

с полимером оказывается существенно выше средней концентрации в полимере. Таким образом, сохранение высокой взаимной дисперсности полимера и наполнителя увеличивает эффективность действия наполнителя на механические характеристики композита.

Таким образом, полученные композиты на основе высокодисперсной ПП-матрицы и металлического никеля с размерами кристаллитов порядка 10 нм обладают анизотропией механических свойств, обусловленной природой матрицы. Процессы структурных перестроек в ПП-матрице за счет условий релаксации и отжига материала находят отражение в сложном характере изменения модуля композита: наблюдается существенное его повышение при сохранении высокой взаимной дисперсности полимерной матрицы и наполнителя.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М., 1984. С. 125.
2. Волынский А. Л., Шитов Н. А., Чегодаев А. С., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1983, Т. 25, № 6. С. 393.
3. Лопатина Л. И. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1986. С. 151.
4. Волынский А. Л., Ярышева Л. М., Аржакова О. В., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1991, Т. 33, № 2. С. 1418.
5. Стаганова С. В., Никонорова Н. И., Занегин В. Д., Луковкин Г. М., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1992, Т. 34, № 2. С. 133.
6. Мэнсон Дж., Стерлинг Л. Полимерные смеси и композиты. М., 1979. С. 438.
7. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М., 1977.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
09.10.91

УДК 541.64:537.5

© 1992 г. Ю. Н. Санников, С. И. Кузнецов, С. С. Гоц,  
Г. В. Лепляинин

#### ДОБАВКИ И ЭЛЕКТРЕТНЫЙ ЭФФЕКТ В ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТЕ

Методом термостимулированной деполяризации исследовано поведение пластифицирующей добавки 1,1,3-триметил-3-фенилиндана и добавки дигексилсульфоксидного комплекса тетранитрата тория в составе полиметилметакрилата. Введение пластификатора увеличивает стабильность электретных зарядов, так как не сопровождается внедрением в глобулы полиметилметакрилата. Комплекс тория внедряется в глобулы. Это ведет к разрыванию надмолекулярной структуры полимера, результатом чего является значительное снижение стабильности электретных зарядов композиции.

Исследование электретного эффекта в полимерах дает информацию о явлениях запасания заряда и его переноса на молекулярном уровне. Знание взаимосвязи между структурой, диэлектрическими свойствами, химическим строением полимеров и их электретными свойствами позволяет выбирать оптимальные для конкретной цели полимерные материалы [1].

В настоящей работе исследовали влияние пластификатора — 1,1,3-триметил-3-фенилиндана (ТМФИ) и комплексного соединения тетранитрата тория с дигексилсульфоксидом ( $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{DGSO}$ ) различных концентраций на электретный эффект в ПММА методом термостимулированной деполяризации (ТСД). Измерения токов ТСД проводили на установке, созданной на базе ЭВМ «Электроника ДЭ-28», что позволило автоматизировать эксперимент.

Образцы ПММА получали термически инициированной полимеризацией ММА в массе в присутствии дигексилпероксида карбоната ( $9,4 \cdot 10^{-4}$  моль/л). Полимеризующиеся композиции готовили растворением в метилметакрилате пластификатора ТМФИ и комплекса тетранитрата тория с дигексилсульфоксидом в заданных количествах, затем растворяли инициатор. Композицию вакуумировали при  $p_{\text{окв}} = 2$  МПа и температуре 293 К в течение 5 мин, затем переносили в форму из двух силикатных стекол и поливинилхлоридной прокладки, сжатых струбцинами. Полимеризацию проводили 5 ч при 313 К, затем в течение 1 ч образцы дополимеризовывали при 383 К.

Термоэлектреты готовили из образцов ПММА, вырезанных из листов стекла толщиной 2,8–3,1 мм. Образец помещали в термокамеру на алюминиевый электрод диаметром 35 мм. Сверху к образцу прикладывали алюминиевый электрод диаметром 25 мм, который соединялся с плюсовой клеммой источника постоянного напряжения. Поляризацию образца проводили при  $383 \pm 0,05$  К в электрическом поле с постоянной напряженностью 100 кВ/м в течение 30 мин, после чего образец охлаждали до комнатной температуры в поле той же напряженности в течение 30 мин. Затем поляризующее напряжение отключали, а готовый термоэлектрет закорачивали через электрометр.

По истечении двух часов с момента отключений постоянного напряжения проводили измерение тока ТСД. Образец повторно нагревали с постоянной скоростью 0,045 град/с до 433 К, при этом вырабатываемый ток разряда измеряли электрометром. С выхода электрометра сигнал через усилитель постоянного тока поступал на аналогоцифровой преобразователь, управляемый генератором тактовых импульсов, связанный с каналом ЭВМ.

Ввод информации о кривой тока ТСД и последующий расчет параметров электрической релаксации электрета (поверхностной плотности заряда, времени релаксации, энергии активации и частотного фактора) осуществляли по программе, составленной на языке Бейсик ЗА. Поверхностную плотность заряда  $\sigma$  определяли путем интегрирования площади под кривой ТСД [2]. Энергию активации  $W$  и частотный фактор рассчитывали по температурной зависимости времени релаксации способом, предложенным в работе [3]. Время релаксации  $t$  рассчитывали для комнатной температуры путем экстраполяции температурной зависимости времени релаксации, определяемого по кривой тока ТСД.

На рис. 1 представлены кривые тока ТСД для ПММА с добавками ТМФИ различной концентрации, являющегося пластификатором органического стекла [4]. На рис. 2 приведены результаты для ПММА с добавкой ТМФИ 0,23 моль/л и комплексного соединения тетранитрата тория с дигексилсульфоксидом [5] различной концентрации. Рассчитанные по кривым тока ТСД параметры электрической релаксации электретов представлены в таблице.

Измерение тока ТСД для ПММА без добавок показало, что на кривой тока появляются два перекрывающихся пика в области температуры стеклования, обусловленных сегментальной подвижностью ( $\alpha$ -пик) для более низких температур и макросмещением ионов ( $\rho$ -пик) для более высоких температур. Пики тока соответствовали гетерозаряду (заряду,

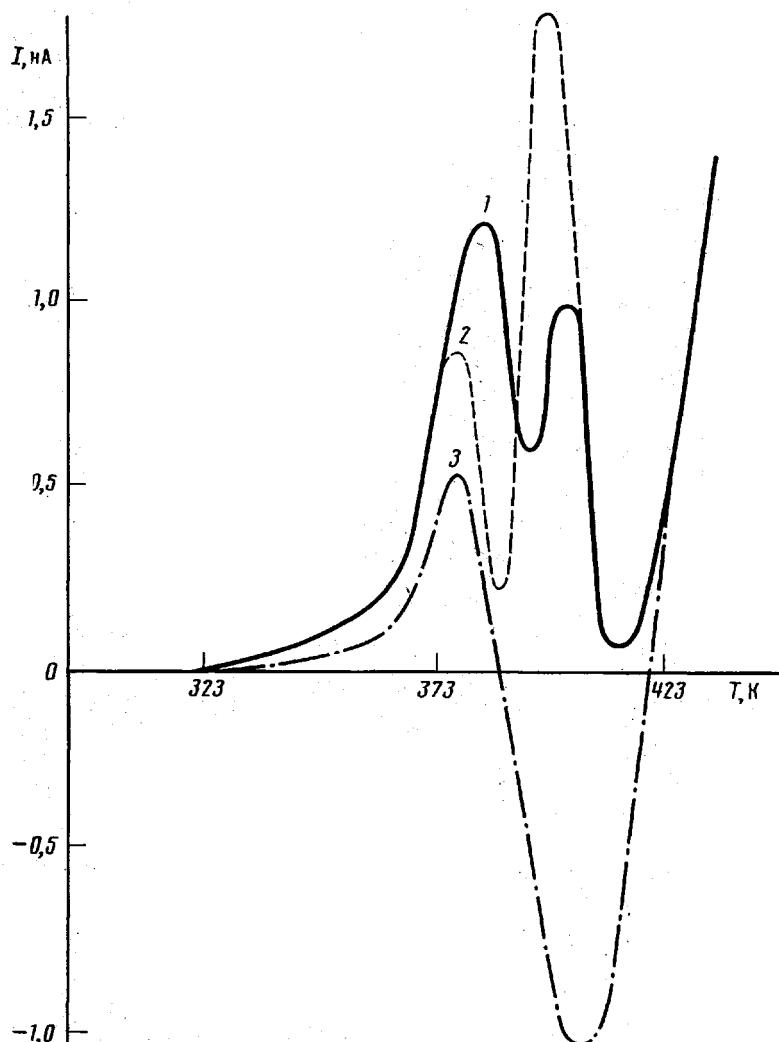


Рис. 1. Кривые тока ТСД для ПММА без добавок (1) и с добавкой ТМФИ в количестве 0,23 (2) и 0,43 моль/л (3)

полярность которого противоположна заряду прилегающих электродов).

Как показали измерения, метод ТСД оказался чувствительным к вводимым добавкам в исследуемых образцах ПММА. Введение пластификатора ТМФИ в ПММА приводит к виду кривой тока ТСД, аналогичному для ПММА без добавок. С повышением концентрации добавки в образце на кривой появляется пик в области 398–418 К (рис. 1), соответствующий гомозаряду (заряду, имеющему один и тот же знак с зарядом электродов).

Расчет параметров электрической релаксации для гетерозаряда показал, что введение ТМФИ в ПММА способствует увеличению энергии активации, частотного фактора и времени релаксации заряда. Повышение концентрации добавки приводит к росту энергии активации, частотного фактора, однако время релаксации заряда при этом незначительно уменьшается. Поверхностная плотность гетерозаряда образцов существенно не изменяется, хотя для образцов, в которых концентрация ТМФИ

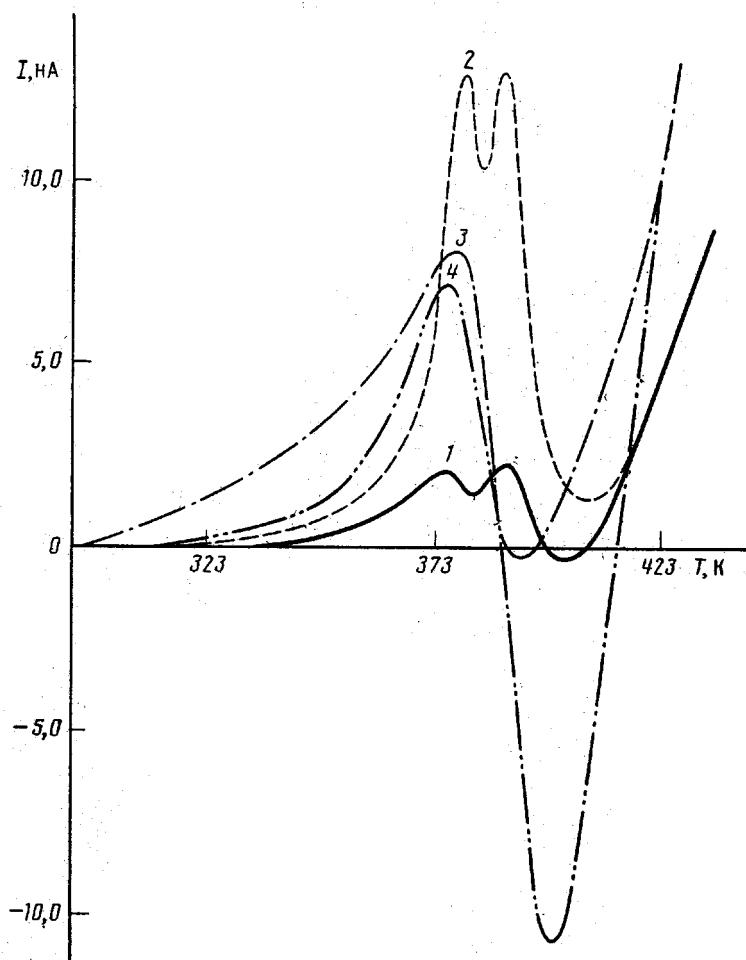


Рис. 2. Кривые тока ТСД для ПММА с добавкой ТМФИ (0,23 моль/л) и комплекса тетранитрата тория с дигексилсульфоксидом в количестве  $6,2 \cdot 10^{-4}$  (1);  $1,3 \cdot 10^{-3}$  (2),  $2,7 \cdot 10^{-3}$  (3) и  $4,1 \cdot 10^{-3}$  моль/л (4)

0,43 моль/л, обнаружено его снижение, обусловленное переходом части гетерозаряда в гомозаряд. Это подтверждают данные работы [4] об оптимальной концентрации пластификатора в полимерной композиции, где представлено указанное обоснование по физико-механическим параметрам оргстекла.

На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что пластификация ПММА объясняется уменьшением межмолекулярного взаимодействия между глобулами; рост энергии активации, частотного фактора и времени релаксации заряда происходит в оптимальной области концентрации пластификатора. Появление гомозаряда в образцах с увеличением концентрации ТМФИ можно объяснить увеличением электропроводности композиции. Возрастание электропроводности приводит к тому, что заряды начинают двигаться в собственном поле гетерозаряженного образца, при этом часть гетерозаряда переходит в гомозаряд. Таким образом, введение ТМФИ способствует увеличению стабильности электретных зарядов.

Введение комплексного соединения тетранитрата тория с дигексилсульфоксидом также влияет на прохождение тока ТСД. Для тока ТСД

**Некоторые параметры электрической релаксации композиций**

Состав образца	Интервал температур, К	$\sigma \cdot 10^{-4}$ , нКл/м <sup>2</sup>	W, эВ	v, Гц	$\tau$ , годы
ПММА без добавок	348,9–411,5	0,142±0,004	1,26±0,06	(7,8±1,5)·10 <sup>13</sup>	1,18±0,23
ПММА, ТМФИ (0,23 моль/л)	359,7–409,4	0,140±0,004	1,78±0,07	(3,53±0,38)·10 <sup>10</sup>	177±20
ПММА, ТМФИ (0,43 моль/л)	355,4–381,3	0,020±0,005	2,10±0,21	(9,90±0,01)·10 <sup>15</sup>	128±13
ПММА, ТМФИ (0,23 моль/л), Th(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ·2ДГСО (6,2·10 <sup>-4</sup> моль/л)	351,1–394,3	0,225±0,006	1,46±0,03	(1,21±0,41)·10 <sup>17</sup>	1,91±0,65
ПММА, ТМФИ (0,23 моль/л) Th(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ·2ДГСО (1,3·10 <sup>-3</sup> моль/л)	338,1–405,1	1,22±0,02	1,31±0,02	(5,10±2,50)·10 <sup>14</sup>	1,22±0,60
ПММА, ТМФИ (0,23 моль/л), Th(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ·2ДГСО (2,7·10 <sup>-3</sup> моль/л)	297,6–387,8	1,56±0,04	0,56±0,02	(1,62±0,81)·10 <sup>5</sup>	(5,7±2,8)·10 <sup>-4</sup>
ПММА, ТМФИ (0,23 моль/л), Th(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ·2ДГСО (4,4·10 <sup>-3</sup> моль/л)	314,9–383,5	0,497±0,012	0,77±0,03	(9,3±3,2)·10 <sup>7</sup>	(4,7±1,6)·10 <sup>-4</sup>

с ростом концентрации добавки характерно размытие  $\alpha$ -пика в сторону низких температур. Для образца с концентрацией комплекса тория 4,1 · 10<sup>-3</sup> моль/л в области 386–403 К появляется пик, соответствующий гомозаряду (рис. 2).

Расчет параметров электрической релаксации для гетерозаряда показал, что введение комплекса тория в ПММА приводит к уменьшению энергии активации ТСД, частотного фактора и времени релаксации, причем уменьшение идет с ростом концентрации добавки. Для образца с максимальной концентрацией комплекса обнаружено снижение поверхностной плотности гетерозаряда, в то время как с повышением концентрации комплекса она увеличивается. Снижение поверхностной плотности гетерозаряда связано, очевидно, с увеличением электропроводности.

На основании полученных результатов можно сделать следующий вывод. Введение комплекса тория в ПММА приводит к его внедрению в глобулы и тем самым к разрыхлению надмолекулярной структуры ПММА и к снижению стабильности электретных зарядов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лущакин Г. А. Полимерные электреты. М., 1984. С. 184.
2. Горюховский Ю. А. Основы термополяризационного анализа. М., 1981. С. 174.
3. Bucci C., Cappelletti R., Fieschi R. // Nuovo Cimento Suppl. 1966. V. 4. № 3. P. 607.
4. Леплянин Г. В., Рафиков С. Р., Кузнецов С. И., Толстиков Г. А., Масагутов Р. М., Бондаренко М. Ф., Кириченко Г. Н., Григорьева Н. Г., Сальникова Г. Ф., Голодкова Л. И., Имайлова Г. И., Зискин Г. Л., Фарберов А. М. А. с. 1036727 СССР // Б. И. 1983. № 31. С. 94.
5. Колосницын В. С. Дис. ... канд. хим. наук. Свердловск: Институт химии Уральского научного центра, 1978. 120 с.

Институт органической химии  
Уральского отделения  
Российской академии наук,

Уфа Башкирский государственный университет  
им. 40-летия Октября. Уфа

Поступила в редакцию  
22.10.91

УДК 541(15+64):547.458.82

© 1992 г. А. Т. Говорков, Е. А. Баннова

#### ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ДЕСТРУКЦИИ НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗЫ В РАСТВОРАХ

Методами капиллярной вискозиметрии и химического анализа изучено влияние природы растворителя на радиационно-химические процессы деструкций нитроцеллюлозы в растворах. Показано, что радиационно-химический выход разрывов связей в макроцепи возрастает в ряду растворителей ТГФ < спирт – эфир < ацетон < ДМФА < ДМСО < ацетонитрил. Установлен аномально высокий радиационно-химический выход процессов денитрации в нитроцеллюлозе в растворах ( $G_{-no}$  ~ 100 моль/100 эВ). Рассмотрен механизм радиационно-химических процессов деструкции нитроцеллюлозы в растворах.

Возрастающий интерес к изучению процессов, протекающих в растворах под действием ионизирующих излучений, связан с возможностью модификации полимеров путем радиационной прививки мономеров или олигомеров.