

© 1990 г. В. К. Матвеев, Н. А. Смирнова, Л. Н. Панкратова,
В. К. Милинчук

ВЛИЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИЛОКСАНОВЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

Исследованы диэлектрические свойства необлученных и облученных блок-сополимеров на основе ПДМС и полифенилсилесквиоксана. Установлено, что диэлектрические свойства как необлученных, так и облученных блок-сополимеров существенным образом зависят не только от количественного соотношения полимеров, но и от порядка их чередования, т. е. от физико-химической структуры блок-сополимеров.

Настоящая работа посвящена изучению изменений диэлектрических свойств силоксановых блок-сополимеров после воздействия ионизирующего излучения.

Исследованы блок-сополимеры на основе ПДМС и полифенилсилесквиоксана (ПФССО) при соотношении звеньев ПДМС и ПФССО 20 : 5, 20 : 10, 40 : 10 и 40 : 20. При получении сплошных пленок блок-сополимеров в качестве отверждающего агента использовался γ -аминопропилтриэтоксицислан [1].

Облучение образцов как на воздухе, так и в вакууме проводили на γ -источнике ^{60}Co при 298 К и мощности дозы 3 Гр/с до поглощенных доз 0,1 и 0,5 МГр. Тангенс углов диэлектрических потерь $\tan \delta$ и диэлектрическую проницаемость ϵ' блок-сополимеров измеряли в интервале температур 160–220 К и в диапазоне частот 0,2–10 кГц спустя 1–10 сут после их приготовления и спустя 1–5 сут после облучения, а также после хранения при комнатных условиях ~10 месяцев. ИК-спектры поглощения регистрировали на ИК-спектрометре М-80 в диапазоне частот 4000–400 см⁻¹.

Общая закономерность для блок-сополимеров — проявление в интервале температур 160–200 К максимума $\tan \delta$ (рис. 1, 2), относящегося к дипольно-сегментальному процессу, отвечающему развитию молекулярного движения в процессе расстекловывания в аморфной фазе ПДМС-блока [2]. В этой же области температур наблюдается незначительный рост ϵ' (рис. 1, 2).

Естественно, что $\tan \delta_{\max}$ меньше для блок-сополимеров с большим содержанием ПФССО. Но диэлектрические свойства необлученных блок-сополимеров зависят не только от количественного соотношения ПДМС и ПФССО, а также от частоты их чередования. У блок-сополимеров 40 : 20 и 40 : 10 с более редким расположением жестких блоков $\tan \delta_{\max}$ ниже, а температура проявления максимума выше, чем у блок-сополимеров 20 : 10 и 20 : 5 соответственно.

После облучения также наблюдаются различия в изменениях диэлектрических характеристик блок-сополимеров с неодинаковым чередованием блоков ПДМС и ПФССО блоков, т. е. направленность радиационно-химических процессов зависит от состава блок-сополимеров, а также от среды облучения и поглощенной дозы.

После облучения на воздухе блок-сополимеров 20 : 5 и 20 : 10 независимо от поглощенной дозы наблюдается уменьшение $\tan \delta_{\max}$, а температура проявления максимума повышается или не изменяется (рис. 1, кривые 2, 3). Эти факты объясняются радиационным сплавлением в блоке ПДМС, о чем свидетельствует увеличение содержания гель-фракции облученных на воздухе блок-сополимеров 20 : 05 и 20 : 10. Например, для блок-сополимеров 20 : 10, необлученного и облученного дозами 0,1 и 0,5 МГр, содержание гель-фракции соответственно равно 80,8; 90,7 и 89,4%.

Облучение в вакууме этих же блок-сополимеров до поглощенной дозы 0,1 МГр приводит к иной зависимости: уменьшению $\tan \delta_{\max}$ и сдвигу его в сторону низких температур (рис. 1, кривая 4). Однако увеличение со-

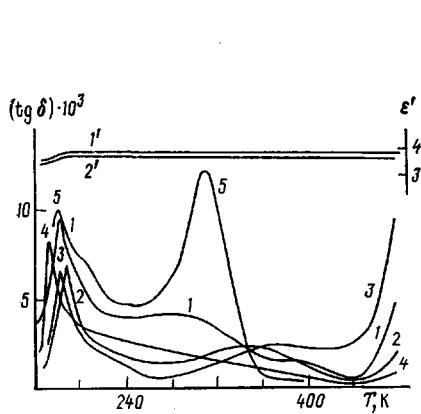


Рис. 1

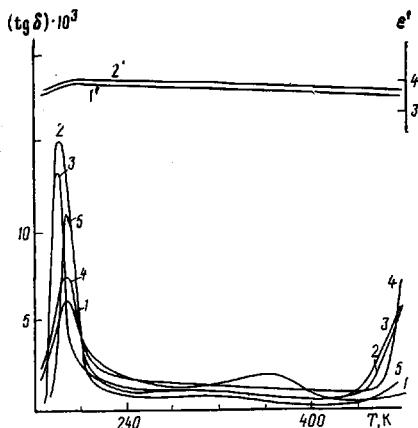


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости $\text{tg } \delta$ (1–5) и ϵ' (1', 2') от температуры для блок-сополимера 20 : 10 на частоте 1 кГц после γ -облучения: 1, 1' – необлученный; 2, 2' и 3 – облучение на воздухе дозой 0,1 (2, 2') и 0,5 МГр (3); 4 – облучение в вакууме дозой 0,1 МГр; 5 – необлученный образец после 10 мес. хранения в комнатных условиях

Рис. 2. Зависимости $\text{tg } \delta$ (1–5) и ϵ' (1', 2') от температуры для блок-сополимеров 40 : 20 на частоте 1 кГц после γ -облучения: 1, 1' – необлученный; 2, 2' и 3 – облучение на воздухе дозой 0,1 (2, 2') и 0,5 МГр (3); 4 и 5 – облучение в вакууме дозой 0,1 (4) и 0,5 МГр (5)

держания гель-фракции (с 80,8% для необлученного до 91% для облученного блок-сополимеров 20 : 10) свидетельствует о процессе спшивания. В данном случае трудно сделать однозначный вывод о превалирующем влиянии какого-то определенного радиационно-химического процесса на изменение $\text{tg } \delta$.

Неодинаковое влияние среды облучения на характер радиационно-химических процессов, происходящих в блок-сополимерах, подтверждают результаты, полученные методом ИК-спектроскопии. Показано, что при облучении в вакууме образуются спивки типа $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{Si} \end{array} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{Si} \end{array}$ и $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{Si} \end{array} - \text{CH}_2 - \text{Si} \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array}$ [3], а при облучении на воздухе содержание спивок указанного типа снижается. Содержание же гель-фракции при облучении в двух средах почти равно. Следовательно, спшивание при облучении на воздухе может происходить и по другому механизму.

Иные закономерности наблюдаются в изменениях $\text{tg } \delta$ облученных блок-сополимерах с более редким чередованием блоков ПФССО (блок-сополимеры 40 : 20 и 40 : 10): максимум $\text{tg } \delta$ в интервале 160–200 К возвращается, а его температура уменьшается или не изменяется (рис. 2, кривые 2–5). Эти факты могут свидетельствовать об увеличении аморфной фазы. Данные же по содержанию гель-фракции свидетельствуют о наличии радиационного спшивания (для исходного блок-сополимера 4020 – 68%, а для облученного дозой 0,1 и 0,5 МГр – 89 и 91% соответственно). По-видимому, в данном случае аналогично тому, как наблюдалось в работе [4], радиационное спшивание, затрудняющее молекулярное движение сегментов, тормозит процесс кристаллизации, в результате чего доля аморфной фазы увеличивается. От преобладания одного из этих процессов зависит характер изменений $\text{tg } \delta$ блок-сополимеров 40 : 20 и 40 : 10.

После облучения ϵ' для всех блок-сополимеров практически не изменяется (рис. 1 и 2, кривые 2').

Интересно отметить тот факт, что после хранения необлученных и облученных блок-сополимеров в течение 10 мес. при комнатных условиях на

зависимостях $\operatorname{tg} \delta$ от температуры в интервале 220–370 К появляется интенсивный максимум, характеризуемый широким спектром времен релаксации диполей и отсутствием температурного смещения с ростом частоты электрического поля (рис. 1, кривая 5). После длительного прогревания (до 4 ч при 370–390 К он исчезает или значительно уменьшается).

Изменения $\operatorname{tg} \delta$ со временем, по-видимому, происходят из-за адсорбции влаги блок-сополимеров [5]. ИК-спектры также показывают наличие некоторого количества ОН-групп (полосы поглощения в области 3400, 3600 и 1630 см^{-1}) в рассматриваемых блок-сополимерах.

Авторы благодарят сотрудников ИНЭОС АН СССР Б. Г. Завина и А. Ю. Рабкину за предоставленные образцы силоксановых блок-сополимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Оболонкова Е. С., Рабкина А. Ю., Завин Б. Г., Гриценко О. Т., Слонимский Г. Л., Жданов А. А., Левин В. Ю. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 6. С. 460.
2. Мартиросов В. А., Левин В. Ю., Жданов А. А., Слонимский Г. Л. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 8. С. 1746.
3. Панкратова Л. Н. // Радиолиз полиорганосилоксанов: Обзор, информ. М., 1980. С. 37.
4. Матвеев В. К., Смирнова Н. А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 4. С. 492.
5. Левин В. Ю., Жданов А. А., Слонимский Г. Л., Мартиросов В. А., Квачев Ю. П. // Композиционные полимерные материалы. 1984. № 22. С. 35.

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

Поступила в редакцию
20.07.89

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

УДК 541.64:543.422.27

© 1990 г. Е. И. Сулейманова, М. К. Керимов, Б. А. Сулейманов,
М. М. Ахмедов, Х. Б. Гезалов

ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ПЛАЗМОПОЛИМЕРИЗОВАННОГО ПОЛИАЦЕТОНИТРИЛА

Исследованы парамагнитные свойства полимерных пленок на основе ацетонитрила, полимеризованного в тлеющем разряде постоянного тока. Показано, что с повышением температуры подложки, на которой осаждались пленки, изменения ширины и формы линий ЭПР, а также концентрации парамагнитных центров соответствуют увеличению степени полисопряжения и размеров молекулярных ассоциатов, обусловливающих парамагнетизм полимера. Данные подтверждаются анализом ИК-спектров пленок.

В последнее время получил распространение метод плазменной полимеризации с целью получения тонких полимерных пленок, обладающих полупроводниковыми свойствами [1–4]. Не малое место среди них занимают и полимеры с системой сопряжения (ПСС) [3–6]. Проводя полимеризацию в плазме тлеющего разряда, можно получить полимерные пленки, характеризующиеся отсутствием в них каких-либо посторонних примесей, что позволяет облегчить процесс исследования полученных материалов. Неотъемлемой чертой ПСС является парамагнетизм [7]. Однако детальное изучение этого свойства в плазмополимеризованных ПСС не проводилось.

Настоящая работа посвящена исследованию парамагнитных центров в полимерных пленках, полученных в плазме тлеющего разряда.