

4. Андрианова Г. П., Бакеев Н. Ф., Козлов П. В. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 9, с. 266.
5. Гастельман Н. Я., Помогайло Н. Д., Шоповалов Ю. И., Фабрикант Л. Н., Позигун А. И. Механика полимеров, 1966, № 6, с. 813.
6. Штаркман Б. П. Пластификация поливинилхлорида. М.: Химия, 1975, с. 207.
7. Каргин В. А., Слонимский Г. Л. Краткие очерки по физикохимии полимеров. М.: Химия, 1967, с. 170.
8. Geil P. H. J. Macromolec. Sci. B, 1976, v. 12, № 1, p. 173.
9. Yeh G. S. J. Makromolek. Sci. B, 1972, v. 6, № 3, p. 465.
10. Аржаков С. А., Бакеев Н. Ф., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1973, с. 15, № 5, с. 1154.
11. Козлов П. В. ЖВХО, 1964, т. 9, № 6, с. 661.
12. Натов М. А., Ганчева Т. С. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 2, с. 273.
13. Натов М. А., Ганчева Т. С. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 1, с. 2354.
14. Хонг Ч. Т., Ганчева Т. С., Натов М. А. Механика полимеров, 1972, № 5, с. 916.
15. Natow M. A., Gantscheva T. S. Plaste und Kautschuk, 1972, B. 19, № 6, S. 416.
16. Безрук Л. И. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 9, с. 2046.
17. Натов М. А., Ганчева Т. С., Маринова А. Т., Златков Т. Б. А.с. 45067 (НРБ).
18. Зильберман Е. А. Получение свойства поливинилхлорида. М.: Химия, 1968, с. 211.

Высший машинно-электротехнический
институт им. В. И. Ленина,
Болгария

Поступила в редакцию
15.XII.1980

УДК 541.64:547.73+537.226

ОБ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ТИОФЕНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ

*Старостина Т. А., Материков В. Л., Гильман А. Б.,
Возженников В. М., Рыбакова Л. Ф.*

Ранее нами было установлено, что тиофен, α, β -дифтор- β -хлорвинилтиофен и 2-винилтиофен способны образовывать полимеры в плазме тлеющего разряда [1]. Уже первые исследования показали, что такие полимеры обладают высокой термостойкостью [2] и достаточно хорошими изоляционными свойствами в тонком слое [1].

Настоящая работа посвящена определению диэлектрических характеристик полимеров, синтезированных с использованием плазмы тлеющего разряда на основе тиофена, α, β -дифтор- β -хлорвинилтиофена и 2-винилтиофена.

Образцы для исследования были получены по методике, подробно описанной ранее [3]. Условия нанесения пленок были аналогичны приведенным в работе [1]. В качестве подложки для пленок полимера использовали тонкую (~50 мкм) алюминиевую фольгу, которая служила одной из обкладок конденсатора при измерениях. Другой обкладкой служил слой алюминия (толщина ~0,8 мкм), нанесенный путем вакуумного термопрессования через маску. Толщину пленок контролировали по времени их нанесения, она составляла 2,5; 12 и 2,4 мкм для тиофена, α, β -дифтор- β -хлорвинилтиофена и 2-винилтиофена соответственно.

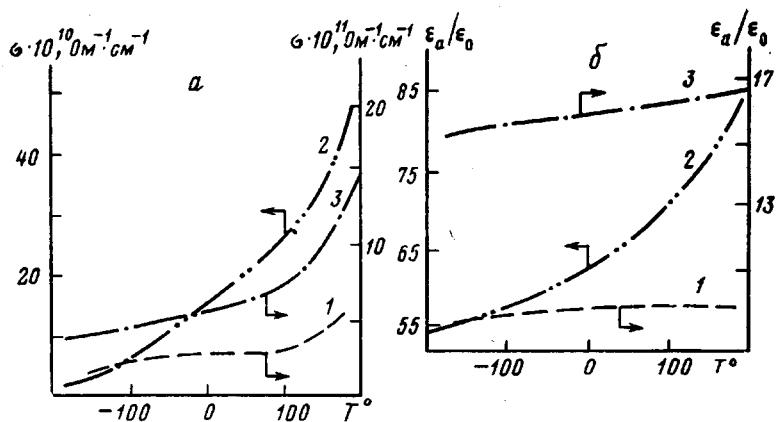
Измерения емкости и электропроводности проводили с помощью моста Е8-2 (рабочая частота 1 кГц) в вакууме 1,3–13 Па в интервале температур –180–+200°. На воздухе пленки полимера адсорбировали воду и кислород, что оказывало влияние на измеряемые величины емкости и электропроводности. В связи с этим образцы выдерживали в измерительной ячейке под вакуумом в течение 1–1,5 ч, пока показания прибора не стабилизировались.

Вычисление удельной электропроводности σ и относительной диэлектрической проницаемости ϵ_a/ϵ_0 проводили по формулам классического плоского конденсатора. Наибольший вклад в ошибку при определении σ и ϵ_a/ϵ_0 вносила неопределенность в толщине пленок (~10% от номинала), остальные параметры были определены с большей степенью точности. Максимальная возможная ошибка в определении σ не превышала ~10–15%; ϵ_a/ϵ_0 ~15% во всем температурном интервале.

Измерения проводили на трех-четырех образцах. Усреднение результатов осуществляли по прямому и обратному ходу температурной зависимости σ и ϵ_a/ϵ_0 для каждого образца, а затем для всех исследованных образцов каждого полимера.

На рисунке, а представлено изменение удельной электропроводности полимеров в зависимости от температуры. Видно, что для полимеров на основе тиофена и 2-винилтиофена наблюдалась весьма слабая температурная зависимость в области отрицательных температур и вплоть до 100° и некоторое увеличение σ при дальнейшем росте температуры. Для полимера из α,β-дифтор-β-хлорвинилтиофена значения σ были на порядок выше, чем для тиофена и 2-винилтиофена во всем температурном интервале; кроме того, возрастание σ с повышением температуры было более ярко выраженным.

На рисунке, б приведены результаты измерений относительной диэлектрической проницаемости изученных полимеров в интервале темпера-



Температурная зависимость удельной электропроводности (а) и относительной диэлектрической проницаемости (б) полимеров, полученных из тиофена (1), α,β-дифтор-β-хлорвинилтиофена (2) и 2-винилтиофена (3)

тур $-180 - +200^{\circ}$. Для полимера на основе тиофена ϵ_a/ϵ_0 практически не изменяется во всем температурном интервале (изменение $\epsilon_a/\epsilon_0 \leq 5\%$), для полимеров на основе 2-винилтиофена наблюдали увеличение ϵ_a/ϵ_0 на 10–12 %. Для α,β-дифтор-β-хлорвинилтиофена имело место существенное увеличение диэлектрической проницаемости с ростом температуры, особенно заметное в области положительных температур.

Значения тангенса угла диэлектрических потерь для изученных полимеров приведены в таблице; они типичны для полимеров, синтезированных с использованием разряда [4].

Интересно отметить, что значения величины диэлектрической проницаемости для изученных полимеров были >10 . В литературе для полимеров, полученных в тлеющем разряде, известны значения $\epsilon_a/\epsilon_0=7$ (полимеры на основе метилметакрилата, [4]; приводимая обычно в справочниках величина диэлектрической проницаемости для ПММА равна 2,8 [5]). Известно также, что в зависимости от условий разряда образующиеся из одного и того же исходного соединения полимеры имели существенно различные электрофизические свойства. Так, например, было показано [6], что изменение напряжения зажигания разряда от 1 до 9 кВ и температуры подложки от 20 до 400° позволяло получать пленки из бензола с удельным сопротивлением от 10^{10} до 10^{-2} Ом·см. Эти изменения связаны с особенностями строения полимеров, получаемых с использованием тлеющего разряда, которые представляют собой аморфные пространственные структуры, причем количество сшивок в них зависит от условий эксперимента: могут быть получены как частично растворимые, так и практически нерастворимые в органических растворителях полимеры [7].

Полимеры на основе тиофена, 2-винилтиофена и α,β -дифтор- β -хлорвинилтиофена являются сильно спицами и в изученном интервале температур испытывают лишь незначительную термодеструкцию ($\leq 3\%$). Имеют сильно спицой трехмерной сетчатой структуры, по-видимому, и обусловлены относительно малые изменения σ и ϵ_a/ϵ_0 у этих аморфных полимеров. Высокие значения величины диэлектрической проницаемости полимеров связаны, вероятно, с большим содержанием в их составе гетероатомов серы.

Аномальное поведение полимеров на основе α,β -дифтор- β -хлорвинилтиофена связано, скорее всего, с очень высокими скоростями роста пленок.

Значения тангенса угла диэлектрических потерь полимеров

Полимер на основе	tg δ · 10³ при температурах						
	150	90	30	0	-30	-90	-150
Тиофена	7,7	5,3	5,2	5,2	5,2	4,6	3,1
α,β -Дифтор- β -хлорвинилтиофена	79	63	51	43	37	23	11
2-Винилтиофена	11	7,7	6,6	6,6	6,2	5,4	5,0

Ранее было установлено [1], что скорость образования пленки полимера из α,β -дифтор- β -хлорвинилтиофена была на порядок выше, чем у других соединений тиофенового ряда. Это может быть связано с комбинацией подвижного α -атома водорода гетероциклического кольца и атомов галогена винильной группы. Образующиеся с очень высокой скоростью структуры такого полимера могли также содержать большее количество захваченного мономера, чем в случае тиофена и 2-винилтиофена.

Значительные изменения σ и ϵ_a/ϵ_0 с температурой для полимера на основе α,β -дифтор- β -хлорвинилтиофена могут быть связаны не только с особенностями осаждения полимерной пленки, но и с особенностями поведения дифторхлорвинильной группы в сочетании с тиофеновым кольцом.

Авторы выражают благодарность В. В. Чечкину за предоставленную установку для измерений и полезные замечания при обсуждении результатов работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рыбакова Л. Ф., Гильман А. Б., Старостина Т. А., Смирнова З. А., Докукина А. Ф., Колотыркин В. М. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 6, с. 403.
2. Старостина Т. А., Гильман А. Б., Шифрина Р. Р., Рыбакова Л. Ф., Колотыркин В. М. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 7, с. 548.
3. Тузов Л. С., Гильман А. Б., Щуров А. Н., Колотыркин В. М. Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 11, с. 2414.
4. Тузов Л. С. Дис. на соискание уч. ст. канд. химич. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1974, с. 40.
5. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972, т. 1, с. 742.
6. Pagnia H. Phys. Status Solidi, 1961, v. 1, № 7, p. 499.
7. Колотыркин В. М., Гильман А. Б., Цапук А. К. Успехи химии, 1967, т. 36, № 4, с. 1380.

Научно-исследовательский физико-химический
институт им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
24.XII.1980