

ЛИТЕРАТУРА

1. Нейман Р. Э. Очерки коллоидной химии синтетических латексов. Воронеж: Изд-во Воронежск. ун-та, 1980. 236 с.
2. Фельдштейн М. М., Зезин А. Б. Молек. биол., 1974, т. 8, № 1, с. 142.
3. Мусабеков К. Б., Абилов Ж. А., Самсонов Г. В. Коллоидн. ж., 1978, т. 40, № 4, с. 694.
4. Ануфриева Е. В., Панарин Е. Д., Паутов В. Д., Семисотнов Г. В., Соловин М. В. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 6, с. 1329.
5. Годдард Э. Д., Ханнан Р. Б. В кн.: Мицеллообразование, солюбилизация и микроЭмульсии. М.: Мир, 1980, с. 545.
6. Александровская С. А., Третьякова А. Я., Барабанов В. П. Рукопись деп. ОНИИТЭХИМ. Черкассы. Деп. № 671Хп-Д81.— Опубл. в библ. указателе ВИНИТИ «Деп. рукописи», 1981, № 12, с. 134.
7. Зубакова Л. Б., Ахназарова С. Л., Гандурина Л. В., Храброва Н. В., Жовнировская А. Б., Коршак В. В. Ж. прикл. химии, 1975, т. 48, № 7, с. 2237.
8. Топчиев А. В., Кусанов М. М. Нефтехимия, 1963, т. 3, № 1, с. 90.
9. Бранд Д., Эглинтон Г. Применение спектроскопии в органической химии. М.: Мир, 1967, с. 167.

Казанский химико-технологический
институт имени С. М. Кирова

Поступила в редакцию
23.III.1983

УДК 541(64+15):537.226

РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКИЙ ОБРАТИМЫЙ ЭФФЕКТ В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ ГЕРМЕТИКА НА ОСНОВЕ ПОЛИДИМЕТИЛФЕНИЛСИЛОКСАНА

Матвеев В. К., Смирнова Н. А.

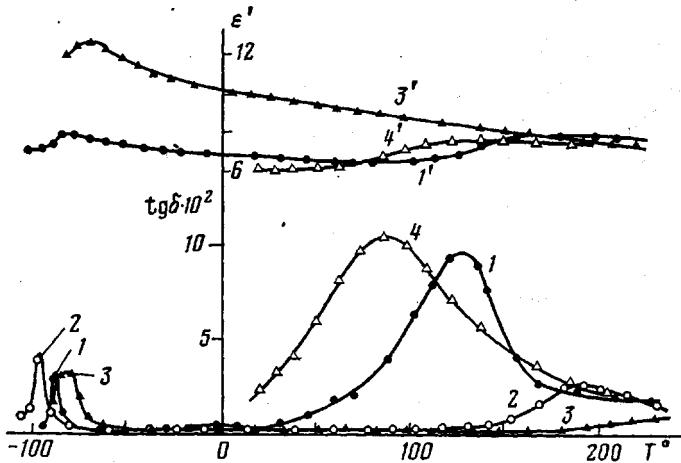
Исследовали герметик, полученный холодным отверждением жидкого полидиметилфенилсилоксана с 8 мол. % метилфенильных звеньев в растворе этилсиликата. Катализатор — алкилоловянная соль о-кремниевой кислоты, наполнитель — «белая сажа» — высокодисперсный кремнезем SiO_2 (20 вес. ч.).

Известно [1], что чистый полидиметилсилоксан при температурах -110 — -90° в диапазоне частот $2 \cdot 10^2$ — $1.5 \cdot 10^6$ Гц проявляет релаксационную поляризацию, обусловленную полярностью связи кремния с кислородом. У исследуемого герметика в интервале температур -100 — -80° на частотах $2 \cdot 10^2$ — 10^4 Гц так же, как и у чистого полидиметилсилоксана, наблюдается область диэлектрической релаксации (рисунок, кривые 1, 1'). Но в отличие от него в интервале температур 50 — 150° проявляется еще одна область диэлектрической релаксации. Этот процесс следует трактовать как дипольно-сегментальный, о чем свидетельствует S-образная форма температурной зависимости ϵ' в этой области температур и большое значение кажущейся энергии активации процесса (~ 125 кДж/моль).

Высокотемпературная область диэлектрической релаксации, по нашему предположению, обусловлена тепловым движением участков цепей макромолекул полимера, связанных с наполнителем водородными и химическими связями, существование которых общепризнано [2]. Этот максимум не может быть связан с наличием «белой сажи», так как нами установлено, что после удаления влаги с поверхности у «белой сажи» в этой области температур отсутствует диэлектрическая релаксация, тогда как у герметика после прогревания в вакууме релаксационный процесс сохраняется. Нет оснований относить этот максимум и к поляризации типа Максвела — Вагнера (поляризации, возникающей в неоднородных объектах), так как диэлектрические проницаемости компонентов близки, и к

тому же неоднородность объекта не может исчезнуть после облучения, в то время как максимум потерь при этом вырождается (кривая 3).

Суть обнаруженного нами эффекта состоит в следующем. После γ -облучения в вакууме дозой 0,3 МГр высокотемпературный максимум $\text{tg } \delta$ исследуемого герметика значительно уменьшается по абсолютной величине и сильно сдвигается в сторону высоких температур (кривая 2), а после



Температурные зависимости $\text{tg } \delta$ (1-4) и ϵ' (1', 3', 4') наполненного «белой сажей» герметика на основе полидиметилфенилсилооксана при частоте 10^3 Гц: исходный образец (1, 1'); образцы после облучения в вакууме дозой 0,3 (2) или 3 МГр (3, 3'); образец после γ -облучения в вакууме дозой 3 МГр и термообработки (4, 4')

облучения в вакууме дозой 3 МГр вообще вырождается (кривая 3). При этом в данном интервале температур изменяется и характер зависимости ϵ' (кривая 3'). После же прогревания образцов при 150° и выше максимум $\text{tg } \delta$ и характер зависимости ϵ' восстанавливаются (кривые 4, 4').

Наблюдаемый эффект объясняли исходя из известных данных [3] о том, что после облучения в вакууме адсорбционные свойства кремнеземного наполнителя возрастают. Это способствует увеличению образования водородных, химических и прочих связей между полимером и наполнителем, что приводит к затормаживанию теплового движения сегмента и, по-видимому, является причиной вырождения этого дипольно-сегментального процесса. После термообработки эти связи разрушаются, и снова наблюдается появление максимума $\text{tg } \delta$ и восстановление характера зависимости ϵ' .

Этот эффект наблюдается и у наполненного «белой сажей» герметика на основе полидиметилсилооксана, а также, вероятно, будет наблюдаться на всех системах, имеющих в своем составе полиоргансилооксаны и кремнеземный наполнитель.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андрианов К. А. Полимеры с неорганическими главными цепями молекул. М.: Изд-во АН СССР, 1962, с. 71.
2. Долгов О. Н., Воронков М. Г., Гринблат М. П. Кремнийорганические жидкие каучуки и материалы на их основе. Л.: Химия, 1975, с. 42.
3. Суглягин В. А. Химия высоких энергий, 1978, т. 12, № 4, с. 306.

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

Поступила в редакцию
29.III.1983