

**РАДИАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
3-ВИНИЛ-9-ИЗОПРОПИЛКАРБАЗОЛА
И ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРА**

***E. С. Будникова, Е. Е. Сироткина, В. П. Лопатинский,
М. А. Игумнова***

Изучение действия излучения на электрофизические свойства поли-3-винил-9-алкилкарбазолов [1] показало, что эти полимеры относятся к числу сшивавшихся, причем один из полимеров этого ряда — поли-3-винил-9-изопропилкарбазол (ПВИК), обладая коротким, но разветвленным радикалом в положении 9, занимает особое положение среди изученных полимеров. По сравнению с другими полимерами этого ряда, ПВИК имеет наибольшую энергию активации дипольно-сегментальных и дипольно-групповых потерь, наивысшую температуру стеклования и изучение электрических свойств дает основание предполагать, что сшивка под действием излучения идет в нем не только по карбазольным кольцам, но и через радикал.

Поэтому представляло интерес получить ПВИК под действием облучения и сравнить его свойства с полимером, полученным при термической полимеризации.

Для полимеризации кристаллический 3-винил-9-изопропилкарбазол (ВИК) с т. пл. 69—71° и содержанием непредельных по Мартину 97,9%, запаянный в стеклянные пробирки, был поставлен на облучение при 20°. В качестве источника облучения использовался Co^{60} активностью 20 г-экв радия. В этом эксперименте мощность дозы облучения составляла $7,6 \cdot 10^3 \text{ r/час}$.

Таблица 1

Конверсия мономера в зависимости от дозы облучения при радиационной полимеризации ВИК

Доза облучения ВИК, μ	Конверсия мономера, %	Относительная вязкость раствора в бензоле, 20°	Т. разм. полимера, °C
$1,5 \cdot 10^7$	8	—	—
$2 \cdot 10^7$	16,2	—	—
$2,37 \cdot 10^7$	31	1,11	190—220
$2,58 \cdot 10^7$	44	1,20	220—230
$3 \cdot 10^7$	51	1,34	245—270

Таблица 2

Энергия активации (E), температура стеклования и плотность ПВИК термо- и радиационной полимеризации

ПВИК	$E, \text{ ккал/моль}$	$T_c, ^\circ\text{C}$	Плотность, $\text{г}/\text{см}^3$
Термической полимеризации	79,0	184	1,19
Радиационной полимеризации	114,0	193	1,28

После облучения определенной дозой пробирки вынимали и исследовали их содержимое. Конверсию мономера определяли по количеству мономера, не вступившего в реакцию. Образовавшийся полимер отмывали от мономера метиловым спиртом и подвергали исследованию. Определяли температуру размягчения, относительную вязкость и электрические свойства полимера. Полученные данные приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что по мере увеличения дозы облучения степень конверсии мономера растет линейно.

По мере увеличения степени конверсии образующийся полимер имеет более высокую температуру размягчения и относительную вязкость. Это говорит о том, что по мере увеличения дозы облучения образующийся полимер имеет больший молекулярный вес, т. е. реакция полимеризации, протекающая в твердой фазе, не обрывается на стадии образования коротких цепей, а наоборот, цепи продолжают расти, чему способствует кристаллическая структура мономера, которая дает возможность соединения в одном акте сразу целой группе молекул, причем в ряде случаев получаются полимеры с упорядоченной структурой [2].

Представляло интерес изучить электрические свойства полученного полимера. Для этого выделенный белый порошкообразный полимер подвергали вакуумированию при 270° в течение 3 час. Образцы изготавливали прессованием. На рис. 1 и 2 представлены результаты измерения диэлектрических свойств ПВИК радиационной полимеризации. Сравнение этих результатов с результатами измерения диэлектрических свойств ПВИК термической полимеризации [1] показывает, что полимер радиационной полимеризации обладает лучшими диэлектрическими свойствами.

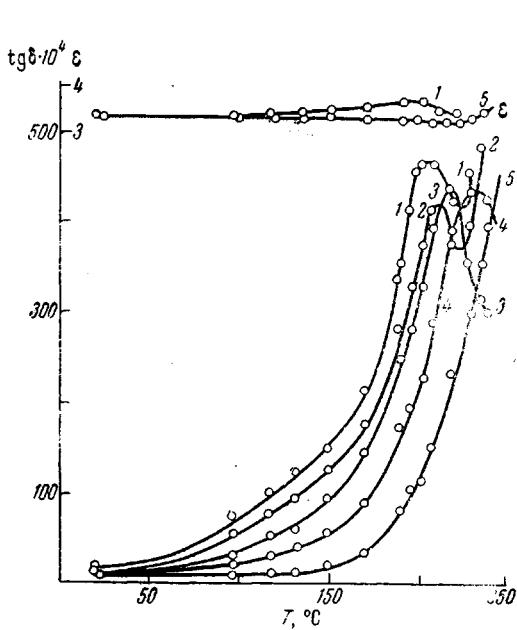


Рис. 1. Температурная зависимость ϵ и $\text{tg } \delta$ ПВИК радиационной полимеризации на частотах:

1 — 20, 2 — 10^2 , 3 — 10^3 , 4 — 10^4 и 5 — 10^5 Гц

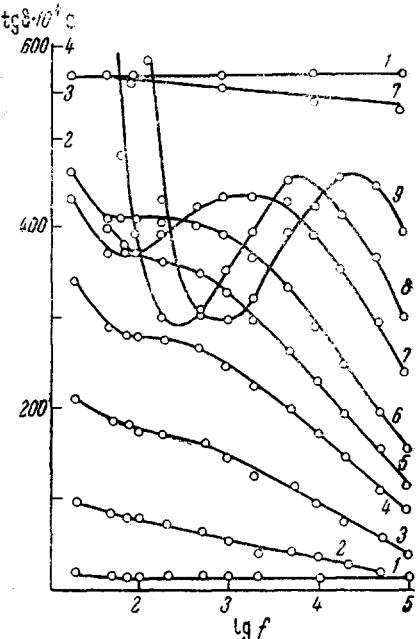


Рис. 2. Частотная зависимость ϵ и $\text{tg } \delta$ ПВИК радиационной полимеризации при различных температурах:

1 — 20, 2 — 118, 3 — 170, 4 — 190, 5 — 201, 6 — 208, 7 — 217, 8 — 229, 9 — 237°C

Как видно из табл. 2, этот полимер обладает большей энергией активации дипольно-сегментальной релаксации, более высокой температурой стеклования и большей плотностью.

Рентгеноструктурный анализ показал, что ПВИК, полученный при радиационной полимеризации, содержит значительное количество кристаллической фазы, в то время, как ПВИК, полученный термической полимеризацией, является полностью аморфным.

Эти данные хорошо согласуются с литературными, т. е. ВИК под действием облучения легко полимеризуется в твердой фазе с образованием ПВИК упорядоченной структуры.

Выходы

Получен полимер регулярной структуры, который обладает большими энергией активации дипольно-сегментальных потерь, температурой стеклования и плотностью по сравнению с аморфным 3-винил-9-изопропилкарбазолом, полученным при термической полимеризации.

Сибирский физико-технический
институт им. В. Д. Кузнецова
Томский политехнический
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
19 VII 1967

ЛИТЕРАТУРА

- Е. С. Будников, Тезисы докл. Электрические свойства полимеров, ЦБТИ, Ленинград, декабрь, 1967, стр. 49.
- В. В. Коршак, Прогресс полимерной химии, изд-во «Наука», 1965.