

Длина этих кристаллитов колеблется от 0,1 до нескольких микрон. Возможно, крупные анизотропные образования являются ассоциатами мелких фибриллярных кристаллитов.

Выводы

1. Методом электронной микроскопии в сочетании с травлением активным кислородом исследована гуттаперча и растянутые радиационные вулканизаты НК и СКИ.
2. В растянутых вулканизатах НК и СКИ обнаружены анизотропные кристаллиты, расположенные вдоль оси растяжения, длиной от 0,1 до нескольких микрон.

Институт физической химии
АН СССР
Научно-исследовательский институт
шинной промышленности

Поступила в редакцию
19 VI 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Andrews, Proc. Roy. Soc., A277, 562, 1964; J. Polymer Sci., 4, A-2, 668, 1966.
2. M. H. Walter, J. Polymer Sci., A1, 3091, 1963.
3. W. Jan, R. Stein, J. Polymer Sci., B2, 231, 1964.
4. E. Jakoris, Electron Microscopy, 1, 559, 1960.
5. М. Р. Киселев, Э. И. Эвко, В. М. Лукьянович, Заводск. лаб., 32, 201, 1966.
6. G. Natta, E. Beatti, F. Sevrinini, J. Polymer Sci., 34, 685, 1959.
7. R. H. Hauser, J. V. Pascale, T. De Benedictis, P. M. Rentzepis, J. Polymer Sci., A3, 2205, 1965.

УДК 678.55 : 678.01 : 53

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ ТЕТРАГИДРОФУРАНА С ОКСЕТАНАМИ

И. М. Эрлих, Э. И. Родина, Л. Я. Рапопорт

В предыдущих сообщениях описаны условия синтеза сополимеров тетрагидрофурана (ТГФ) с 3-этил-3-хлорметилоксациклогексаном (ЭХМО) [1] и показано влияние состава сополимера на его эластические свойства и способность к кристаллизации [2].

В данном сообщении приводятся результаты исследования диэлектрических свойств сополимеров ТГФ и ЭХМО.

Тангенс угла диэлектрических потерь ($\tan \delta$) и диэлектрическую проницаемость (ϵ') изучали для сополимеров ТГФ с ЭХМО и ТГФ

Характеристика сополимеров *

Образец, №	Состав сополимера, мол. %			Cl, вес, %	[η]
	ТГФ	ЭХМО	БХМО		
1	94,7	5,5	—	2,5	3,9
2	77,1	22,9	—	9,4	3,3
3	55,4	45,6	—	16,1	3,0
4	39,2	60,8	—	19,6	3,0
5	26,0	74,0	—	22,2	2,0
6	88,2	—	11,8	9,8	3,3
7	78,3	—	21,7	16,8	1,8

* Согласно [2], образцы 1, 4, 5 кристаллизуются, образец 2 имеет аморфное строение.

с 3,3'-бис-хлорметилоксациклообутаном (БХМО) в диапазоне частот 400—5000 гц и интервале температур -160 — $+20^\circ$. Характеристика исследованных образцов приведена в таблице.

Максимумы в области дипольно-эластических потерь сополимеров лежат между -65 — -15° (рис. 1); наибольшее значение $\operatorname{tg} \delta$ и ϵ' наблюдается для сополимера с содержанием хлора 16,1 вес. %. При этом следовало ожидать линейного увеличения значений $\operatorname{tg} \delta$ и ϵ' с повышением содержа-

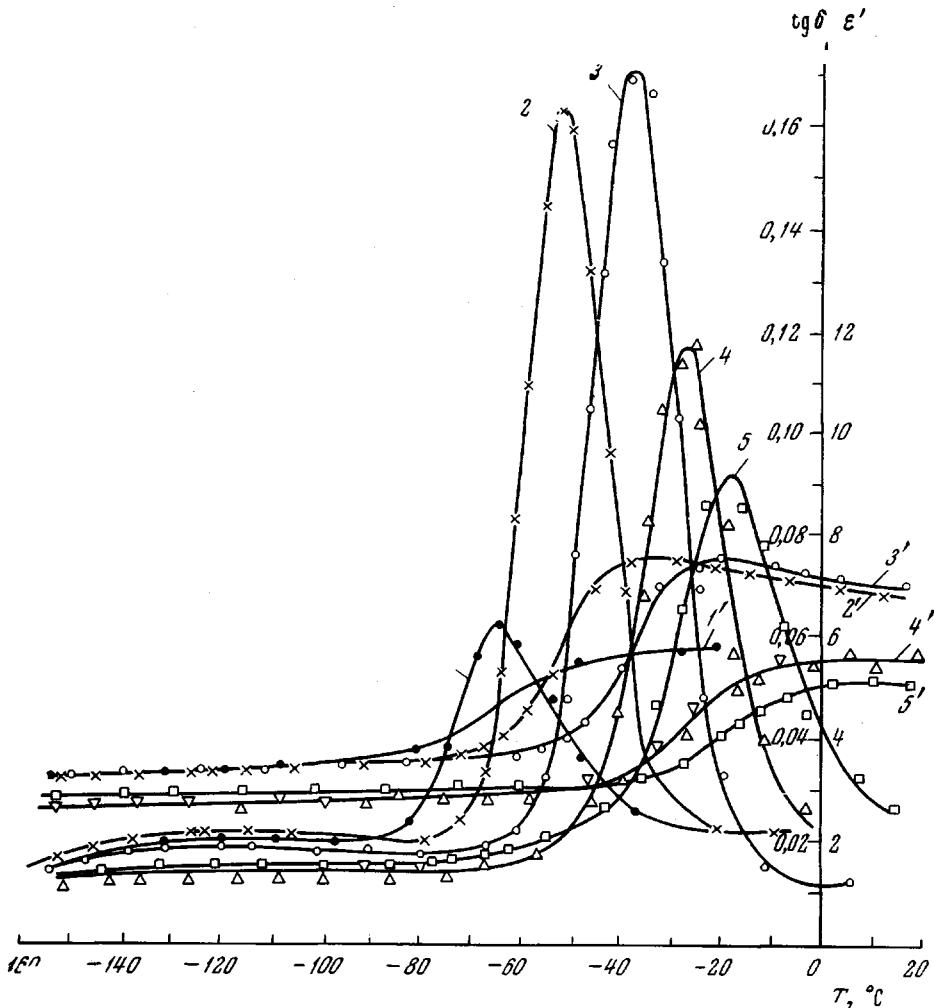


Рис. 1. Температурные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ (1—5) и ϵ' (1'—5') для сополимеров тетра-гидрофурана с 3-этил-3-хлорметилоксациклообутаном ($f = 400$ гц):

1, 1' — 5,5; 2, 2' — 22,9; 3, 3' — 45,6; 4, 4' — 60,8; 5, 5' — 74,0 мол.% ЭХМО

ния С—Cl-групп в цепи, как это и наблюдалось для других полимеров, содержащих атомы Cl в качестве боковых заместителей [3]. Однако в данном случае вначале наблюдается возрастание величин $\operatorname{tg} \delta$ и ϵ' , достижение некоторого максимального значения, соответствующего составу сополимера ТГФ—55,4, ЭХМО—45,6 мол. % и затем вновь уменьшение при дальнейшем возрастании концентрации групп С—Cl. Полученные результаты (рис. 2) хорошо согласуются с данными [2] *, где изучали температурную зависимость эластичности и модуля упругости, которые характеризуются, в частности, способностью данных полимеров к кристаллизации.

* Выражаем благодарность Е. А. Сидорович за участие в обсуждении результатов.

Введение ЭХМО в полимерную цепь приводит к подавлению способности к кристаллизации, что проявляется в возрастании величин $\operatorname{tg} \delta$ и ϵ' . Однако при увеличении содержания ЭХМО более чем до 30 мол. % вновь выявляется тенденция к кристаллизации, с той лишь разницей, что кристаллизующимся началом является теперь ЭХМО, а подавляющим — ТГФ.

Это также обнаруживается по спаду величин $\operatorname{tg} \delta$ и ϵ' (рис. 1, кривые 4, 5).

Аналогичные результаты влияния кристаллизуемости на диэлектрические свойства полимера ранее исследовали на примере полиэтиленадипи-

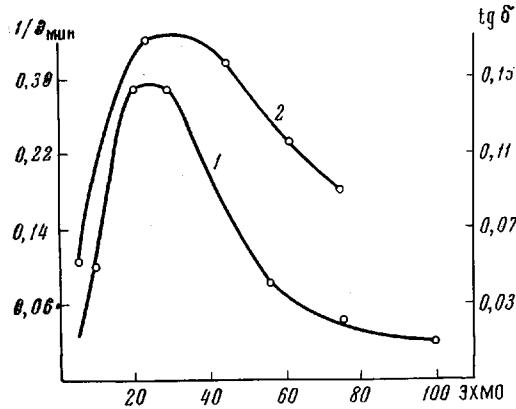


Рис. 2. Зависимость $1/\epsilon_{\min}$ (1) и $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ (2) от содержания звеньев в полимере ($f = 400 \text{ г/}$). Значения эластичности в минимуме (ϵ_{\min}) взяты из [2]

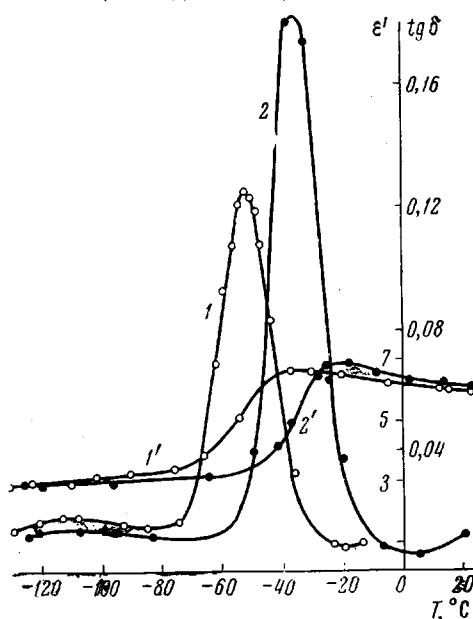


Рис. 3. Температурные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ (1, 2) и ϵ' (1', 2') для сополимеров тетрагидрофурана с 3,3'-бис-хлорметилоксацикличобутаном ($f = 400 \text{ г/}$):

1, 1' — 11,8; 2, 2' — 21,7 мол.% БХМО

ната [4]. Процесс подавления кристаллизуемости за счет введения ТГФ идет значительно медленнее (при тех же мольных концентрациях), чем при введении ЭХМО, что, вероятно, связано с меньшими размерами молекул тетрагидрофурана по сравнению с оксетанами. Следует отметить, что замена ЭХМО на БХМО (рис. 3) практически не влияет на положение релаксационных максимумов (если сопоставлять полимеры с близким содержанием хлора). Однако в случае сополимера с БХМО значения ϵ' несколько меньше (рис. 1, 3 и таблица), чем для ЭХМО.

В области дипольно-радикальных потерь максимумы в пределах -115 — 100° четко выражены лишь у аморфных образцов, что можно объяснить присутствием «внутренних» диполей $\text{C}-\text{O}$ [5] и наличием полярных «подвесок» $\text{C}-\text{Cl}$.

Выводы

1. Изучены диэлектрические свойства сополимеров тетрагидрофурана с оксетанами в диапазоне частот 400 — 5000 г/ и интервале температур от -160° до комнатной. Показано, что диэлектрические характеристики проходят через максимум, соответствующий составу сополимера: тетрагидрофуран — 55,4 мол. %, 3-этил-3-хлорметилоксацикличобутан 45,6 мол. %.

2. Найденная закономерность хорошо согласуется с данными по температурной зависимости эластичности сополимеров от их состава.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
3 VII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Горин, К. Н. Чарская, Э. И. Родина, Высокомолек. соед., А10, 405, 1968.
2. А. И. Марей, Е. А. Сидорович, Г. Е. Новикова, Э. И. Родина, Высокомолек. соед., А10, 542, 1968.
3. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Высокомолек. соед., 2, 1772, 1960.
4. И. М. Эрлих, И. П. Анухтина, Л. Я. Рапопорт, Пласт. массы, 1965, № 5, 47.
5. И. М. Эрлих, Л. Я. Рапопорт, А. И. Корчагина, Пласт. массы, 1967, № 2, 28.

УДК 66.095.26

ОСОБЕННОСТИ ИНГИБИРОВАНИЯ ЦЕПНОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ КОНДЕНСИРОВАННЫМИ АРОМАТИЧЕСКИМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ

Т. Я. Смирнова, С. Р. Рафиков, Г. П. Гладышев

В настоящее время известно сравнительно небольшое количество исследований, посвященных изучению связи между строением поликонденсированных ароматических углеводородов и их способностью ингибировать полимеризацию винильных соединений.

Впервые этот вопрос изучали при исследовании термической полимеризации стирола [1, 2]. В дальнейшем Тюдеш с сотр. [3, 4] установили, что реакционная способность конденсированных ароматических углеводородов как ингибиторов химически инициированной полимеризации стирола быстро растет с уменьшением величины энергии локализации для наиболее реакционных атомов углерода (α -атомы нафталина, мезо-атомы антрацена). Батдасарьян с сотр. [5, 6] исследовали влияние ряда ароматических углеводородов на полимеризацию винилацетата и метилметакрилата (ММА). Ограничено количество работ, посвященных исследованию влияния этих соединений на полимеризацию MMA, связано с тем, что конденсированные ароматические углеводороды не оказывают влияния на химически инициированную полимеризацию этого мономера.

Ранее [7] нами было проведено сравнительное изучение влияния антрацена на химически инициированную и фотополимеризацию метилметакрилата и было показано, что ингибирующее действие этого соединения связано с его фотоактивацией, обусловленной, по-видимому, переходом в триплетное состояние.

Цель настоящей работы — выявление связи между строением конденсированных ароматических углеводородов и их способностью под действием света ингибировать полимеризацию MMA.

Экспериментальная часть

ММА очищали обычным способом [8] и перегоняли при 100 $мм$ рт. ст., отбирая фракцию с т. кип. 42°; n_D^{20} 1,412.

Нафталин марки «сублимированный» очищали трехкратной возгонкой, т. пл. 80,1°. Фенантрен марки ч. очищали возгонкой, т. пл. 100,5°.

Хризен «синтетический для научных работ» перекристаллизовывали дважды из спирта, т. пл. 254°.

Антрацен особой чистоты, применимый для сцинтиляционных счетчиков, использовали без очистки.

Дибензоил дважды перекристаллизовывали из CCl_4 и сушили до постоянного веса; т. пл. 95°.

Дициклогексилпероксидикарбонат перекристаллизовывали из метилового спирта и сушили до постоянного веса.

Кинетику полимеризации изучали при химическом и фотохимическом инициировании. Скорость полимеризации измеряли дилатометрическим методом в дилатометрах из молибденового стекла.