

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 $\operatorname{tg} \delta$ 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, $\operatorname{tg} \delta$ остается постоянным ($\operatorname{tg} \delta = 7 \cdot 10^{-4}$) 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

2,47 (рис. 1, кривая 1'). Аналогичные данные получены для образцов, изготовленных «горячим» прессованием. Возрастание $\operatorname{tg} \delta$ в области высоких температур для образцов, полученных поливом из раствора, обусловлено, в основном, потерями проводимости. Кривые температурной зависимости

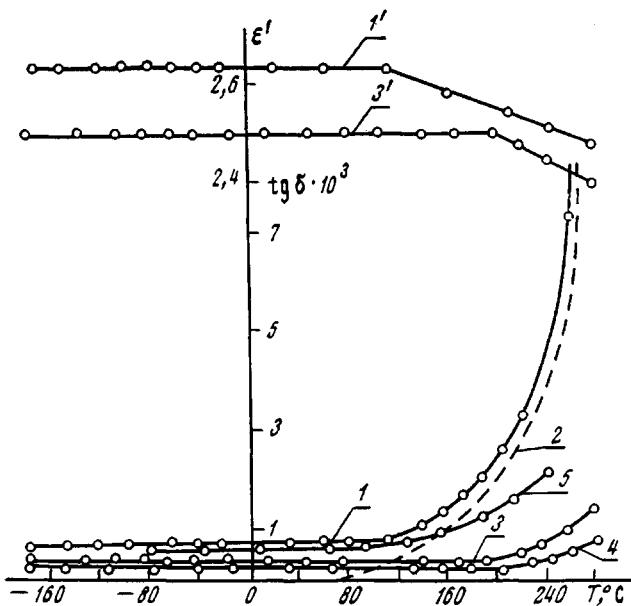


Рис. 1. Температурная зависимость ϵ' (1', 3') и $\operatorname{tg} \delta$ (1–5) абрикоса ($f=1$ кгц):

1, 1' — пленки получены поливом из раствора; 2 — потери проводимости по ρ_v ; 3 и 3' — диски получены прессованием при 280° ; 4 — то же при 20° ; 5 — пленка получена поливом, прогрета до 260° со скоростью нагрева 40 град/час

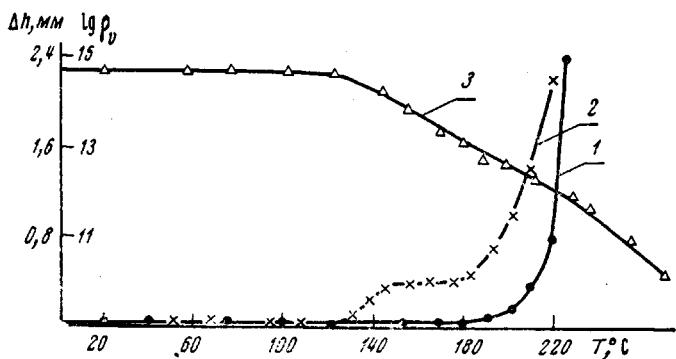


Рис. 2. Термомеханические кривые для прессованного образца (1) и поливной пленки (2) и зависимость $\lg \rho_v$ от температуры для поливной пленки (3)

$\operatorname{tg} \delta$, рассчитанные по проводимости (рис. 1, кривая 2) и полученные экспериментально (рис. 1, кривая 1), практически совпадают. Повышенные значения ϵ' и $\operatorname{tg} \delta$ для образцов, полученных поливом, по сравнению с прессованными образцами, связаны с присутствием остатков растворителя. Действительно, кривая температурной зависимости $\operatorname{tg} \delta$ (рис. 1, кривая 5), снятая для образца, дополнительно прогретого до 260° скоростью 40 град/час в вакууме, проходит значительно ниже кривой 1.

Существование переходов при 120 и 200° для поливных пленок и при 210° для прессованных дисков подтверждается термомеханическими кривыми и кривой температурной зависимости удельного объемного сопротивления ρ_o (рис. 2).

Дипольно-сегментальный релаксационный максимум на температурной зависимости $\operatorname{tg} \delta$ у образцов арилокса, приготовленных различными способами, отсутствует. Это может быть связано со сдвигом релаксационного максимума в область высоких температур, так как молекулярная цепь

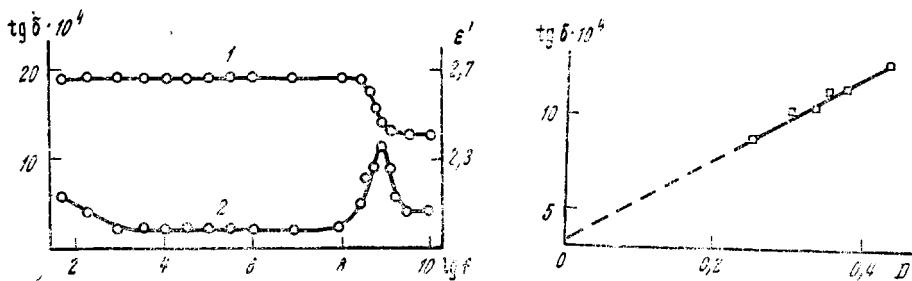


Рис. 3. Зависимость $\operatorname{tg} \delta$ (1) и ϵ' (2) при 20° от частоты

Рис. 4. Зависимость $\operatorname{tg} \delta$ арилокса от концентрации групп $C=O$ при $f=10^9$ гц

арилокса имеет высокую концентрацию ароматических ядер и должна обладать большим временем дипольно-сегментальной релаксации [6]. Можно также предположить, что арилокс имеет такую конфигурацию цепи, для которой дипольный момент сегмента оказывается малым. Вклад ориентационной составляющей в общую поляризацию в этом случае незначителен, и релаксационный максимум диэлектрических потерь может быть затушеван потерями проводимости, которые наблюдаются у арилокса при высоких температурах.

На частотной зависимости $\operatorname{tg} \delta$ при 20° (рис. 3) у прессованных образцов арилокса наблюдается максимум диэлектрических потерь при $f=10^9$ гц. Энергия активации этого процесса равна 2,8 ккал/моль ± 1 . Прогревание полимера при 125° на воздухе увеличивает максимум $\operatorname{tg} \delta$ ($f=10^9$ гц) и количество групп $C=O$ (по данным ИК-спектроскопии). При сопоставлении значений оптической плотности D в полосе поглощения при 1700 см^{-1} для прогретого при 125° арилокса с величиной диэлектрических потерь была получена прямо пропорциональная зависимость (рис. 4). Это позволяет заключить, что источником высокочастотных потерь являются группы $C=O$. Экстраполяция групп $C=O$ к нулевой концентрации дает величину $\operatorname{tg} \delta$, которая совпадает со значением $\operatorname{tg} \delta$ во всем диапазоне частот от 50 до 10^{10} гц (рис. 4) и равна $3,2 \cdot 10^{-4}$.

По данным ИК-спектроскопии концентрация карбонильных групп для прессованных образцов равна 1 группе $C=O$ на 50 мономерных звеньев.

Для расчета концентрации полярных групп, обусловливающих релаксационный максимум прессованного образца при $f=10^9$ гц, была использована формула Фрелиха [7] для ориентационной поляризации слабополярных полимеров. Поскольку в литературе не существует единого мнения о механизме термоокислительной деструкции арилокса, трудно определить какие группы атомов являются соседями карбонила и какой дипольный момент в этом случае будет иметь группа $C=O$. Поэтому для расчета концентрации групп $C=O$ мы использовали два крайних значения дипольного момента, характерных для связи $C=O$: $\mu_0=2,4$ и $3,2$ [8]. Расчет показал, что при этих значениях μ_0 в 1 см^3 прессованного полимера содержится $3,4 \cdot 10^{20}$ и $8,3 \cdot 10^{20}$ групп $C=O$ соответственно. Это примерно одна группа $C=O$ на 7–15 мономерных звеньев полимера, т. е. при приближенном ха-

рактере формулы Фрелиха получено удовлетворительное согласие для количества карбонильных групп, рассчитанных по диэлектрическим и спектральным данным.

Новосибирский филиал
научно-производственного
объединения «Пластполимер»

Поступила в редакцию
14 XI 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Авт. свид. 214801, 1969; Бюлл. изобретений, 1969, № 30.
2. F. E. Karasz, W. J. MacKnight, J. Yoelting, J. Appl. Phys., 1970, 41.
3. G. Allen, J. McAlpin, G. Jeffs, Polymer, 12, 85, 1971.
4. A. Gowan, P. Shenian, Insulation, London, 9, 129, 1965.
5. C. W. Reed, Polymer Preprints, 12, 218, 1971.
6. Г. П. Михайлов, М. П. Эйдельштадт, Высокомолек. соед., 2, 295, 1960.
7. H. Fröhlich, Theory of Dielectrics, Oxford, 1950.
8. В. И. Минкин, О. А. Осипов, Ю. А. Жданов, Дипольные моменты в органической химии, «Химия», 1968.

УДК 541.64:547 (35+315.2)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛФЕРРОЦЕНА С ИЗОПРЕНОМ

Л. В. Джашин, С. Л. Сосин, Б. А. Антипова,
В. В. Коршак

В последнее время внимание исследователей привлекает синтез и изучение процесса сополимеризации непредельных производных ферроцена — ферроцинилэтилакрилата [1], 1-ферроцинил-1,3-бутадиена [2], винилферроцена (ВФ) [3—5] с винильными мономерами. В работе [6] отмечено, что винилферроцен не сополимеризуется с винилапетатом и изопреном в присутствии динитрила азодиизомасляной кислоты.

Нам удалось получить сополимер винилферроцена с изопреном в присутствии перекиси ди-трет.бутила (ПДТБ). В настоящей работе изложены результаты исследования кинетики сополимеризации этих мономеров.

Винилферроцен получали сублимацией смеси ферроцинилмонокарбинала с окисью алюминия, выход кристаллического продукта темно-оранжевого цвета 80%; т. пл. 52—53° (лит. данные 51—52,5° [7]).

Изопрен перегоняли на ректификационной колонке и чистоту определяли на хроматографе «Хром-2».

ПДТБ перегоняли в вакууме при 40°/50 тор.

Сополимеризацию ВФ с изопреном проводили в блоке в запаянных ампулах при различных соотношениях ВФ : изопрен и температуре $150 \pm 0,01^\circ$ в присутствии 1% ПДТБ от общего веса мономеров в течение 1 часа. После завершения процесса в ампулы добавляли бензол и раствор фильтровали; фильтрат переосаждали двукратно из метанола; выход сополимеров составлял для различных соотношений от 9 до 52%.

Растворимые сополимеры представляли собой темно-коричневые каучукообразные продукты с содержанием железа 3—20%. Результаты турбидиметрического титрования показали, что все полученные продукты представляют собой сополимеры, а не смесь гомополимеров (рис. 1).

Количество не вступившего в сополимеризацию изопрена определяли на газожидкостном хроматографе «Хром-2» с носителем полиэтиленгликольядицинатом на диатомите; количество не вступившего в реакцию ВФ определяли по данным микроанализа (таблица). Константы сополимериза-