

Для получения более полных данных о поведении СГ в полимеризации винильных мономеров необходимо раздельное изучение элементарных стадий процесса, в первую очередь инициирования или моделирующих его реакций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Strouf O., Casensky B., Kubanek V.* Sodium Dihydribis (2-methoxyethoxy)-aluminate. A Versatile Organometallic Hidride. Prague, 1985. 236 p.
2. *Kralicek Y., Kubanek V., Cetkovsky A., Casensky B.* Пат. 217226 ЧССР/РЖХим. 1986. 1C386II.
3. *Басова Р. В., Нахманович Б. И., Кристальныи Э. В., Арест-Якубович А. А.* // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 2. С. 357.
4. *Цюмо С. Н., Ефимов Н. К., Горбунов А. И., Зубанов В. И., Чекмарева Л. П., Языненкова Е. П., Швец В. М.* // Хим. пром-сть. 1987. № 1. С. 15.
5. *Пакура Н. И., Рогожкина Е. Д., Поляков Д. К.* // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 1. С. 47.

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

Поступила в редакцию
28.02.90

УДК 541(15+64):537.226

© 1990 г. В. К. Матвеев, Н. А. Смирнова, Л. Я. Мадорская,
Н. Н. Логинова, В. К. Милинчук

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОБЛУЧЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ВИНИЛИДЕНФТОРИДА

Исследованы радиационные изменения диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости гомо- и сополимеров винилиденфторида, различающихся содержанием сомономера и строением основной цепи (разветвленностью). Установлено, что в исследуемых полимерах абсолютная величина максимума диэлектрических потерь и температура его проявления поникаются с увеличением содержания звеньев тетрафторэтилена и уменьшением степени разветвленности макромолекул полимеров. У облученных полимеров обнаружено проявление дополнятельного максимума диэлектрических потерь. Предполагается, что радиационные изменения $\tg \delta$ обусловлены радиационным сшиванием или деструкцией, протекающими с разными скоростями в аморфной и кристаллической фазах полимера.

Настоящая работа посвящена исследованию диэлектрических свойств гомо и сополимеров винилиденфторида (ВДФ) как после, так и в процессе воздействия на эти полимеры ионизирующего излучения.

Исследовали полученные сусpenзионной полимеризацией в неводных средах гомополимер ПВДФ-С [1] и ПВДФ-А – сополимер ВДФ с 2 мол. % гексафторацетона [2], а также полученные водно-эмulsionной полимеризацией гомополимер ПВДФ-Э [3] и сополимеры ВДФ с тетрафторэтиленом (ТФЭ): СП-І (5 мол. % ТФЭ), СП-ІІ (25 мол. % ТФЭ) и СП-ІІІ (50 мол. % ТФЭ, водно-дисперсионной полимеризации [4]).

Предварительное облучение проводили в вакууме при 293 К γ -источнике ^{60}Co с энергией 1,25 МэВ. Для измерений в процессе облучения образцов в вакууме ($\sim 1 \cdot 10^{-3}$ Па) при 293 К использовали электронный ускоритель РУП-300 с энергией 0,3 МэВ.

Тангенс угла диэлектрических потерь $\tg \delta$ и диэлектрическую проницаемость ϵ' образцов измеряли в интервале температур 200–380 К в диапазоне частот 0,2–1,5 кГц. Погрешность измерения $\tg \delta$ 15%, ϵ' 5%.

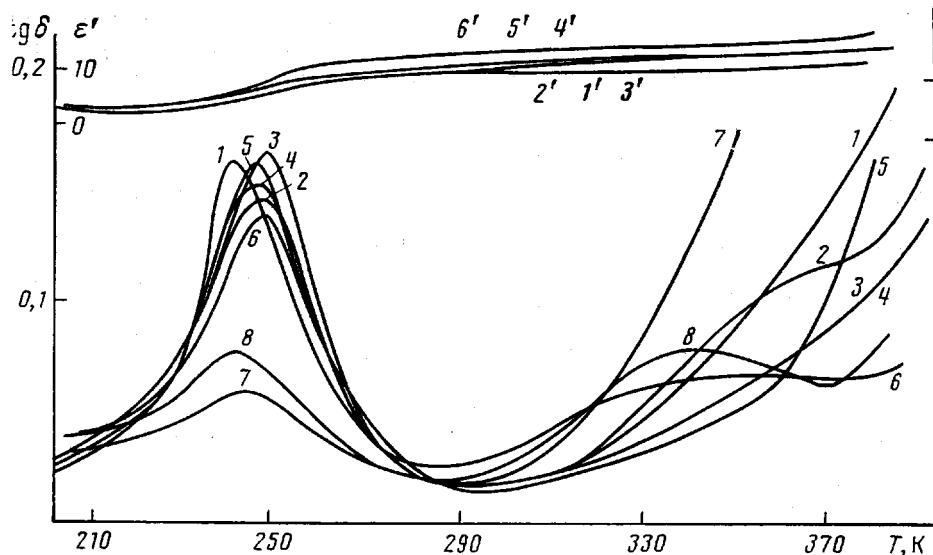


Рис. 1. Зависимость $\text{tg } \delta$ (1–8) и ϵ' (1'–6') от температуры на частоте 1,5 кГц для исходных (1, 3, 5, 7) и облученных (2, 4, 6, 8) γ -квантами в вакууме дозой 0,3 МГр образцов ПВДФ-С (1, 2 и 1', 2'), ПВДФ-Э (3, 4 и 3', 4'), СП-І (5, 6 и 5', 6') и СП-ІІ (7, 8)

На температурных зависимостях $\text{tg } \delta$ необлученных полимеров в интервале 210–270 К наблюдается максимум (рис. 1), обусловленный релаксацией дипольной поляризации полярных звеньев ВДФ в аморфной фазе полимера и отнесенной к типу дипольно-сегментальных потерь [5]. У гомополимеров (ПВДФ-С, ПВДФ-Э) и сополимеров ВДФ с небольшим содержанием звеньев сомономера (ПВДФ-А и СП-І) различия абсолютных величин этого максимума незначительны. Увеличение же содержания звеньев ТФЭ СП-ІІ и СП-ІІІ приводит к резкому снижению $\text{tg } \delta_{\max}$ и его уширению. Температура проявления максимума $\text{tg } \delta$ у ПВДФ-С и ПВДФ-А более низкая, чем у ПВДФ-Э и СП-І, что, по-видимому, связано с повышенной разветвленностью последних (число ветвлений на 100 мономерных звеньев >2 у ПВДФ-Э, 1,5 у СП-І, а у ПВДФ-С и ПВДФ-А $<0,5$), создающей стерические затруднения при тепловом движении макроцепей аморфной фазы [6].

Рост $\text{tg } \delta$ при >300 К также обусловлен релаксацией полярных звеньев ВДФ, реализуемой в кристаллической фазе полимера [5]. Увеличение же потерь проводимости затушевывает максимум $\text{tg } \delta$, нечеткое проявление которого наблюдается только у ПВДФ-А.

Для всех полимеров значения ϵ' различаются не более чем на 10% и незначительно увеличиваются в интервале 210–270 К. Облучение практически не влияет на характер изменения ϵ' (рис. 1, кривые 1'–6').

У облученных гомополимеров и сополимеров с небольшим содержанием второго компонента $\text{tg } \delta_{\max}$ понижается (рис. 1), что может быть обусловлено изменением эффективного дипольного момента и спектра времен релаксации диполей в результате облучения. При этом у ПВДФ-С и незначительно у СП-І наблюдается сдвиг низкотемпературного максимума в сторону высоких температур и появление второго нечетко выраженного максимума в интервале выше 300 К (рис. 1, кривые 2, 6). Аналогичных изменений нет у ПВДФ-Э и ПВДФ-А (рис. 1, кривая 4).

Наблюдаемые изменения $\text{tg } \delta$ у ПВДФ-С, по-видимому, обусловлены превалированием радиационного сшивания. Это подтверждает незначительное увеличение содержания гель-фракции и кажущейся энергии активации низкотемпературного процесса релаксации диполей у обоих поли-

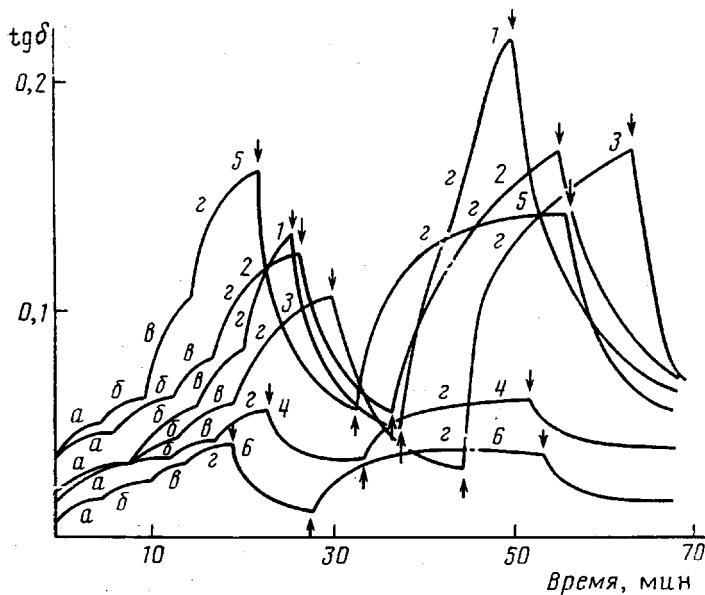


Рис. 2. Зависимость $\operatorname{tg} \delta$ от времени облучения на частоте 170 Гц для ПВДФ-С (1), ПВДФ-А (2), ПВДФ-Э (3), СП-И (4), СП-II (5), СП-III (6). Мощность дозы, Гр/с: 24 (а), 50 (б), 70 (в) и 115 (г). Стрелка вверх указывает момент включения, вниз — выключения источника

меров. Но в ПВДФ-С этот процесс происходит более интенсивно, чем в ПВДФ-Э, очевидно, в силу большей его ММ (10^5 для ПВДФ-С, $7 \cdot 10^4$ для ПВДФ-Э).

В СП-І названные выше параметры, наоборот, уменьшаются. Введение в ПВДФ 5 мол. % звеньев ТФЭ снижает его кристалличность в 2 раза [7], что может влиять на изменение направленности радиационно-химических процессов, происходящих в нем. По-видимому, процесс радиационной деструкции превалирует в аморфной фазе сополимера, а процесс радиационного сшивания — в кристаллической, в результате чего уменьшается вклад от потерь проводимости, и проявляется второй максимум $\operatorname{tg} \delta$.

Этот вывод согласуется с радиационными изменениями $\operatorname{tg} \delta$ и у СП-ІІ (25 мол. % ТФЭ), увеличением $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ в интервале 230–270 К и его сдвигом к меньшим температурам (более значительным при дозе 1 МГр), а также более четкое проявление максимума выше 300 К (рис. 1, кривая 8). Уменьшение энергии активации низкотемпературного процесса в СП-ІІ и значительно меньшее содержание гель-фракции (65%) по сравнению с СП-І (88%) свидетельствуют о более интенсивном процессе радиационной деструкции в аморфной фазе СП-ІІ, чему способствует повышение содержания радиационно нестойких перфторированных звеньев ТФЭ. Подобные зависимости для сополимера ВДФ с ТФЭ можно получить, изменив его физическую структуру ориентационной вытяжкой исследуемой пленки [8].

Таким образом, состав и физическое строение полимеров на основе ВДФ влияют на изменение $\operatorname{tg} \delta$ как исходных, так и облученных образцов.

Обратимые радиационные изменения $\operatorname{tg} \delta$ исследуемых полимеров, существующие только в момент воздействия ионизирующего излучения и исчезающие спустя некоторое время после его прекращения, представлены на рис. 2. Для всех полимеров наблюдается рост $\operatorname{tg} \delta$ со временем облучения и с увеличением мощности дозы. Кинетика же нарастания $\operatorname{tg} \delta$, его абсолютная величина и в меньшей степени кинетика спада зависят, как и при необратимых изменениях, от структуры полимера. Так, для ПВДФ-С и ПВДФ-А $\operatorname{tg} \delta$ выше, чем для ПВДФ-Э. В сополимерах СП-І и СП-ІІI $\operatorname{tg} \delta$ быстрее выходит на насыщение при всех мощностях доз, а в СП-ІІ

достигает аномально высокого значения (большего, чем у гомополимеров).

В исследуемых полимерах пока не установлены активные центры, ответственные за обратимые изменения $\tg \delta$. Ими могут быть как пероксидные радикалы, образующиеся при облучении ПТФЭ [9], так и другие нестойкие полярные группы или захваченные в ловушки заряды. Абсолютная величина определяется величиной дипольного момента полярных продуктов радиолиза их концентрацией и подвижностью. Указанные факторы, особенно последний, зависят от природы самого полимера (его состава и строения), обуславливающей сегментальную и локальную подвижность участков цепей макромолекул.

Авторы благодарят А. М. Лобанова за участие в обсуждении материала статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. 3553185, США. 1971.
2. Говард Е. Пат. 1020678 Великобритания. 1966.
3. Стевенс Х. Пат. 3640985 США // РЖХим. 1972. № 35. С. 166.
4. Лингард К., Ульминайдер Д. Пат. 359830 СССР/Б. И. 1972. № 35. С. 166.
5. Сажин Б. И., Эйдельман М. П., Мартынов М. А., Сарминская Т. Н. // Пласт. массы. 1969. № 3. С. 47.
6. Кочервинский В. В., Данилюк Т. Е., Мадорская Л. Я. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 3. С. 619.
7. Паншин Ю. А., Малкевич С. Г., Дунаевская Ц. С. Фторопласти. Л., 1978. С. 57.
8. Матвеев В. К., Смирнова Н. А. // Пласт. массы. 1977. № 6. С. 57.
9. Ваников А. В., Матвеев В. К., Сичкарь В. П., Тютнёв А. П. Радиационные эффекты в полимерах. Электрические свойства. М., 1982. С. 272.

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

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
02.03.90

УДК 541.64:539.3

© 1990 г. М. П. Забугина, И. Л. Парсамян, И. А. Литвинов,
А. Ю. Билибин, В. Г. Куличихин

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕСЕЙ ДВУХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Исследовали реологические свойства расплавов и физико-механические характеристики твердых экструдатов смесей полужесткоцепного алкиленароматического ЖК-полиэфира и жесткоцепного полностью ароматического ЖК-полиэфира. В области развитого ЖК-состояния обоих полимеров вязкость сложным образом зависит от состава, принимая максимальное значение при 10 вес.% и минимальное – при 90 вес.% второго полимера. Аналогичную форму имеют концентрационные зависимости начального модуля упругости и прочности с тем отличием, что максимумы проявляются в области 30–50 вес.% второго полимера. Электронно-микроскопические исследования позволили связать наблюдаемые зависимости с морфологией потока, фибриллярной при малых содержаниях второго полимера и гетерофазной и нерегулярной при его больших концентрациях. В последнем случае минимум вязкости объясняется существенной ориентацией тонких прослоек первого полимера между неориентированными участками второго.

В настоящее время большое внимание уделяется смесям полимеров вообще [1], а смесям, содержащим ЖК-полимер, в особенности [2]. Использование термотропного ЖК-полимера в качестве дисперсной фазы по-