

15. С. С. Иванчев, А. И. Присяжнюк, Докл. АН СССР, **179**, 858, 1968.
 16. А. И. Присяжнюк, С. С. Иванчев, Ж. органич. химии, **5**, 1172, 1969.
 17. С. С. Иванчев, С. Г. Еригова, Докл. АН УССР, 1967, Б, № 3, 243.
 18. С. Г. Еригова, С. С. Иванчев, Высокомолек. соед., **A11**, 2082, 1969.
 19. Ю. А. Ольдекоп, Г. С. Былина, Высокомолек. соед., **6**, 1617, 1964.
 20. L. E. Gilson, J. Amer. Chem. Soc., **54**, 1445, 1932.
 21. Ю. А. Ольдекоп, Г. С. Былина, М. С. Матвеенцева, Ж. органич. химии, **4**, 585, 1968.
 22. E. W. Abrahamson, H. Linschitz, Analyt. Chem., **24**, 1355, 1952.
 23. A. I. Lowell, J. R. Price, J. Polymer Sci., **43**, 1, 1960.
 24. Ч. Уоллинг, Свободные радикалы в растворе, Изд-во иностр. лит., 1960, стр. 69.
 25. F. R. Mayo, M. S. Matheson, R. A. Gregg, J. Amer. Chem. Soc., **73**, 1691, 1951.
 26. А. Н. Севченко, И. П. Зятьков, Ю. А. Ольдекоп, Г. С. Былина, М. М. Зубарева, М. С. Матвеенцева, Л. П. Суганяк, Ж. прикл. спектроскопии, **11**, 1062, 1969.
-

УДК 537.226.8:537.228

ПОЛОЖИТЕЛЬНОЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ НАСЫЩЕНИЕ В ДИВИНИЛЬНЫХ КАУЧУКАХ

Ю. А. Любимов, М. С. Бородкина, И. А. Малахова

Дивинильные каучуки (полидиендиолы) являются важным классом синтетических жидкых диэлектриков и находят довольно широкое применение. В то же время их диэлектрические свойства исследованы недостаточно. Совершенно отсутствуют сведения о зависимости диэлектрической проницаемости этих высокомолекулярных соединений от сильного электрического поля, тогда как подобные данные представляются существенными для электротехники, специальных видов записи информации и в других областях.

Как известно [1, 2], изменение диэлектрической проницаемости под действием сильного электрического поля E («диэлектрическое насыщение») определяется как разность диэлектрических проницаемостей вещества при наложении этого поля и при его отсутствии

$$\Delta\epsilon^E = \epsilon^E - \epsilon^0 \quad (1)$$

Для всех исследованных обычных жидкостей этот эффект пропорционален квадрату напряженности электрического поля и, за весьма редким исключением (дихлорэтан, нитробензол), отрицателен

$$\Delta\epsilon^E = -AE^2, \quad (2)$$

где A — величина, зависящая от структуры, диэлектрических свойств и температуры исследуемого вещества. В частности, диэлектрическое насыщение прямо пропорционально четвертой степени дипольного момента молекул вещества и обратно пропорционально кубу абсолютной температуры.

Таблица 1

Некоторые характеристики каучуков, 20°

Каучук	Концентрация групп, %	η , пазы	Плотность, g/cm^3	Показатель преломления	Диэлектрическая проницаемость (при 1000 гц)
А	OH — 1,41	137	0,9174	1,5150	2,91
Б	COOH — 3,5	336	0,9234	1,5200	2,53
В	CN — 5	11,7	0,8060	1,5095	4,06

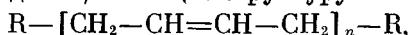
Положительное значение диэлектрического насыщения в обычных жидкостях объясняется наличием ассоциатов (нитробензол) или внутренним вращением (дихлорэтан) [3].

При измерении диэлектрического насыщения использовали чувствительный гетеродинный метод определения малых изменений диэлектрической проницаемости, обусловливающий соответствующие изменения электрической емкости измерительного конденсатора с исследуемым веществом под действием внешнего электрического поля [4]. Этот конденсатор включили в колебательный контур измерительного генератора, второй, опорный генератор,— стабилизирован кварцем.

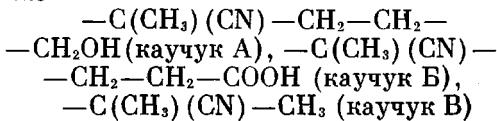
Термостатирование измерительного конденсатора обеспечивали изолирующей оболочкой, через которую пропускали термостатирующую жидкость от термостата Вобзера. Точность термостатирования была $0,1^\circ$.

Исследование зависимости диэлектрического насыщения от напряженности поля было проведено в интервале значений от 25 до 100 кВ/см при изменении температуры от 20 до 90° и частоте 0,5 МГц.

Нами было исследовано три линейных полидиендиола, имеющие структуру



где R обозначает концевые группы соответственно



В табл. 1 приведены данные о количестве концевых групп, вязкости, плотности, показателе преломления и диэлектрической проницаемости этих каучуков.

Результаты измерения диэлектрического насыщения исследованных каучуков показаны на рисунке. У всех трех каучуков наблюдается положительное насыщение, пропорциональное квадрату напряженности приложенного электрического поля. Кроме того, величина диэлектрического насыщения существенно возрастает с температурой.

Диэлектрическое насыщение у каучука А (при 20°) примерно в 10 раз больше, чем каучука Б. При повышении температуры диэлектрическое насыщение каучука А растет гораздо быстрее, чем у каучука Б и В, так что при 80° диэлектрическое насыщение каучука А на порядок больше, чем у Б и В. Подобное различие нельзя объяснить, по аналогии с низкомолекулярными веществами, исходя из значений дипольных моментов концевых полярных групп, поскольку дипольные моменты карбоксильной и гидроксильной групп различаются не слишком сильно ($\mu_{COOH} = 1,63$ и $\mu_{OH} = 1,55$), тогда как у цианогруппы дипольный момент значительно больше ($\mu_{CN} = 3,4$) [5].

Зависимость диэлектрического насыщения полидиендиолов от напряженности электрического поля при различных температурах (ось абсцисс имеет квадратичный масштаб); каучук А (а), Б (б) и В (в) при 20° (1), 40° (2), 60° (3), 80° (4) и 90° (5)

исходя из значений дипольных моментов концевых полярных групп, поскольку дипольные моменты карбоксильной и гидроксильной групп различаются не слишком сильно ($\mu_{COOH} = 1,63$ и $\mu_{OH} = 1,55$), тогда как у цианогруппы дипольный момент значительно больше ($\mu_{CN} = 3,4$) [5].

В связи с этим можно предположить, что положительное диэлектрическое насыщение полидиендиолов связано с ориентацией полярных групп в направлении сильного электрического поля, работающего против сил вязкости. Такая точка зрения подтверждается реактивным падением вязкости в интервале температур $20-60^\circ$ у всех исследованных каучуков.

Другой причиной положительного диэлектрического насыщения может явиться возрастание числа и подвижности носителей зарядов под совместным воздействием нагрева и сильного электрического поля (от 30 до

100 кв/см). Такими носителями, помимо ионных (и ионогенных) примесей, могут быть, по-видимому, полярные группы (радикалы), отрываемые от макромолекул каучука. Вклад от этого эффекта может стать особо заметным при температуре выше 50—60°, когда сильно ослабляется зависимость вязкости каучуков от температуры. Положительный эффект насыщения у ионов в растворах был установлен экспериментально и затем рассмотрен теоретически Дебаем [6].

Таблица 2
Температурная зависимость электропроводности κ , $\text{ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$

T, °C	Каучук А				Каучук Б			
	$E_1 \cdot 10^{12} = 2,86$	$E_2 \cdot 10^{12} = 5,72$	$E_3 \cdot 10^{12} = -8,6$	$E_4 \cdot 10^{10} = -28,6$	$E_1 \cdot 10^{12}$	$E_2 \cdot 10^{12}$	$E_3 \cdot 10^{12}$	$E_4 \cdot 10^{10}$
20	2,3	1,73	1,54	5,76	1,15	1,04	0,92	0,0416
40	2,3	2,31	2,80	—	1,85	1,27	1,15	0,3010
60	3,45	2,88	3,07	9,23	2,30	1,38	1,38	1,20
70	4,16	3,43	3,45	10,01	2,30	1,38	1,47	2,08
80	4,62	3,68	4,00	11,50	2,30	1,61	1,54	7,34
90	5,75	6,34	4,98	—	2,30	1,73	1,69	18,2

П р и м е ч а н и е. E, кв/см.

Подобное объяснение основано на значительном увеличении электропроводности исследованных каучуков с температурой в сильном электрическом поле. Оказалось, что при наложении поля около 30 кв/см электропроводность каучуков возрастает на два-три порядка (по сравнению с электропроводностью в слабом поле), причем с ростом температуры влияние сильного электрического поля еще более возрастает (табл. 2).

Выходы

1. Проведено экспериментальное исследование воздействия сильного электрического поля (до 100 кв/см) на полидиендиолы с концевыми гидроксильными, карбоксильными и цианогруппами.
2. Установлено, что под действием сильного электрического поля наблюдается увеличение диэлектрической проницаемости (положительное диэлектрическое насыщение) указанных веществ, пропорциональное квадрату напряженности приложенного поля.

Наибольшее диэлектрическое насыщение имеет место у полидиендиола с концевыми гидроксильными группами.

3. Положительное диэлектрическое насыщение возрастает с температурой у всех исследованных полидиендиолов.

Научно-исследовательский институт
химико-фотографической промышленности

Поступила в редакцию
8 X 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. C. J. F. Böttcher, Theory of Electric Polarization, Amsterdam — Houston — London — New York, 1952.
2. А. Пекара, Изв. АН СССР, серия физич., 24, 19, 1960.
3. A. Piekarz, Nuovo Cimento, 9, suppl., № 1, 1958.
4. J. Malecki, Acta phys. Polon., 21, 13, 1962.
5. В. И. Минкин, О. А. Осипов, Ю. А. Жданов, Дипольные моменты в органической химии, изд-во «Химия», 1968.
6. П. Дебай, Полярные молекулы, ГИТИ, 1931.