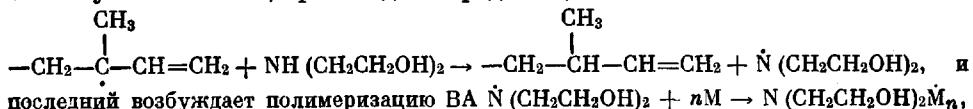
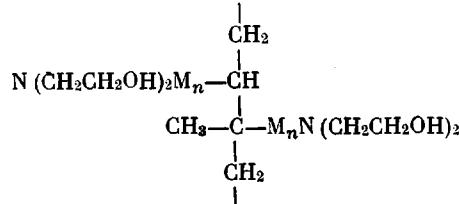


систему ввести амин, происходит передача цепи на амин



где M — молекула винилацетата.

Свободный радикал гомополимера поливинилацетата присоединяется затем к цепочке каучука. В результате образуется типичная структура привитого сополимера, которая может быть представлена в виде



Выводы

На примере системы натуральный каучук — винилацетат показано, что механо-химически инертная система полимер — мономер может быть активирована введением аминосоединений, что позволяет осуществить механо-сополимеризацию, не реализуемую в иных условиях.

Московский технологический институт
легкой промышленности

Поступила в редакцию
19 X 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Успехи химии, 27, 94, 1958.
2. Н. К. Барамбайм, Механохимия высокомолекулярных соединений, изд-во «Химия», 1971.
3. Р. Цереза, Блок- и привитые сополимеры, изд-во «Мир», 1964.
4. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, изд-во «Наука», 1966.
5. Т. Н. Кастерина, Л. С. Калинина, Химические методы исследования синтетических смол и пластических масс, Госхимиздат, 1966.
6. А. М. Дубинская, П. Ю. Бутягин, Р. Р. Одинцова, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., А10, 410, 1968.

УДК 541.64:537.24

ИССЛЕДОВАНИЕ ГОМОЗАРЯДА В ЭЛЕКТРЕТАХ ИЗ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА МЕТОДОМ ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ

A. N. Губкин, B. A. Оглоблин

Физическая природа гомозаряда электретов (заряда, совпадающего по знаку с полярностью поляризующего напряжения) исследуется давно. Опуская теории Геманта [1], не подтвержденные экспериментом, рассмотрим современную трактовку этого вопроса, предложенную Гроссом. В работах [2, 3] экспериментально показано, что гомозаряд образуется за счет локальных пробоев воздушного промежутка электрет-электроды во время поляризации. Образовавшиеся при пробе воздуха электроны и ионы прижимаются электрическим полем к поверхности диэлектрика и оседают на ней или втягиваются в глубь вещества. Позднее эта точка зрения нашла дальнейшее подтверждение. Балдус [4] обнаружил, что при введении диэлектрических прокладок в зазор электрет-электроды гомозаряд не образуется. Виземан и Фиестер [5] показали, что после поляризации в вакууме гомозаряд отсутствует. Калкер и Линде [6], заряжая поверхность диэлектрика коронным разрядом, наблюдали электретный эффект даже у неэлектретных материалов (парафин). Авторы [7] связывают появление гомозаряда с инъекцией электронов и дырок с электродов, вызывающих окрашивание керамики в электрическом поле.

В настоящее время считается общепринятым, что гомозаряд является свободным зарядом, рассасывающимся во внутреннем поле электрета по максвелловой релаксации. Все феноменологические теории электретов [8, 9] основаны на этой точке зрения, однако она не получила достаточного экспериментального подтверждения.

Поэтому авторы [7] высказывают противоположное суждение о том, что гомозаряд закреплен на локальных уровнях прилипания и не связан с максвелловой релаксацией.

В данной работе для решения вопроса о физической природе гомозаряда используется метод деполяризации [10]. Впервые Гросс [2] при деполяризации электретов из карнаубского воска обнаружил помимо максимума тока, соответствующего гетерозаряду (остаточной поляризации), небольшой максимум, ответственный за разрушение гомозаряда. Было показано, что этот максимум связан с релаксацией гомозаряда через образец; он слабо выражен, потому что большая часть гомозаряда разрушается за счет переходов между диэлектриком и электродом. Гросс и, по-видимому, последующие исследователи пренебрегали объемной релаксацией гомозаряда.

В электретах из полиметилметакрилата (ПММА) наблюдаются как гетеро-, так и гомозаряды [11].

Для исследования гомозаряда из промышленного органического стекла вырезали диски диаметром 70 и толщиной 5 мм. Поляризацию образцов проводили между латунными электродами с закругленными краями при температуре поляризации $T_p = 120^\circ$ и напряженности $E_p = 17 \text{ кв/см}$ в течение 2 час. При этом суммарный поверхностный заряд электрета соответствовал гетерозаряду. Для получения «чистого» гомозаряда образец помещали на заземленный металлический электрод против коронирующего острия, на которое подавали (в течение 5 мин.) отрицательный потенциал ($U = -25 \text{ кв}$). В качестве измерительного прибора для токов деполяризации использовали электрометрический усилитель УИ-2. Зазоры между образцом и электродами d при деполяризации создавали с помощью кольцевых прокладок из фторопласта толщиной 10, 20 и 100 мк. Кроме того, деполяризацию проводили и без прокладок (зазор $< 10 \text{ мк}$) и с электродами, напыщенными вакуумным термопропылением алюминия ($d = 0$). Скорость нагревания образцов — 0,9—1,1 град/мин.

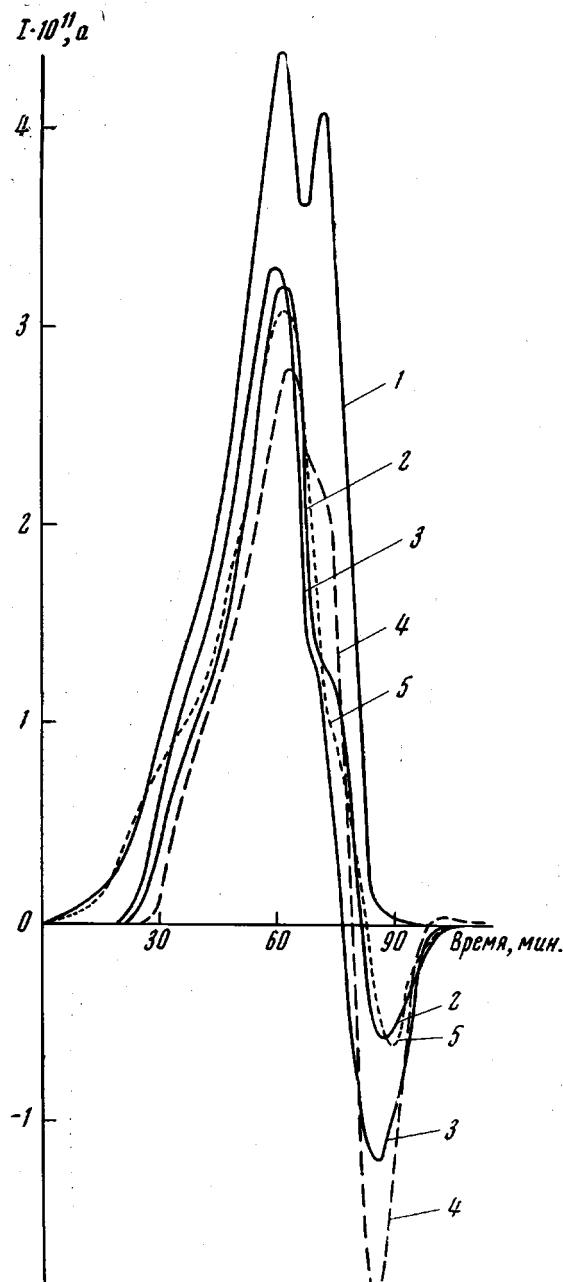


Рис. 1. Зависимость токов деполяризации электрета из ПММА от зазора между диэлектриком и электродом:

1 — электрод напылен ($d = 0$); 2 — электрод прижат к электрету ($d < 10 \text{ мк}$); 3—5 — $d = 10$; 20 и 100 мк соответственно

фторопласта толщиной 10, 20 и 100 мк. Кроме того, деполяризацию проводили и без прокладок (зазор $< 10 \text{ мк}$) и с электродами, напыщенными вакуумным термопропылением алюминия ($d = 0$). Скорость нагревания образцов — 0,9—1,1 град/мин.

Токи деполяризации электретов из ПММА имеют два максимума: первый — в области температур 95—115° по знаку соответствует разрушению гетерозаряда; второй — в области 125—135° и по знаку противоположен первому и соответствует разрушению гомозаряда. На рис. 1 показан характер изменения токов деполяризации в зависимости от величины зазора. Увеличение зазора приводит к возрастанию второго максимума, в то время как величина первого максимума не зависит от зазора. При деполяризации электрета с напыленными электродами ($d = 0$) обнаруживается только один максимум, соответствующий гетерозаряду. При деполяризации образцов с напыленным в поле коронного разряда зарядом обнаружен только один максимум в области температур 127—132°, по знаку соответствующий разрушению гомозаряда (рис. 2). С увеличением зазора величина максимума растет.

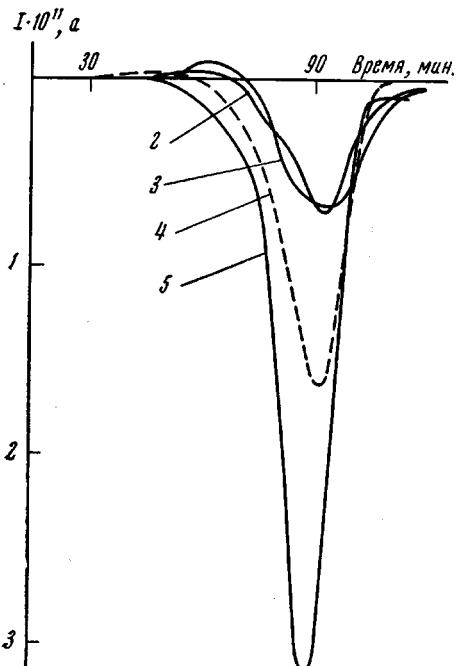


Рис. 2. Зависимость токов деполяризации ПММА с зарядом, нанесенным коронированием, от зазора между образцом и электродом

Пояснение кривых см. рис. 1

при поляризации, а разрушение гомозаряда при деполяризации осуществляется во внутреннем поле электрета вследствие максвелловской релаксации. Последнее подтверждается тем, что эксперименты находятся в согласии с известной формулой [8, 12] для внутреннего поля электрета

$$E_i = \frac{2d\sigma}{\epsilon_0 L \left(\frac{2ed}{L} + 1 \right)}$$

Здесь σ — поверхностная плотность заряда; L — толщина электрета; ϵ — его диэлектрическая проницаемость; ϵ_0 — электрическая постоянная. Из формулы следует, что при увеличении d E_i растет ($2ed/L < 1$) и, следовательно, увеличивается ток ($I = \gamma E_i$), ведущий к разрушению гомозаряда (γ — удельная проводимость), т. е. величина максимума, соответствующего гомозаряду, возрастает.

Выходы

1. Методом деполяризации обнаружены ярко выраженные максимумы, соответствующие разрушению гомозаряда в электретах из полиметилметакрилата (ПММА), величина которых растет с увеличением зазора электрет-электроды при деполяризации.

2. Аналогичные максимумы обнаружены при деполяризации образцов из ПММА, имеющих заряды, нанесенные коронированием.

3. Гомозаряд электретов из ПММА является свободным зарядом, образованным в результате локальных пробоев воздушного промежутка электрет-электроды при поляризации, а разрушение гомозаряда при деполяризации происходит путем максвелловой релаксации во внутреннем поле электрета.

Московский институт электронного
машиностроения

Поступила в редакцию
19 X 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. A. G e m a n t, Phil. Mag., 20, 929, 1935; El. Eng., 68, 644, 1949.
2. B. G r o s s, J. Chem. Phys., 17, 866, 1949.
3. B. G r o s s, Brit. J. Appl. Phys., 1, 259, 1950.
4. W. B a l d u s, Z. angew. Phys., 6, 11, 481, 1954.
5. G. G. W i s e m a n, G. F e a s t e r, J. Chem. Phys., 26, 521, 1957.
6. J. C a l k e r, L. L i n d e, Z. Phys., 155, 413, 1959.
7. Н. П. Б о г о р о д и ц к и й, Д. А. Т а и р о в а, В. В. С о р о к и й, Физика твердого тела, 6, 2301, 1964; Н. П. Б о г о р о д и ц к и й, В. Н. Р у д а к о в, Д. А. Т а и р о в а, Физика твердого тела, 7, 659, 1965.
8. А. Н. Г у б к и н, Ж. техн. физ., 27, 1954, 1957.
9. M. M. R e g l m a n, J. Electrochem. Technol., 6, 95, 1968.
10. А. Н. Г у б к и н, В. С. М и т р о н и н а, В. Ф. С е р г и е н к о, М. И. С у б б о т и н, Приборы и техника эксперимента, 1959, № 4, 113; А. Н. Г у б к и н, Е. А. М ильшина, Физика твердого тела, 3, 3376, 1961.
11. А. Н. Г у б к и н, В. А. О г л о б и н, Высокомолек. соед., B11, 154, 1969.
12. А. Н. Г у б к и н, Электреты, Изд-во АН ССР, 1961.

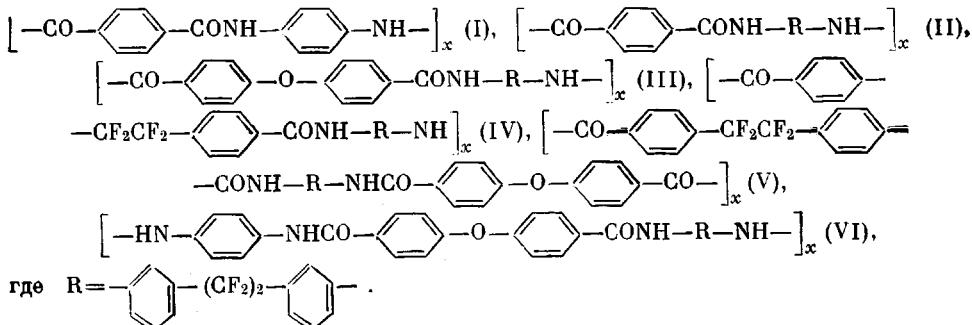
УДК 541.64 : 542.954

ЖИРНОАРОМАТИЧЕСКИЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИАМИДЫ

*Б. Ф. Маличенко, В. В. Серикова, Л. Л. Червяцова.
А. А. Качан, Г. И. Мотрюк*

Фторсодержащие полиамиды мало изучены. Алифатические полиамиды никаких преимуществ перед их нефтормированными аналогами не имеют [1]. Атомы фтора уменьшают термическую устойчивость ароматических кислот [2], поэтому такие мономеры использовать для получения полиамидов нецелесообразно. Одиночные атомы фтора в молекуле ароматического диамина мало изменяют свойства полиамидов [3]. Из тетрафтор-*m*-фенилендиамина [4] или октафторбензидина [5] образуются низкомолекулярные полиамиды с малой термической и химической устойчивостью.

Интересно было синтезировать и исследовать свойства полиамидов из ароматических диаминов, у которых фенильные ядра связаны с двумя дифторметиленовыми группами. В качестве диамина мы использовали 1,2-дифенил-1,1,2,2-тетрафторэтан-*m,m'*-диамин. Ниже приведены структурные звенья синтезированных полиамидов



Для сравнения был получен один из самых термостойких ароматических полиамидов — I. Синтезированы также смешанные полиамиды V и VI.