — Al) без наложения внешнего электрического поля (металлополимерные электреты [8]). Энергию активации процесса ТСД определяли методом начального подъема, основанного на том, что зависимость тока ТСД от времени на начальном участке подъема имеет вид экспоненты независимо от кинетики релаксационного процесса [7]. При деформировании пленок методика эксперимента позволяла регистрировать одновременно механическое напряжение и деформацию образцов, а также σ , которую измеряли методом выбирирующего электрода с автоматической компенсацией напряжения [9]. Скорость растяжения пленок 1,5 см/мин. Характер распределения наполнителя для образцов всех видов идентичен: частицы наполнителя хаотически расположены в объеме полимера и не образуют токопроводящих цепочек.

На рис. 1 приведены температурные зависимости плотности тока I для электретных пленок из чистого ПЭ и наполненного Cu. Первый пик (при 105–108°) обусловлен релаксационными процессами при плавлении ПЭ. Пик в области 150–160° возникает, по-видимому, в результате распада зарядов, локализованных на межфазных границах полимер — наполнитель и образующихся в процессе нагревания и охлаждения образца во внешнем электрическом поле (поляризация Максвелла — Вагнера) или в контакте с разнородными металлами. Это предположение подтверждает расчет значений энергий активации E : $E_1=1,84$ для первого и $E_2=1,54$ эВ для второго пика. Такие значения энергий активации характерны для проводимости ПЭ [10]. Кроме того, токи ТСД наполненных образцов не удовлетворяют принципу зарядовой инвариантности Гросса, что также свидетельствует о возможности возникновения поляризации Максвелла — Вагнера как для термоэлектретов, так и для металлополимерных электретов. Несовпадение значений E_1 и E_2 можно объяснить разной природой носителей заряда, локализующихся на межфазных границах, а также неодинаковыми условиями их транспорта. В первом случае протекают процессы, сходные с электролизом, во втором наблюдается аналогия с гальванической парой.

Информацию о механизме процессов образования и релаксации заряда можно получить при изучении деформации наполненных полимерных материалов, имеющих электретный заряд. Деформирование сопровождается релаксацией заряда, обусловленной как ростом плотности поверхностного заряда в результате возникновения микротрещин на поверхности [11], так и ее снижением вследствие разрушения структурных ловушек, на которых локализованы носители заряда [12]. Релаксация заряда в термоэлектретных пленках показана на рис. 2.

Уменьшение заряда ненаполненных и наполненных пленок из ПЭ при деформации $\epsilon < 3\text{--}4\%$ происходит, по-видимому, вследствие разрушения поверхностных мелких ловушек и освобождения локализованных в них электронов [13]. Дальнейший рост заряда на участке $\epsilon = 3\text{--}10\%$ может быть обусловлен образованием и ростом микротрещин, сопровождающимся образованием заряда на поверхности пленки вследствие эмиссии электронов и их захватом структурными ловушками. На процессы разрушения ловушек и образования микротрещин при пластической деформации ($\epsilon > 10\%$) накладывается процесс разориентации ориентированных при поляризации диполей, вызывающий значительный спад заряда (рис. 2, кривые 1, 4).

При растяжении наполненных пленок наблюдается скачкообразное изменение заряда, вызванное разрывами между частицами наполнителя и полимерным связующим. Существенное влияние на процесс релаксации заряда оказывает природа наполнителя (рис. 2, кривые 2, 3), от которой в значительной мере зависит адгезия частиц наполнителя к связующему. Наблюдаемые изменения поверхностной плотности заряда при растяже-

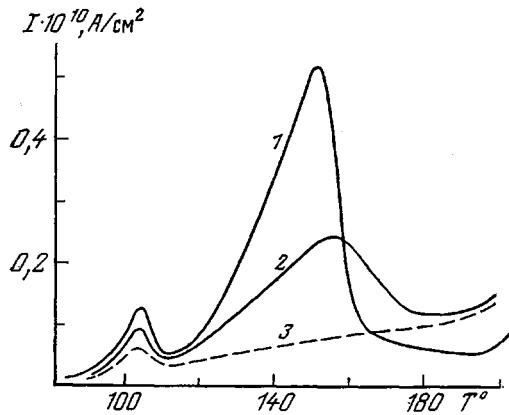


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость плотности тока ТСД от температуры и режимов поляризации для ПЭ, наполненного медным порошком (7 вес.%) (1, 2) и ненаполненного ПЭ (3): 1, 3 – термоэлектреты; 2 – металлополимерный электрет

Рис. 2. Зависимости эффективной поверхности плотности заряда σ (а) и механического напряжения P (б) в электретных пленках из чистого ПЭ (1) и ПЭ, содержащего 7 вес.% Cu (2), 7 вес.% SiO₂ (3) или 15 вес.% минерального масла (4)

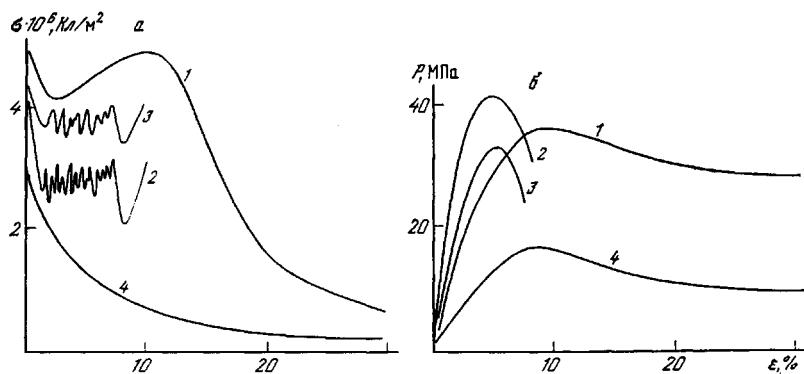


Рис. 2

ния наполненных пленок являются интегральными характеристиками, которые существенно зависят от степени наполнения и складываются из изменений σ , вызванных единичными актами разрыва адгезионного соединения частица наполнителя – полимер. От содержания наполнителя зависят также начальный заряд пленки σ_0 и минимальное значение заряда σ_{\min} , соответствующее $\epsilon = 8-10\%$.

Это иллюстрируется следующими данными:

$[\text{SiO}_2]$, вес. %	2	7	10	15
$(\sigma_0/\sigma_{\min}) \cdot 10^{-6}$, Кл/м ²	4,3/3,5	4,0/2,6	3,4/1,5	2,7/0,2

Таким образом, отношение σ_{\min}/σ_0 резко уменьшается с ростом концентрации наполнителя.

Поверхностный заряд пленок, содержащих пластификатор, изменяется при растяжении монотонно (рис. 2, кривая 4), что вызвано, по-видимому, отсутствием эмиссии электронов, сопровождающей появление и рост микротрешин. Пластификатор, заполняя поры и микротрещины, препятствует возникновению эмиссии. Следует заметить, что изменения σ , вызванные

образованием микротрещин, начинаются на участках кривых деформации — напряжение, соответствующих упругому деформированию (рис. 2, а, начало скачков на кривых 2 и 3).

ЛИТЕРАТУРА

1. Гуль В. Е., Шенфиль Л. З. Электропроводящие полимерные композиции. М., 1984. 240 с.
2. Крикоров В. С., Колмакова Л. А. Электропроводящие полимерные материалы. М.: 1984. 176 с.
3. Левит Р. М. Электропроводящие химические волокна. М., 1986. 200 с.
4. Шевердяев О. Н. Антистатические полимерные материалы. М., 1983. 176 с.
5. Лущекин Г. А., Иванова Л. А. Полимерные пьезоматериалы. Научно-технические прогнозы в области сегнетоматериалов: Обзор. информация. М., 1986. 82 с.
6. Вергачих И. М., Пинчук Л. С., Цветкова Е. А. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 6. С. 460.
7. Лущекин Г. А. Полимерные электреты. М., 1984. 184 с.
8. Белый В. А., Гольдаде В. А., Неверов А. С., Пинчук Л. С. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 245. № 1. С. 132.
9. Воронежцев Ю. И., Гольдаде В. А., Пинчук Л. С., Снежков В. В. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 9. С. 710.
10. Van Turnhout J. Thermally Stimulated Discharge of Polymer Electrets. Amsterdam, 1975. 335 р.
11. Дерягин Б. В., Кротова Н. А., Смилга В. П. Адгезия твердых тел. М.; Л., 1973. 279 с.
12. Борисова М. Э., Закревский В. А., Койков С. Н., Тихомиров А. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 8. С. 571.
13. Закревский В. А., Паходин В. А. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 3. С. 658.

Институт механики металлокомпозитных
систем АН БССР

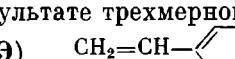
Поступила в редакцию
3.VIII.1987

УДК 541.64 : 539.2

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В ПРОЦЕССЕ ТРЕХМЕРНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ бис-(4-ВИНИЛФЕНИЛОВОГО) ЭФИРА

Лукасов С. В., Каллистов О. В., Калинина Н. А.,
Зайцев Б. А., Киселева Р. Ф., Сидорович А. В.

Известно, что трехмерная полимеризация полифункциональных (в том числе и дивиниловых) мономеров и олигомеров сопровождается изменениями структурной организации элементов системы [1, 2]. Для исследования этих изменений оказалось полезным сочетание методов рассеяния света и термографии. Они дают возможность связать структурные изменения в системе с кинетикой процесса [3].

Ранее было показано, что в результате трехмерной полимеризации бис-(4-винилфенилового) эфира (БВФЭ)  образуется теплостойкий сетчатый полимер [4]. Цель данной работы — изучение особенностей структурообразования этого мономера при его трехмерной полимеризации в блоке (массе) методами рассеяния поляризованного света, термографии, ДСК и ИК-спектроскопии.

БВФЭ получали поликонденсацией бис-4-(1-оксиэтил)фенилового эфира и последующего расщепления полиэфира под действием сильных кислот [4]. Исследование структурообразования в БВФЭ начинали с момента получения расплава при 100°. Для предотвращения преждевременной быстрой полимеризации в исходный мономер БВФЭ добавляли 1% (по весу) ингибитора — гидрохинона. Это позволило нивелировать ингибирующее влияние кислорода воздуха на процесс трехмерной полимеризации БВФЭ [4].