

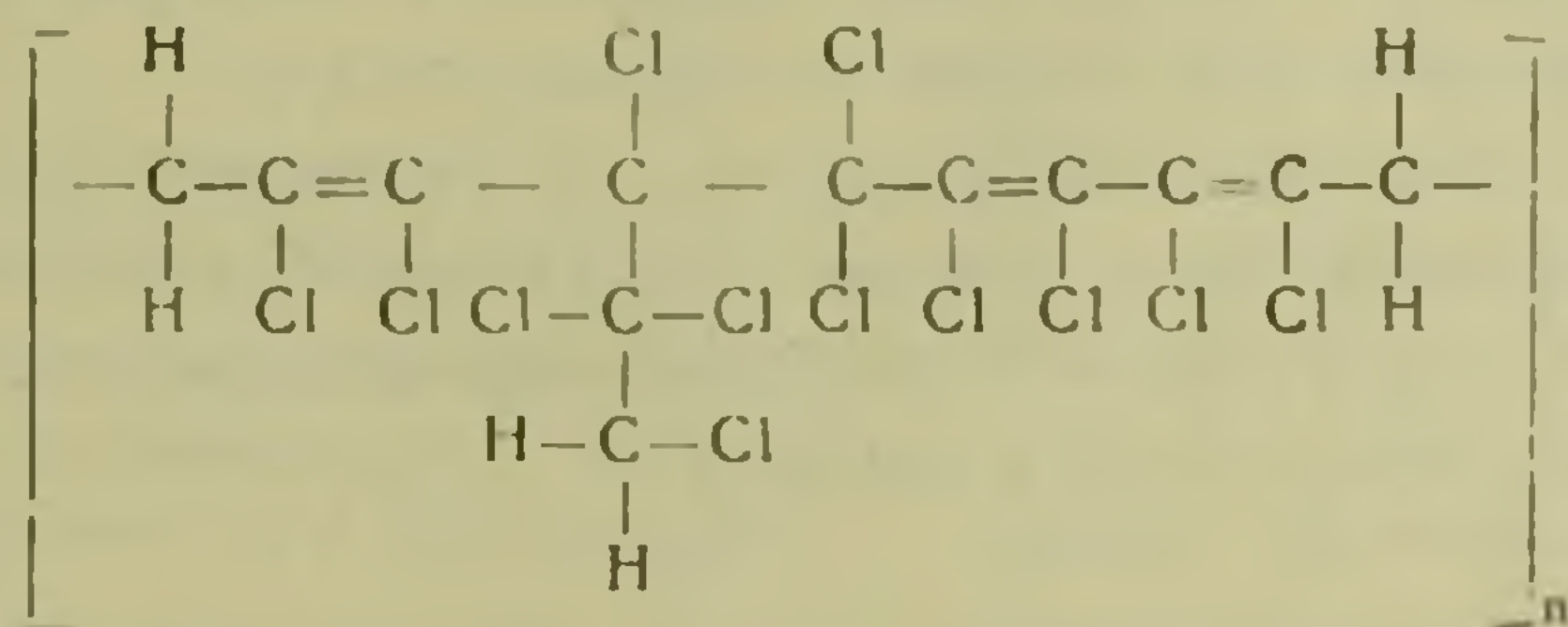
ФИЗИКА ПОЛИМЕРОВ

Н. М. Кочарян, чл.-корр. АН Армянской ССР, А. Н. Акопян,
 С. Т. Барсамян, Л. С. Толапчян и В. Н. Пикалова

Изучение некоторых диэлектрических свойств хлорированного
 политетра-хлоргексатриена

(Представлено 20/VIII 1963)

В последние годы в технике находят все большее и большее применение высокомолекулярные соединения, обладающие высокими диэлектрическими свойствами. С этой точки зрения нас интересовал новый полимер — хлорированный политетрахлоргексатриен (ХПТЭ), синтезированный в ИОХ АН Армянской ССР ⁽¹⁾. Строение элементарных звеньев нового полимера может быть представлено следующей структурой



В настоящей работе проведено измерение тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$), диэлектрической проницаемости (ϵ') в широком температурном и частотном интервале, удельного объемного сопротивления (ρ_v) в температурном интервале при постоянном токе, электрической прочности ($E_{\text{пр}}$), а также эффективного дипольного момента ($\mu_{\text{эф}}$) хлорированного политетрахлоргексатриена.

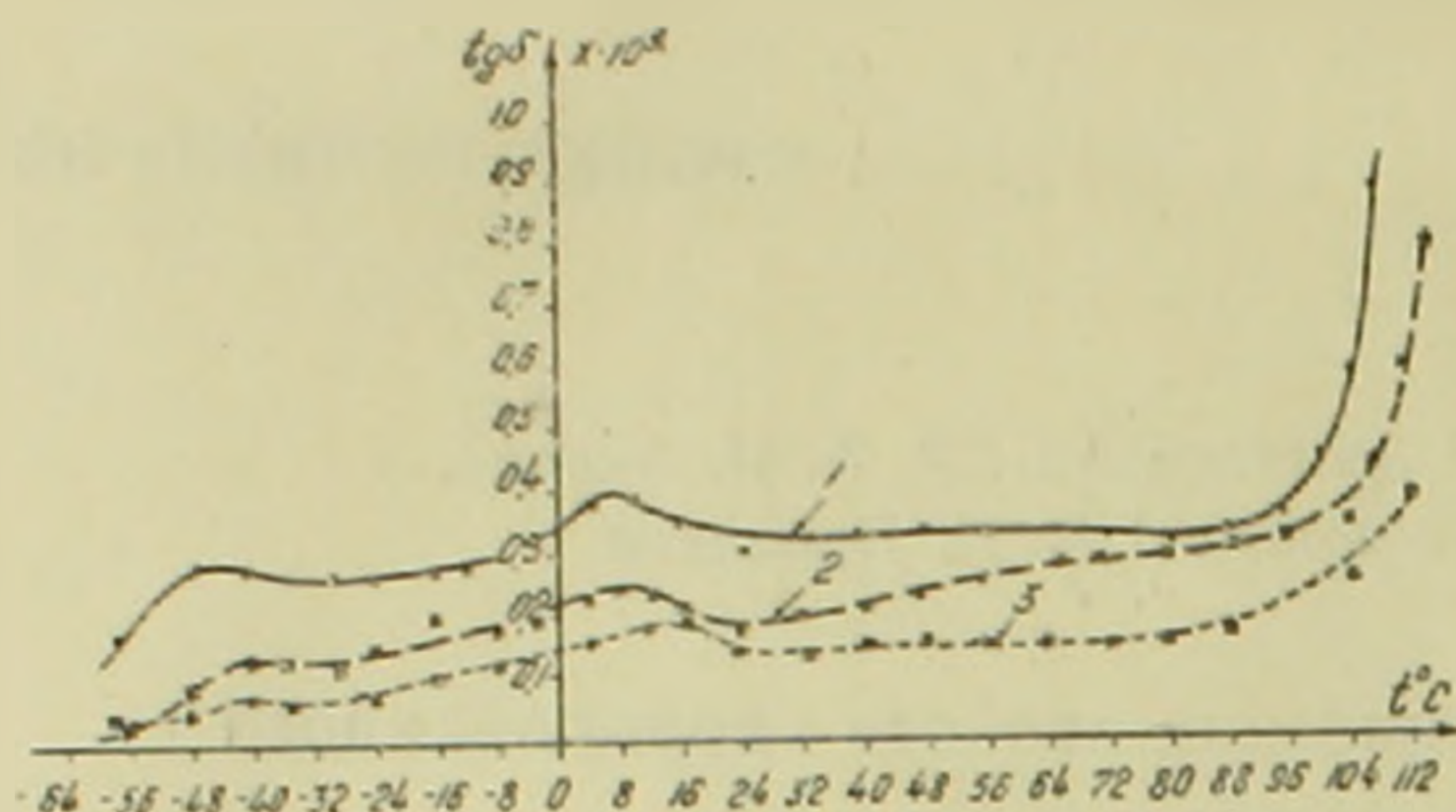
Для исследования диэлектрических свойств в зависимости от температуры и частоты применялись образцы полимера и измерительная ячейка, описанные в работе ⁽²⁾. Измерения ϵ' и $\text{tg } \delta$ проводились на измерителе добротности типа КВ-1, при частотах 100, 500 и 1000 кГц. Измерение ρ_v проводились на тераомметре типа Ф-57.

Температурный интервал измерения ϵ' и $\text{tg } \delta$ был от -64° до $+120^\circ\text{C}$, ρ_v — при $+20^\circ\text{C}$ до $+140^\circ\text{C}$.

Была определена также электрическая прочность, прессованных образцов полимера при 20°C и частоте 50 Гц.

Результаты измерений приведены в виде графиков (фиг. 1, 2, 3).

Для измерения $\mu_{эф}$ применялся раствор полимера в чистом бензоле. Плотность растворов измерялась пикнометром с точностью 0,005%. Диэлектрическая проницаемость измерялась прибором Е-12-1 с точностью $\pm 1\%$. В качестве



Фиг. 1. Зависимость $\lg \delta$ ХПТЭ от температуры. Частоты — 100 кГц (1), 500 кГц (2) и 1000 кГц (3).

ячейки для измерения электрической емкости применялась металлическая ячейка с коаксиальными латунными никелированными электродами, с электрической емкостью $C = 58$ пф.

Показатель преломления полимера в виде специальных прессованных образцов измерялся на рефрактометре типа ИРФ-22 с точностью

$\pm 2 \cdot 10^{-4}$. Затем производился проверочный расчет по принципу аддитивности молекулярных рефракций связи (³).

Измерение $\mu_{эф}$ было произведено при температуре $20^\circ \pm 0,5^\circ \text{C}$.

*Расчет эффективных дипольных моментов**. Для расчета $\mu_{эф}$ элементарного звена полимера был применен метод Г. П. Михайлова и Л. Л. Бурштейн (⁴), по формуле Харриса и Олдера, выведенной на основании статистической теории поляризации (⁵).

Свойства исследуемого полимера и растворителя приведены в табл. 1. Экспериментальные данные, полученные измерением концентрации раствора (x_2), диэлектрической проницаемости (ϵ') и удельного объема (v), приведены в табл. 2.

Таблица 1

Вещество	Мол. вес вещества	Мол. объем вещества	Плотность ρ	Показатель преломления n_D	Диэлектрическая проницаемость ϵ'
ХПТЭ	578,01*	347,69**	1,6614	1,5670	2,3
Бензол	78,108	88,91	0,8775	1,5011	2,284

Таблица 2

x_2	ϵ'	v	n_D	d
0,0	2,283	1,1393	1,5011	0,8775
0,00136	2,288	1,1357	1,5020	0,8805
0,00274	2,298	1,1286	1,5026	0,8860
0,00416	2,315	1,1219	1,5031	0,8913

* Для всех веществ значения полученных величин даны при $t = 20^\circ \text{C}$.

** Величины соответствуют элементарному звену полимера.

На основании экспериментальных данных были построены графики диэлектрической проницаемости и удельного объема растворов в зависимости от концентрации. На прямолинейном участке этих кривых были определены диэлектрическая проницаемость (ϵ_0) и удельный объем (v_0) при бесконечном разбавлении, а также величины

$$\left(\frac{d\epsilon}{dx_2}\right)_{x_2=0} \quad \text{и} \quad \left(\frac{dv}{dx_2}\right)_{x_2=0},$$

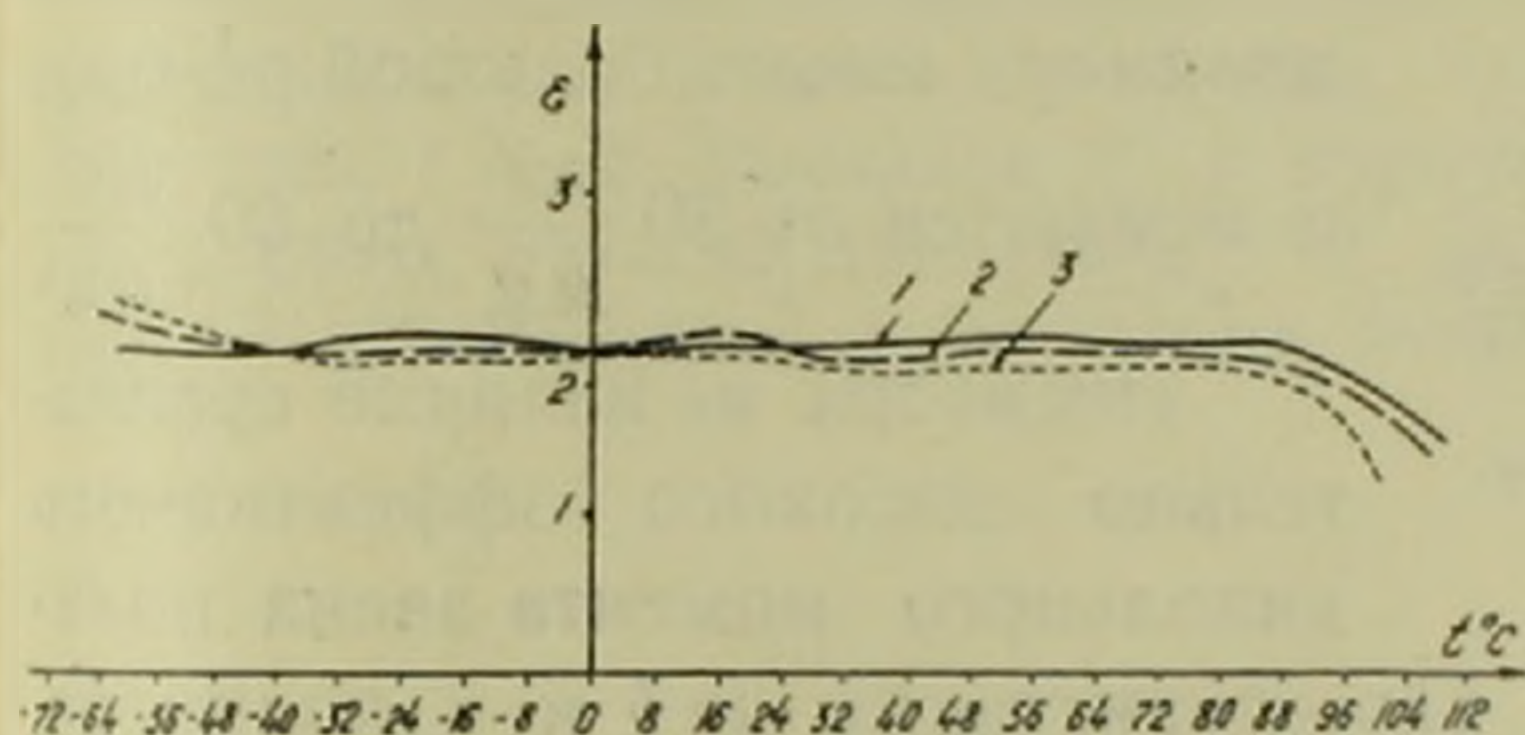
необходимые для расчета. Результаты этих определений приведены в табл. 3.

На основании данных таблиц было определено эффективное значение дипольного момента. Оно равно $\mu_{\text{эф}} = 2,36$ дебай.

На фиг. 1, 2 видно, что в довольно широком температурном интервале (-64°C до $+120^\circ\text{C}$) наблюдается сравнительно высокая стабильность диэлектрических характеристик. Наблюдение небольших

Таблица 3

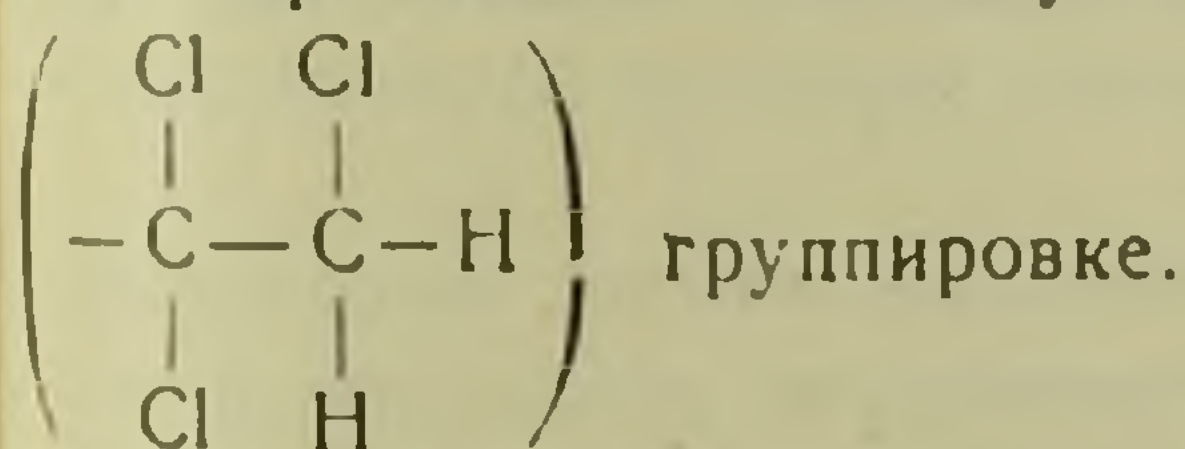
ϵ_0	v_0	$\left(\frac{d\epsilon}{dx_2}\right)_{x_2=0}$	$\left(\frac{dv}{dx_2}\right)_{x_2=0}$
2,272	1,1428	9,1	-5,1



Фиг. 2. Зависимость диэлектрической проницаемости ХПТЭ от температуры. Частоты — 100 кГц (1), 500 кГц (2) и 1000 кГц (3).

максимумов на кривых $\text{tg } \delta$, смешанных в область более высоких температур, с ростом частоты свидетельствуют о релаксационном характере диэлектрических потерь. Можно предполагать, что в интервале температур от $+4$ до $+20^\circ\text{C}$, т. е. намного ниже температуры стеклования полимера ($90 \div 100^\circ$),

явно выраженные максимумы $\text{tg } \delta$ относятся к релаксации боковой

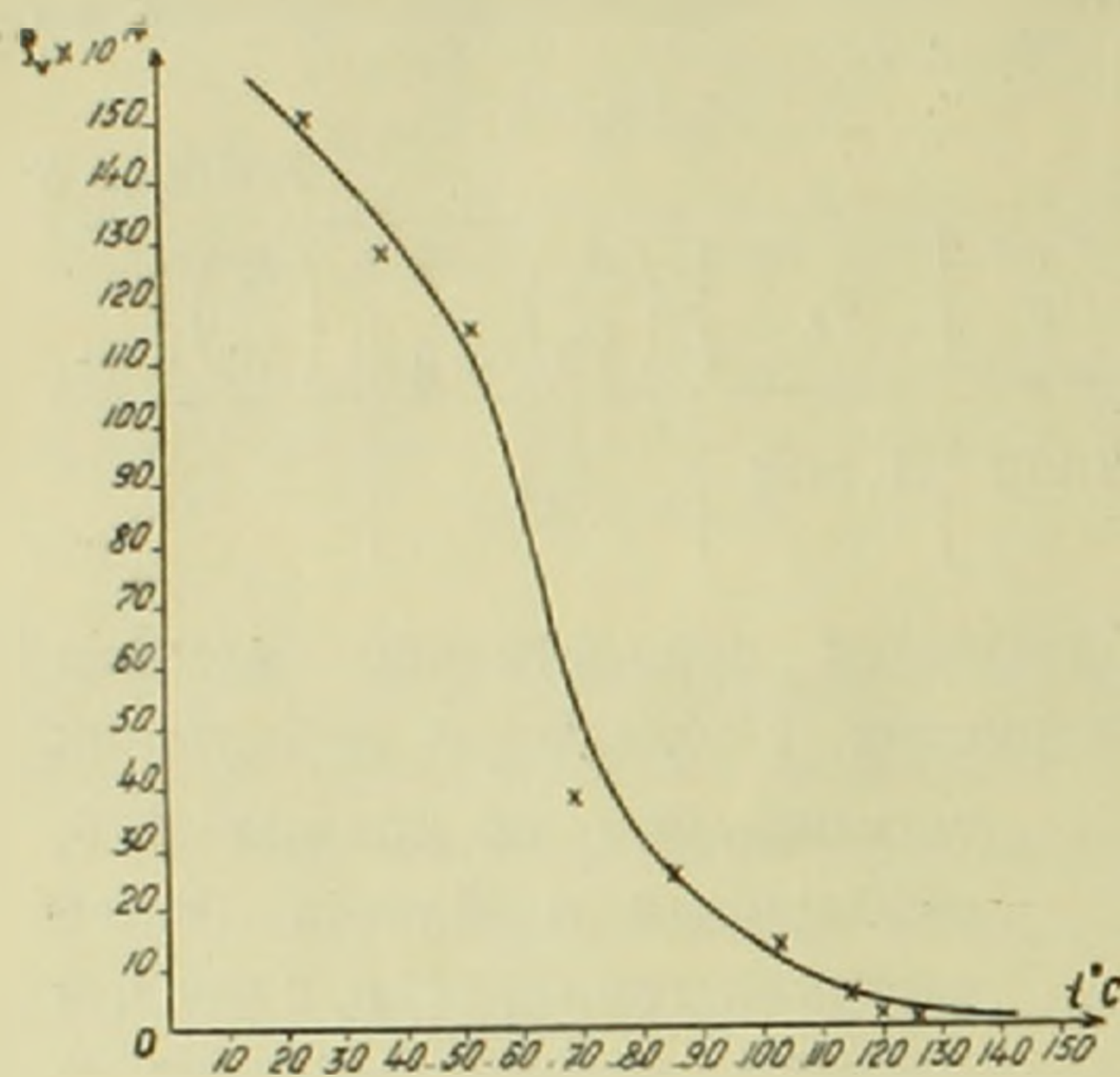


Довольно широкий интервал максимума $\text{tg } \delta$ по температуре ($-45^\circ\text{C} + 30^\circ\text{C}$), можно объяснить релаксациями полярных подвесок атомов хлора в различных местах элементарного звена макромолекулы. Особенно высокая стабильность характеристик диэлектрической проницаемости и ненаблюдение дипольно-эластических высоких максимумов потерь вблизи температуры стеклования полимера, позволяют предполагать о высокой жесткости макромолекул полимера обусловленной сопряженными связями. В области высоких температур наблюдается рост дипольных потерь, удовлетворяющий соотношению (6)

$$\text{tg } \delta = \frac{4\pi \gamma_{\text{свн}}}{\epsilon' \omega}, \quad \text{где } \gamma_{\text{свн}} \text{ — электропроводность, } \epsilon' \text{ — диэлектрическая}$$

проницаемость, ω —круговая частота электрического поля. Чем выше частота электрического поля, тем выше температура, при которой наблюдается резкое возрастание $\lg \delta$. Это соображение позволяет считать, что рассмотренные диэлектрические потери являются потерями проводимости, что при высоких температурах образцы полимера подвергаются термической деструкции. Этот эффект подтверждается резким падением кривых ϵ' при высоких температурах,

Характеристика объемного электрического сопротивления от температуры (фиг. 3) показывает, что электропроводность в данном полимере зависит от наличия низкомолекулярных примесей, кото-



Фиг. 3. Зависимость ρ_v ХПТЭ от температуры.

рые сильно увеличивают электропроводность полимера вблизи температуры размягчения ($T_{ст}$) (6, 7). Наличие примесей подтверждается также при испытании прессованного полимера на электрическую прочность. Данные $E_{пр}$ для различных образцов полимера имеют большой разброс и меняются от $30 \frac{\text{кВ}}{\text{мм}}$ до $50 \frac{\text{кВ}}{\text{мм}}$.

Несмотря на наличие сравнительно высокого эффективного дипольного момента звена поли-

мера, это мало сказывается на характеристиках $\lg \delta$ и ϵ' полимера. Это подтверждает предположение о жесткости макромолекул полимера, а также свидетельствует о их сильном взаимодействии.

Выводы. 1. Данное исследование выяснило высокостабильность диэлектрических характеристик от температуры при высоких частотах электрического поля, несмотря на полярный характер элементарного звена макромолекулы полимера.

2. Полимер имеет низкие диэлектрические потери, высокое сопротивление, относительно высокую электрическую прочность, а также пониженную диэлектрическую проницаемость.

3. Полимер хорошо прессуется и имеет высокие механические свойства.

4. При синтезе ХПТЭ более высокомолекулярного, монодисперсного и очищенного от различных низкомолекулярных примесей можно получить полимер, пригодный как диэлектрический материал для электротехнических целей и в низкочастотном конденсаторостроении.

**Քլորացված պոլիսեռաֆլուորհեֆուաթիենի
մի բանի դիէլեկտրիկական հասկումը և նրա մեծությունը**

Ուսումնասիրվել է պոլիտրիենների շարքից քլորացված պոլիսեռաֆլուորհեֆուաթիենի դիէլեկտրիկական կորուստների անկյան տանգենսը. դիէլեկտրիկական թափանցելիությունը ջերմաստիճանային և հաճախականության լայն միջակայքում, տեսակարար ծավալային դիմադրությունը ջերմաստիճանից կախված, էլեկտրական ամրությունը, ինչպես նաև պոլիմերի էլեմենտար օղակի էֆեկտիվ դիպոլային մոնոմերի մեծությունը, նպատակ ունենալով պարզել պոլիմերի կիրառելիությունը որպես էլեկտրամեկուսիչ նյութ:

Այս ուսումնասիրությամբ պարզվեց, որ պոլիմերը ունի բավականին կայուն դիէլեկտրիկական հատկություն տրված ջերմաստիճանային և հաճախականության միջակայքում, պարզվեց նաև պոլիմերի մակրոմոլեկուլայի մեծ կոշտությունը:

Այսպիսով, խառնուրդներից զերծ, մոնադիսպերսային պոլիմեր ստանալու դեպքում և նկատի ունենալով նրա արդեն հայտնի մեխանիկական հատկությունները, այն կարելի է օգտագործել իբրև էլեկտրամեկուսիչ նյութ ցածր հաճախականության տիրույթում:

ЛИТЕРАТУРА — ԴՐԱՎԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

- ¹ А. Н. Акопян и др., ДАН АрмССР (в печати). ² Н. М. Кочарян и др., ДАН АрмССР, т. XXXVII, № 1 (1963). ³ К. Д. Неницеску, Органическая химия. ИИЛ, 1962. ⁴ Г. П. Михайлов, Л. Л. Бурштейн, ЖТФ, 27, 688 (1957). ⁵ Ф. Е. Гаррис, J. Chem. Phys. 23, 1663 (1955). ⁶ Г. И. Сканава, Физика диэлектриков. ГИТЛ, 1949. ⁷ Г. П. Михайлов, Б. И. Сажин, Успехи химии, т. 19, 864 (1960).