

как рост макрокристаллов растворителя задерживается присутствием полимерных цепей [7]. Аэрогель, полученный из 1,5% раствора ПММА сублимацией при -12° , но при более быстром охлаждении раствора ПММА (раствор замораживали при -40°), имеет размер ячеек 20–30 мкм. При резком охлаждении раствора (сетку с раствором полимера погружали в жидкий азот) получали сетчатую структуру аэрогеля, образованную волокнами (рис. 2, а). Размер глобуллярных образований (рис. 2, б) превышает размер глобулы, вычисленной из предположения, что глобула содержит одну макромолекулу и плотность ее не сильно отличается от плотности полимера в масце [8].

Для придания полученным структурам устойчивости к повышенным температурам и действию органических растворителей к аэрогелям ПММА проводили прививку АН. Специальными опытами (экстракция в аппарате Сокслета) было установлено, что в том случае, когда привито 70% ПАН, потеря веса образцом в дихлорэтане не превышает 5%. Так как термообработка ПАН при 100° и выше в различных средах, например в инертной среде, вакууме или на воздухе, несмотря на некоторое различие в протекании химических процессов [9], дает нерастворимый продукт, применение привитого ПАН в качестве второго компонента в аэрогелях позволяет придавать структурам аэрогелей нерастворимость и неплавкость. Термообработка модифицированных аэрогелей с привитым ПАН при 500° в вакууме в течение 1 часа приводит к потере веса образца, превышающей содержание ПММА в аэрогеле из-за полной деструкции ПММА и удаления летучих продуктов пиролиза ПАН. Следовательно, структура термообработанного аэрогеля состоит из пиролизованного ПАН и, как видно из рис. 3, остается практически без изменения. Полученные результаты открывают перспективу использования регулярных сетчатых аэрогелей, например в качестве фильтрующих материалов или широкопористых сорбентов.

Филиал Научно-исследовательского
физико-химического института
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
1 XI 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Виноградов, Л. В. Титкова, Коллоидн. ж., 27, 138, 1965.
2. Г. В. Виноградов, Л. В. Титкова, Н. В. Аксинская, Н. К. Бебрис, А. В. Киселев, Ю. С. Никитин, Ж. физ. химия, 40, 881, 1966.
3. И. Ю. Бабкин, Ю. М. Гордеев, К. Н. Китаев, Химич. волокна, 1970, № 3, 13.
4. С. П. Папков, Физико-химическое основы переработки растворов полимеров, «Химия», 1971.
5. O. de Vries, N. Boume-Niewland, Arch. Rubbencult. Ned. India, 12, 675, 1928.
6. И. Н. Влодавец, П. А. Ребиндер, Докл. АН СССР, 145, 617, 1962.
7. D. J. Solms, A. M. Rijke, J. Phys. Chem., 75, 2623, 1971.
8. В. М. Лукьянович, Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях, Изд-во АН СССР, 1960.
9. В. Ф. Гачковский, Высокомолек. соед., A13, 2207, 1971.

УДК 541.64:539(2+3)

ВЛИЯНИЕ ВЛАГИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ ПОТЕРИ В НАПОЛНЕННОМ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДЕ

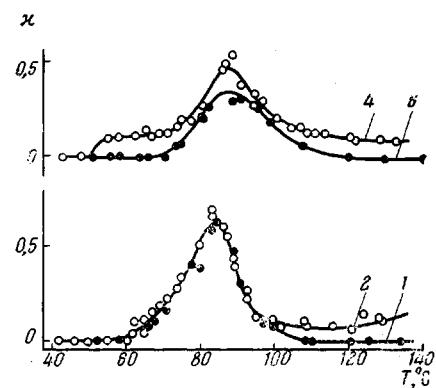
В. В. Гузев, В. И. Котенков, Ю. М. Малинский,
Л. М. Мартынова

Исследования взаимодействия эластомеров с жидкостями, в которых они ограниченно набухают, позволяют выяснить тонкую структуру полимера [1, 2]. Нами в настоящей работе изучено влияние влаги на релаксационные свойства наполненного и ненаполненного поливинилхлорида (ПВХ).

Был взят суспензионный ПВХ с $M_n=100\,000$; наполнитель — аэросил марки А-175, имеющий средний размер частиц 0,02 мкм. Для удаления влаги из порошкообразной смеси ее перед вальцеванием сушили до постоянного веса при 90° и давлении 15–20 тор в течение 5–6 час. Содержание влаги в чистом ПВХ — 0,13–0,15%, а в образцах, наполненных 20% аэросилом, до 0,5%. Измерение коэффициента механических потерь проводили на частотном релаксометре в режиме вынужденных нерезонансных колебаний при частоте 0,005 Гц по методике [3]. В интервале 40–80° применяли деформацию изгиба круглой пластинки, а в интервале 75–140° — деформацию сжатия таблетки, спрессованной из вальцованной смеси. Ошибка при определении α составляла $\pm 7\%$.

Из рисунка видно, что α чистого ПВХ в интервале 40–100° не зависит от наличия влаги (кривые 1, 2). Иная картина для ПВХ, содержащего 20% аэросила (кривые 3, 4): присутствие воды (0,5%) существенно изменяет кривую потерь — возрастает высота α -пика и, что особенно примечательно, появляется дополнительная область релаксации в виде ступеньки в интервале температур 50–70°*. Механические потери в высокоэластическом состоянии при 110–140° в случае высушенных образцов отсутствуют (кривые 1 и 3), а при увлажнении — потери появляются (кривые 2 и 4).

Увеличение потерь в области максимума в наполненном ПВХ при увлажнении (ср. кривые 3 и 4) можно объяснить ослаблением взаимодействия полимера с наполнителем, происходящим вследствие адсорбции молекул воды на высокоразвитой гидрофильной поверхности аэросила. Наличие подвижного слоя воды на границе полимер — наполнитель, по-видимому, может приводить к повышенной подвижности полимера, находящегося вблизи поверхности аэросила; в результате появляется дополнительная область релаксации в интервале температур 50–70°. Эта область исчезала и появлялась соответственно при просушивании и увлажнении наполненного ПВХ. Кроме того, что особенно важно, ступенька исчезала, когда образец подвергали термообработке в атмосфере насыщенного пара воды при 110° в течение 7 час. При этом образец не только не терял влагу, но имел место привес 1,4%. Если эти же образцы затем выдерживали в атмосфере насыщенного пара при 70° не менее 7 час., то упомянутая дополнительная область релаксации вновь «вызывалась к жизни» в том же температурном интервале. Эти факты можно объяснить следующим образом. Как показано в [4], вода адсорбируется на поверхности аэросила за счет водородных связей. По мере увеличения толщины сорбированного слоя влаги на частицах аэросила образуется подвижная пленка воды. Термообработка образцов при 110°, по-видимому, способствует диффузии воды с границы раздела полимер — наполнитель в объем полимера, во-первых, вследствие ослабления взаимодействия сорбированной воды с поверхностью аэросила и увеличения ее подвижности, во-вторых, вследствие увеличения свободного объема ПВХ при нагревании и перехода его в высокоэластическое состояние. Результатом ухода воды из граничного слоя полимера и является наблюдаемое исчезновение релаксации перед α -пиком. Последующая выдержка этих же образцов при 70°, по-видимому, снова приводит к постепенному возвращению воды к поверхности аэросила, ее локализации в граничных слоях ПВХ и их пластификации.



Температурные зависимости коэффициента механических потерь для ненаполненного ПВХ (1, 2) и ПВХ, содержащего 20% аэросила (3, 4): 1, 3 — сухой, 2, 4 — с влагой

* Данные для меньших концентраций аэросила не приведены.

Таким образом, механические потери в наполненном аэросилом ПВХ в интервале температур 50–70° обусловлены, по нашему мнению, расстекловыванием ПВХ в граничных его слоях, пластифицированных водой, аккумулированной вблизи высокоразвитой гидрофильтральной поверхности аэросила.

С целью проверки этого предположения нами был введен в ПВХ гидрофобный аэросил (обработанный бутиловым спиртом). Действительно, дополнительная область релаксации у ПВХ, содержащего такой наполнитель, не обнаружена. Не появляется эта область и в случае ПВХ, наполненного дегидратированным каолином марки «Clay M-501», который имеет значительно меньшую удельную поверхность ($3 \text{ м}^2/\text{г}$), по сравнению с аэросилом ($175 \text{ м}^2/\text{г}$).

Влияние влаги на потери в области высокоэластического состояния ПВХ можно объяснить тем, что введенная в полимер вода, располагаясь на поверхностях глобулярных надмолекулярных образований, которые сохраняются при вальцевании ПВХ [5], ослабляет межглобулярное взаимодействие и тем самым способствует перемещению этих структурных элементов при деформации образца, что и приводит к механическим потерям.

Поступила в редакцию
1 XI 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Е. Гуль, И. В. Ходжаева, Б. А. Догадкин, Коллоидн. ж., 16, 412, 1954.
2. В. Г. Раевский, Э. А. Жигова, Р. М. Васенин, В. Е. Гуль, Высокомолек. соед., A12, 10, 1970.
3. Г. М. Бартенев, Ю. В. Зеленев, Каучук и резина, 1960, № 8, 19.
4. D. Bascom Willard, J. Adhes., 1970, N 2, 161.
5. В. В. Гузеев, Д. Н. Борт, С. И. Передереева, Коллоидн. ж., 33, 349, 1971.

УДК 541.64:537.226

ИЗУЧЕНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ АРИЛОКСА (ПОЛИФЕНИЛЕНОКСИДА)

Л. М. Панова, И. С. Филатов, Б. И. Сажин,
Б. И. Юдкин

Арилокс (полифениленоксид) является аморфным теплостойким диэлектриком [1]. Для использования арилокса в радиотехнике и электронике важно иметь сведения о его диэлектрических характеристиках в широком интервале температур и частот. Имеющиеся литературные данные по диэлектрической релаксации арилокса довольно противоречивы [2–5].

Нами проведено исследование зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' и тангенса угла диэлектрических потерь $\tg \delta$ от частоты (50–10 Гц) и температуры (–180–280°) образцов арилокса, приготовленных различными способами: компрессионным прессованием на воздухе при давлении 150 $\text{kG}/\text{см}^2$ и температуре 280°, холодным прессованием при 20° и поливом из раствора в хлороформе (5–7 вес. ч. арилокса на 100 вес. ч. хлороформа).

Для образцов арилокса, полученных поливом из раствора, $\tg \delta$ остается постоянным ($\tg \delta = 7 \cdot 10^{-4}$) в диапазоне частот 50–10⁵ Гц и интервале температур –180–120°. При дальнейшем нагревании монотонно возрастает до $3 \cdot 10^3$ при 230°, после чего скорость роста увеличивается (рис. 1, кризис 1). Диэлектрическая проницаемость не изменяется от –180 до 110° ($\epsilon' = 2,63$), а в интервале температур 110–280° ϵ' уменьшается от 2,63 до