



Возрастание  $\text{tg } \delta$  п.в.а. при переходе к низким частотам (рис. 2) связано с дипольно-эластическими потерями, что подтверждается сопоставлением с температурной зависимостью  $\epsilon$  и  $\text{tg } \delta$  п.в.а. (рис. 1). Аналогичные

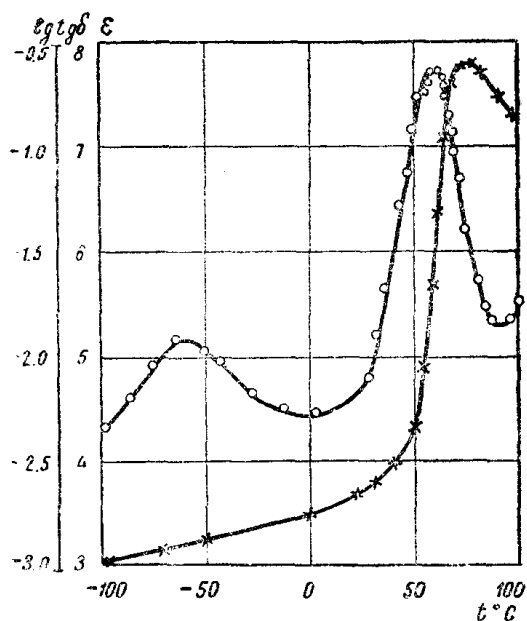


Рис. 1.  $f = 1,6$  кГц,  $\times - \epsilon$ ;  $o - \text{tg } \delta$ .

зависимости были получены для всех обследованных эфиров целлюлозы и ацеталей поливинилового спирта<sup>1)</sup>. Следует отметить, что в случае дипольно-эластических потерь  $\text{tg } \delta$  в максимуме достигает значения  $\sim 10^{-1}$ ,

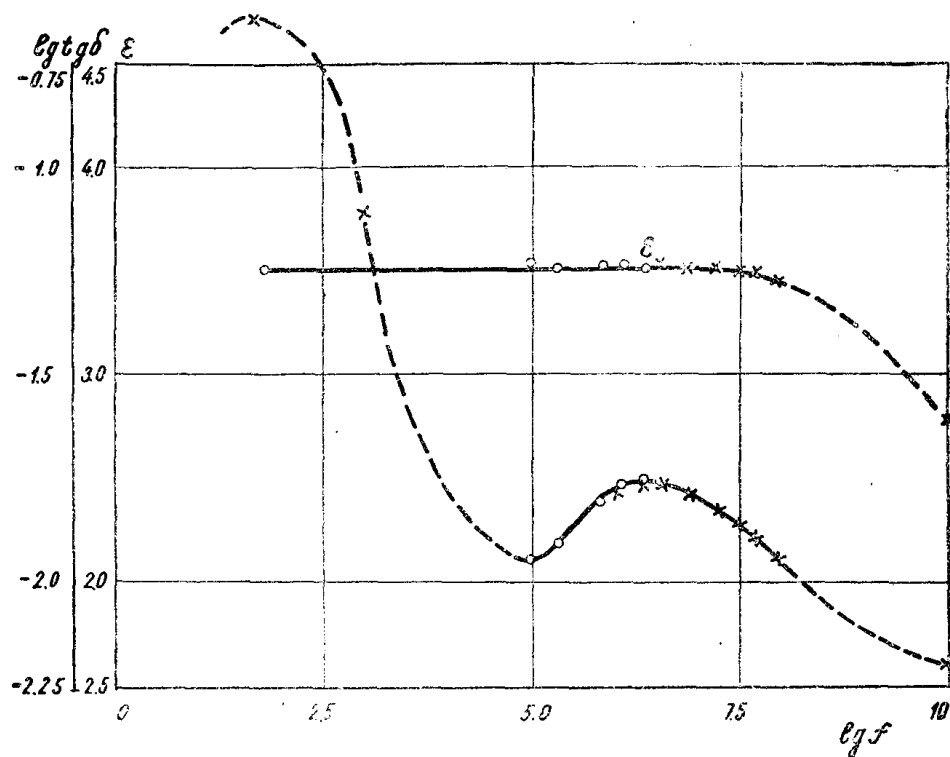


Рис. 2.  $t = 20^\circ\text{C}$ .

<sup>1)</sup> У п.в.а. высокочастотные потери обнаружить не удалось.

в случае же дипольно-радикальных потерь  $\operatorname{tg} \delta$ —в области максимума более чем на порядок меньше.

Диэлектрическая проницаемость в случае дипольно-эластических потерь в области максимума резко изменяется с температурой и частотой переменного электрического поля, изменение диэлектрической проницаемости достигает  $\Delta \epsilon \sim 4$ , в случае же дипольно-радикальных потерь  $\Delta \epsilon \sim 1$ .

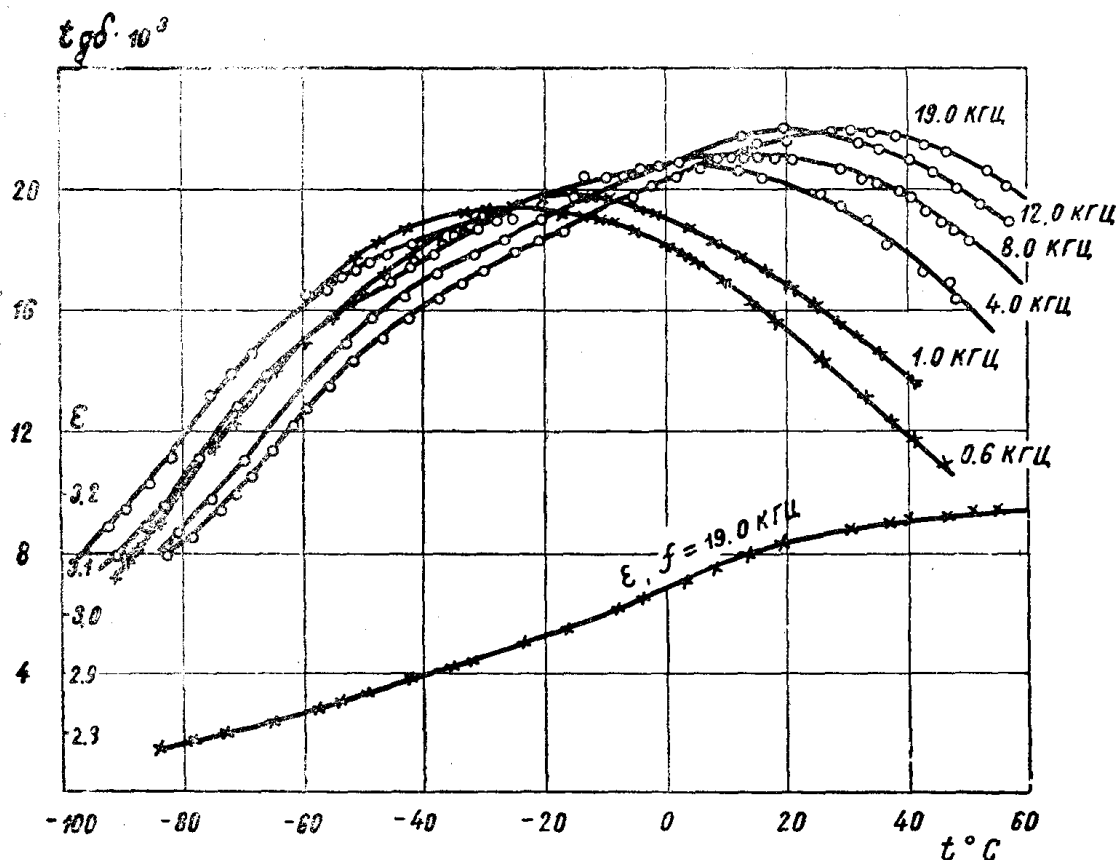


Рис. 3.

Диэлектрические потери, наблюдаемые в аморфных полярных полимерах, обусловлены релаксационными процессами, о чем можно судить, например, по характеру частотно-температурных зависимостей  $\epsilon$  и  $\operatorname{tg} \delta$ , подобных приведенным на рис. 3 для триацетат целлюлозы.

На рис. 4 приводятся аналогичные зависимости, полученные нами для п.в.а. Дипольно-радикальные релаксационные потери были обнаружены у всех исследуемых в настоящей работе аморфных полимеров, за исключением п.в.а. Низкочастотные или высокотемпературные, так называемые, дипольно-эластические потери обусловлены также релаксационными процессами. В качестве примера на рис. 5 приводится зависимость  $\operatorname{tg} \delta$  п.в.а. от температуры, снятая нами на ряде частот, указанных на рис. 5.

Диэлектрические потери этого типа обнаружены у всех исследуемых в настоящей работе аморфных полимеров.

Время релаксации дипольно-эластических потерь резко зависит от действия различных факторов, например, температуры, ориентации (растяжения), введения в состав полимера различных компонентов и т. д. [1, 7, 8].

Нами было исследовано влияние состава на время релаксации ( $\tau$ ) в сополимерах синтетического бутадиенового каучука (СКБ) со стиролом. Оказалось, что по мере увеличения процентной концентрации стирола в

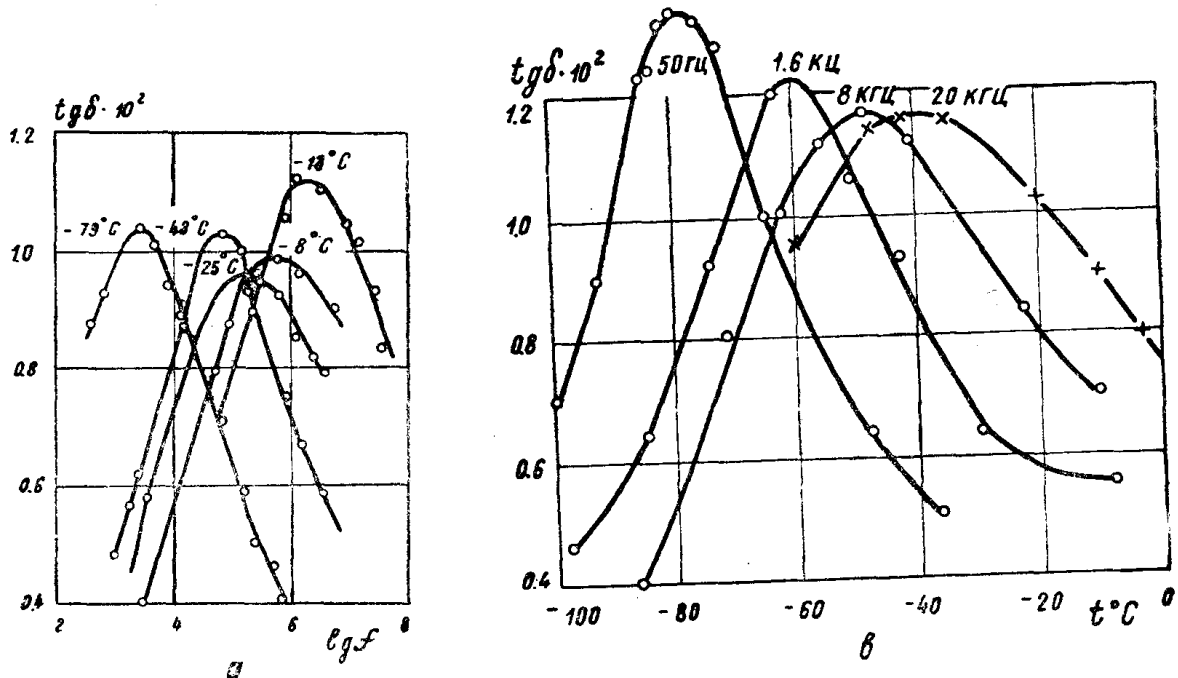


Рис. 4.

сополимере время релаксации изменяется симбатно с изменением положения температуры стеклования  $T_g$  сополимера. На рис. 6 и табл. 1 приводятся результаты этих исследований [9].

Таблица 1

Вещество	$\varepsilon$	$\tau \cdot 10^{-9}$ сек	$\text{tg } \beta \cdot 10^3$ в макс.	$t^\circ\text{C}$ для $\text{tg } \delta$ макс.	$T_g^\circ\text{C}$	% сти- рола
	при $t = 20^\circ\text{C}$		$f = 1$ кц			
СКБ	2,73	8,96	10,5	-24	-50	0
БУНА СВ 10	2,77	2,83	10,0	-44	-70	10
БУНА С	2,78	7,96	11,8	-26	-52	13
БУНА СС			10,5	2	-25	50
ПОЛИСТИРОЛ	2,56		6,0	128	80	100

Время релаксации дипольно-эластических потерь резко меняется с изменением химического строения полимера. На рис. 7 приводятся результаты наших исследований, выполненных на полимерах гомологического ряда ацеталий поливинилового спирта. Следует отметить, что  $\tau$  изменяется примерно так же, как изменяется и  $T_g$  по мере усложнения бокового радикала (внутренняя пластификация). Увеличивающиеся размеры неполярной части полярного радикала способствуют уменьшению сил молекулярного взаимодействия. Это соответствует большей свободе вращения полярных групп, понижению  $T_g$  и смещению максимума  $\text{tg } \delta$  в область более низких температур.

Введение пластификаторов полярных и неполярных действует противоположным образом образованию „сшивок“, смещая максимум  $\text{tg } \delta$  в разные стороны. Эти факторы оказывают такое же влияние на  $T_g$  и  $\tau$ . На рис. 8 приводятся некоторые результаты наших исследований [5].

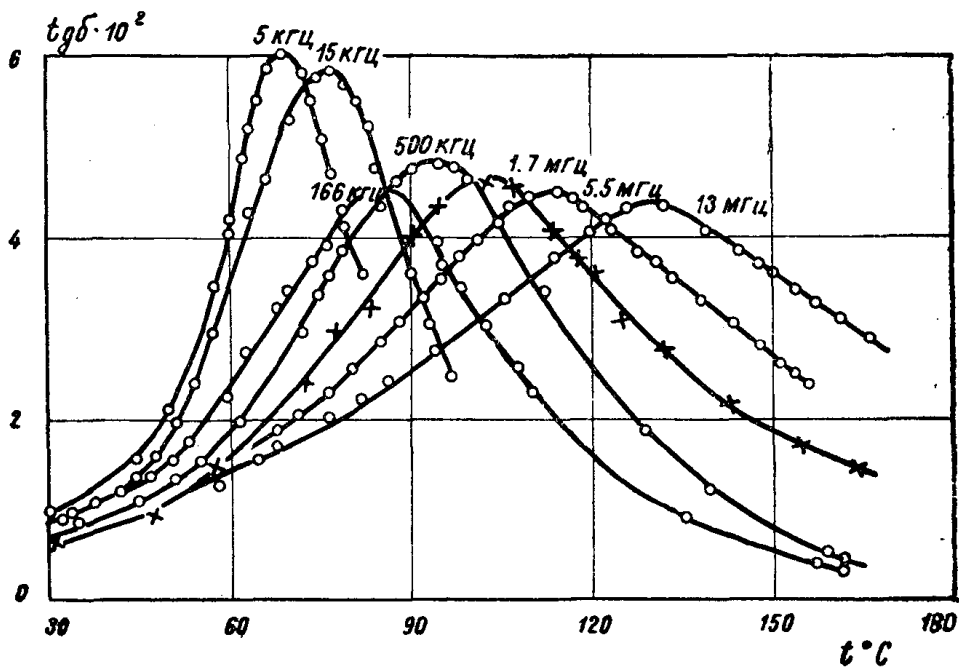


Рис. 5.

На основании приведенных данных можно сделать вывод, что в релаксационном процессе, приводящем к возникновению дипольно-эластиче-

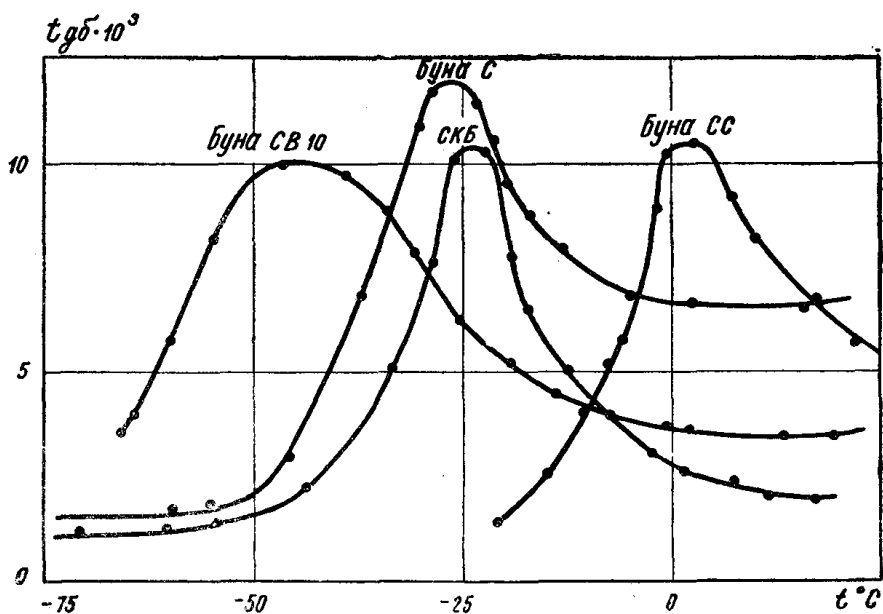


Рис. 6.  $f = 1$  кгц.

ских потерь, участвуют значительные участки полимерной цепи, что потерями этого типа в определенной степени можно „управлять“.

Высокочастотные диэлектрические потери являются мало изученными, и еще не существует установившихся взглядов на конкретный молекулярный механизм процесса, обуславливающего их. В работах Г. П. Михай-

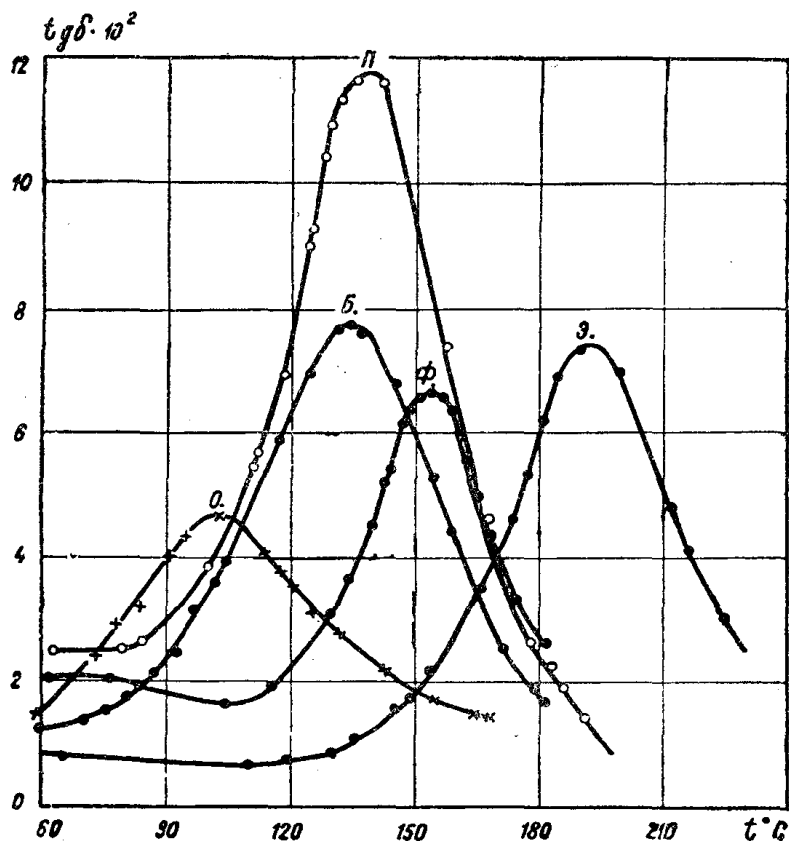


Рис. 7.  $f = 1,1$  мГц.

лова было замечено, что при ориентации (растяжении) полимеров время релаксации этого процесса не изменяется. Более детальное исследование потерь этого типа показало, что время релаксации не зависит от внутренней и внешней пластификации, „сшивки“ полимерных цепей и т. д.

На рис. 9 приводятся данные по исследованию зависимости  $\text{tg } \delta$  от химического строения полимера—от размеров полярной группы (внутрен-

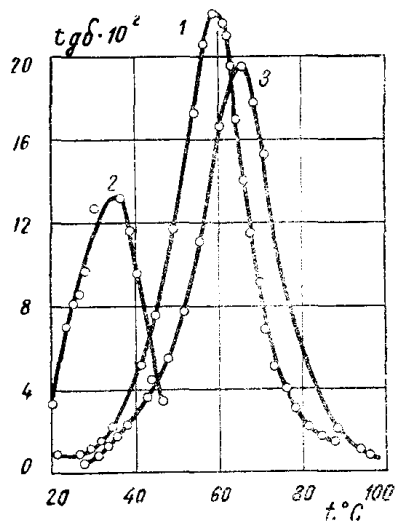


Рис. 8. 1 — п. в. а.; 2 — п. в. а. пластифицированный 40% нафталина; 3 — „сшитый“ п. в. а.

няя пластификация). Из приведенных рисунков видно, что увеличивающиеся размеры радикалов, несущих полярные группы, не влияют на положение максимума  $\text{tg } \delta$  по шкале температур и время релаксации  $\tau$ . Вместе с тем (рис. 9а, 15 и 16) члены с четным и нечетным числом групп  $\text{CN}_2$  образуют как бы два самостоятельных семейства. Внешняя пластификация полярным и неполярным пластификатором также не влияет на положение максимума  $\text{tg } \delta$  по шкале температур и частот, а также на время

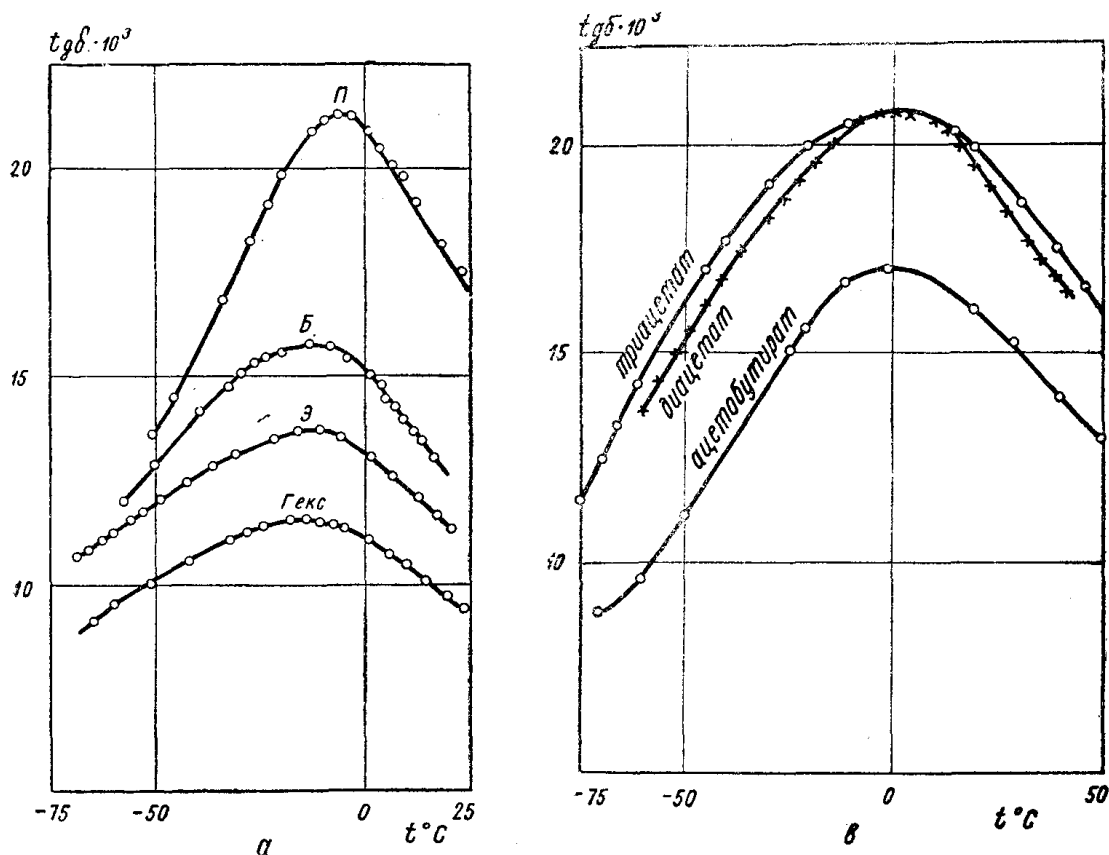


Рис. 9. а)  $f = 20$  кГц; б)  $f = 5$  кГц.

релаксации  $\tau$ , что можно усмотреть из данных, приведенных на рис. 10 [6]. Из кривых, приведенных на рис. 10, видно, что с ростом концентрации пластификатора потери в области максимума затухают (дипольно-эластическими) потерями, однако при понижении температуры они снова появляются.

На рис. 11 приводятся результаты по исследованию влияния „сшивки“ на дипольно-радикальные потери [6]. Из рис. 11 видно, что „сшивки“ практически не влияет на положение частотного максимума  $\text{tg } \delta$ , в то время как максимум  $\text{tg } \delta$  дипольно-эластических потерь (рис. 8) значительно сместился в область более высоких температур или низких частот. На основании приведенных результатов можно сделать вывод, что в релаксационном процессе, связанном с дипольно-радикальными потерями, участвуют полярные группы одного мономерного звена. Поскольку релаксирующий элемент мал, то потерями этого типа мы не можем пока что „управлять“. Лишь уменьшая концентрацию полярных групп в единице объема, можно уменьшить  $\text{tg } \delta$ , однако  $\tau$  при этом остается прежним. Поскольку диэлектрические потери того и другого типа обусловлены релаксационными процессами, то на основе существующих представлений и методов обработки

экспериментальных результатов представляет интерес рассмотрения зависимостей  $\lg f$  от  $\frac{1}{T}$ , где  $f$  и  $T$  — частота и температура, при которых наблюдается максимум  $\operatorname{tg} \delta$ . Так как для максимума  $\operatorname{tg} \delta$  выполняется при-

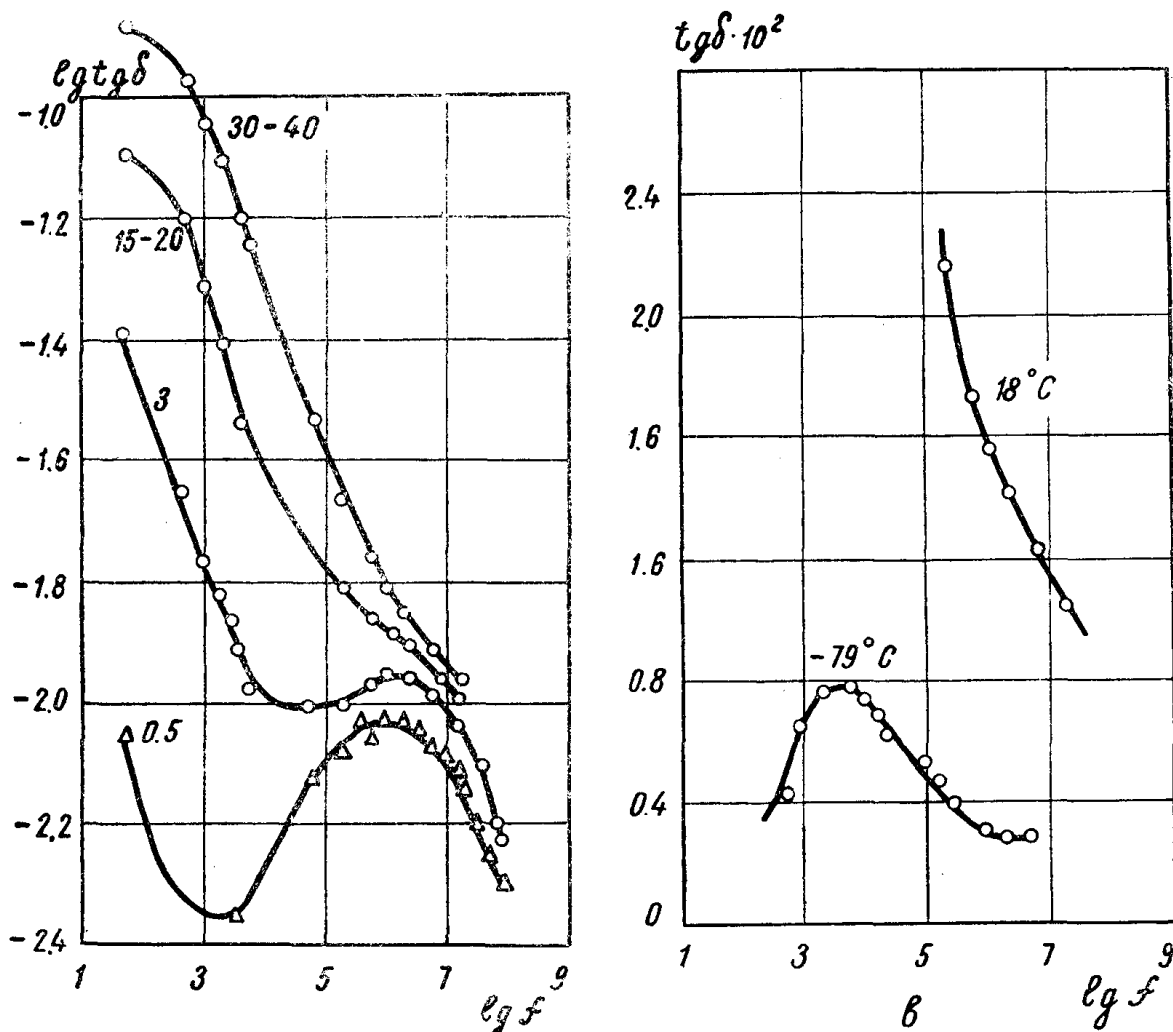


Рис. 10.

а) Зависимость  $\operatorname{tg} \delta$  п. в. а., пластифицированного нафталином, от частоты при  $t = 20^\circ\text{C}$ . Цифры на кривых отвечают процентной концентрации нафталина.

б) Зависимость  $\operatorname{tg} \delta$  п. в. а., пластифицированного 30–40% нафталина от частоты при разных температурах.

мерное равенство  $f \cdot \tau \cong 1$ , где  $\tau$  наивероятнейшее время релаксации [10], то экспериментальные данные могут быть также представлены и в виде зависимости  $\lg \tau$  от  $\frac{1}{T}$ .

Исследование релаксационных процессов в полимерах до настоящего времени проводилось в весьма узком диапазоне частот и интервале температур. Это обстоятельство лишало возможности сопоставить и проанализировать зависимости  $\lg \tau$  от  $\frac{1}{T}$  для обоих видов релаксации.

На рис. 12, 13 и 14 приводятся зависимости  $\lg \tau$  от  $\frac{1}{T}$ , полученные



нами для п.в.а., гомологического ряда ацеталей поливинилового спирта и эфиров целлюлозы. Из приведенных рисунков видно, что зависимости  $\lg \tau$  от  $\frac{1}{T}$  высокочастотных диэлектрических потерь для всех обследо-

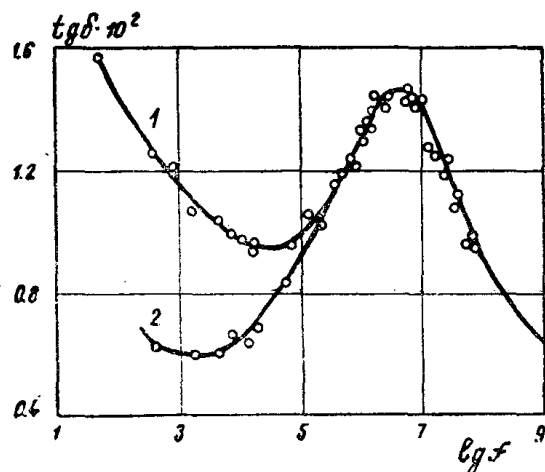


Рис. 11. Зависимость  $\text{tg } \delta$  „сшитого“ п. в. а. от частоты при  $t = 20^\circ\text{C}$ .

1 — п. в. а.; 2 — п. в. а. „сшитый“.

ванных в настоящей работе аморфных полимеров представляют хорошо выполняющуюся линейную зависимость, которая может быть описана функцией вида [6].

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{\Delta U}{kT}}, \quad (1)$$

где  $\tau$  — время релаксации, присущее относительно большинству полярных групп, движением которых и обуславливаются диэлектрические по-

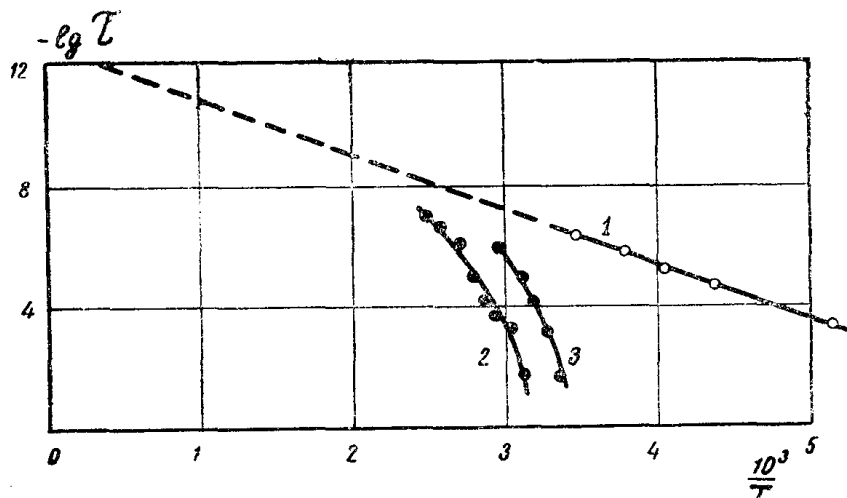


Рис. 12. 1. Для дипольно-радикальных потерь п. в. а. 2. Для дипольно-эластических потерь п. в. а. 3. Для дипольно-эластических потерь п. в. а., пластифицированного 40% нафталином.

тери (время „оседлой жизни“ полярной группы в положении равновесия);  $\tau_0$  — время (период) одного собственного колебания этой группы;  $\Delta U$  — потенциальный барьер, разделяющий положения равновесия. Прямолинейная

зависимость  $\lg \tau$  от  $\frac{1}{T}$  подтверждает экспоненциальный характер зависимости  $\tau$  от  $T$ , доказывает, что энергия активации  $\Delta U$  не зависит от температуры и может быть вычислена, как тангенс угла наклона  $\Delta \lg \tau / \Delta \frac{1}{kT}$ .

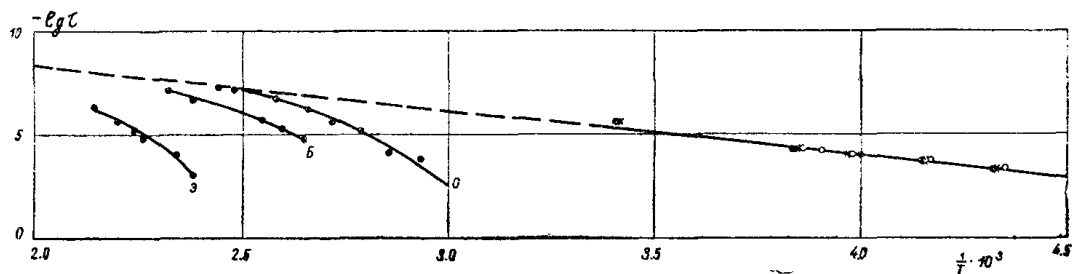


Рис. 13а. Зависимость  $\lg \tau$  от  $\frac{1}{T}$  для ацеталей поливинилового спирта с четным числом  $\text{CH}_2$  групп в радикале полимерной цепи  $\times$  и  $\circ$  — относятся к дипольно-радикальным потерям для п.в.э., п.в.б. и п.в.гексилала. Значки Э, Б, О относятся к дипольно-эластическим потерям. (п.в.э., п.в.б. и п.в.о.).

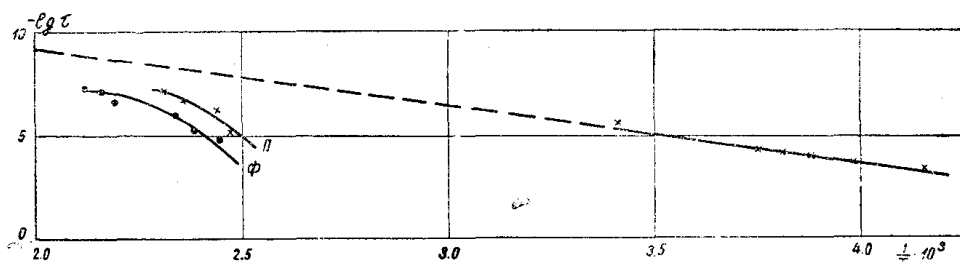


Рис. 13б.  $\times$  — получены из исследований диэлектрических потерь п.в.п.,  $\bullet$  — п.в.ф. — материалов с нечетным числом групп  $\text{CH}_2$  в радикале полимерной цепи.

Для высокочастотных диэлектрических потерь  $\Delta U \cong 8 - 11$  ккал/моль ( $\Delta U$  п.в.а. = 8,6 ккал/моль,  $\Delta U$  п.в.э.; п.в.б. и п.в.г. = 10 ккал/моль,  $\Delta U$  п.в.п. = 11 ккал/моль,  $\Delta U$  полиэфигов целлюлозы = 10,4 ккал/моль).

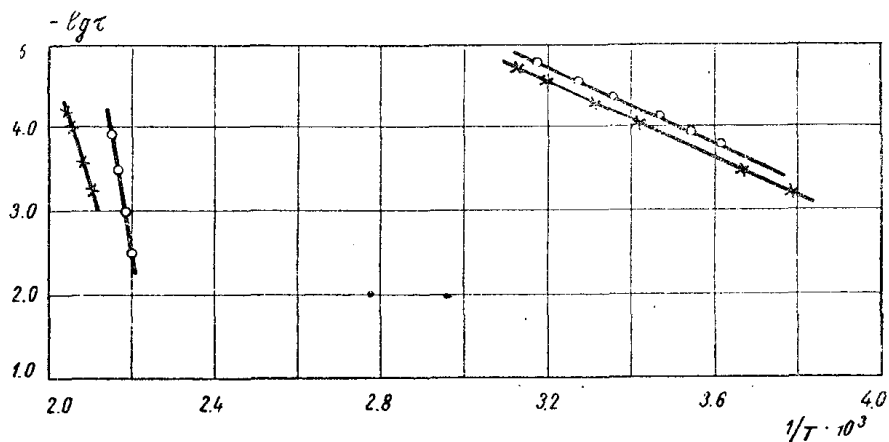


Рис. 14.  $\times$  — получены из исследований дипольно-эластических и дипольно-радикальных потерь триацетат целлюлозы,  $\circ$  — ацетобутират целлюлозы.

Если принять, что в выражении (1)  $\tau_0$  не зависит от температуры, и проэкстраполировать это выражение к  $T = \infty$ , то  $\tau_0$  найдется из графика зависимости  $\lg \tau$  от  $\frac{1}{T}$  при  $\frac{1}{T} = 0$ . Интересно отметить, что определяемое из рассматриваемых релаксационных потерь  $\tau_0$  оказывается порядка  $10^{-13}$  сек. для п.в.а. и всех членов гомологического ряда ацеталей поливинилового спирта и  $\tau_0 = 10^{-12}$  сек для полиэфиров целлюлозы.

Зависимости  $\lg \tau$  от  $\frac{1}{T}$  низкочастотных диэлектрических потерь для всех исследованных аморфных полимеров, как видно из рис. 12 и 13, криволинейны. С возрастанием температуры радиус кривизны увеличивается так, что в пределе они стремятся к прямым дипольно-радикальных потерь. При температуре значительно выше температуры размягчения полимера  $T_g$  значения  $\lg \tau$ , полученные экспериментальным путем, удовлетворительно ложатся на прямую дипольно-радикальных потерь. Криволинейная зависимость  $\lg \tau$  от  $\frac{1}{T}$  дипольно-эластических потерь может быть связана с тем, что энергия активации  $\Delta U$ , в отличие от дипольно-радикальных потерь, является некоторой функцией температуры и не может быть рассчитана по углу наклона  $\Delta \lg \tau / \Delta \frac{1}{kT}$ . Экстраполируя зависимость  $\lg \tau$  от  $\frac{1}{T}$  к  $\frac{1}{T} = 0$  можно определить собственную частоту колебаний релаксирующего элемента. Для низкочастотных диэлектрических потерь она равна  $10^{12} - 10^{13}$  1/сек. Результаты, полученные для собственной частоты колебаний релаксирующего элемента удовлетворительно совпадают со значением предэкспоненциального множителя в зависимости  $\tau$  от  $T$ , рассчитанным по теории Френкеля или Эйринга. Экстраполируя зависимость  $\lg \tau$  от  $\frac{1}{T}$  к  $\lg \tau = 0$ , можно определить  $T_g$ . Значения  $T_g$ , полученные таким путем, удовлетворительно совпадают с результатами других измерений, опубликованными в литературе. Криволинейная зависимость  $\lg \tau$  от  $\frac{1}{T}$  дипольно-эластических потерь, как нам кажется, может быть объяснена тем, что с ростом температуры величина релаксирующего элемента полимерной цепи уменьшается и стремится в пределе к величине мономерного звена. Поэтому криволинейная зависимость  $\lg \tau$  от  $\frac{1}{T}$  дипольно-эластических потерь с ростом температуры стремится к прямой дипольно-радикальных потерь.

На рис. 15 и 16 приводятся результаты нашей последующей обработки экспериментальных данных. Рис. 15 показывает зависимость  $\lg \delta$  в области максимума дипольно-эластических и дипольно-радикальных потерь от числа углеродных атомов в радикале. Из приведенного рисунка видно, что для первых членов гомологического ряда ацеталей поливинилового спирта наблюдаются характерные зубцы. Аналогичные зависимости были получены также и на других частотах, используемых в настоящей работе. На рис. 16 приводится зависимость температуры, при которой наблюдается максимум  $\lg \delta$  на частоте  $f = 1,7$  мГц от числа углеродных атомов в радикале поливинилацеталей. Как видно из рис. 16, образуется как бы две пересекающихся кривых. Применяя теорию С. Н. Журкова о локальных узлах и отвердевании полимеров [11], этот результат можно истолковать следующим образом: если в п.в.ф. образование локального узла связано с взаимодействием по плоскости шестичленного кольца, состоящего из 4 атомов углерода и 2 атомов кислорода, то при переходе к п.в.э. сильно ска-

зывается влияние группы  $\text{CH}_2$ , которая, как известно, всегда приводит к резкому повышению  $T_g$ . Например, переход от нормальных соединений к изо соединениям, от полистирола к полиметилстиролу и т. п. Переход от п.в.э. к п.в.л. приводит к тому, что появляется нескомпенсированная полярная группа  $\text{CH}_2$  [4], которая может быть ответственна за столь большое значение  $\text{tg } \delta$  в области максимума по сравнению с остальными членами гомологического ряда ацеталей поливинилового спирта, а также объясняет положение максимума  $\text{tg } \delta$  по шкале температур, близкое к тем-

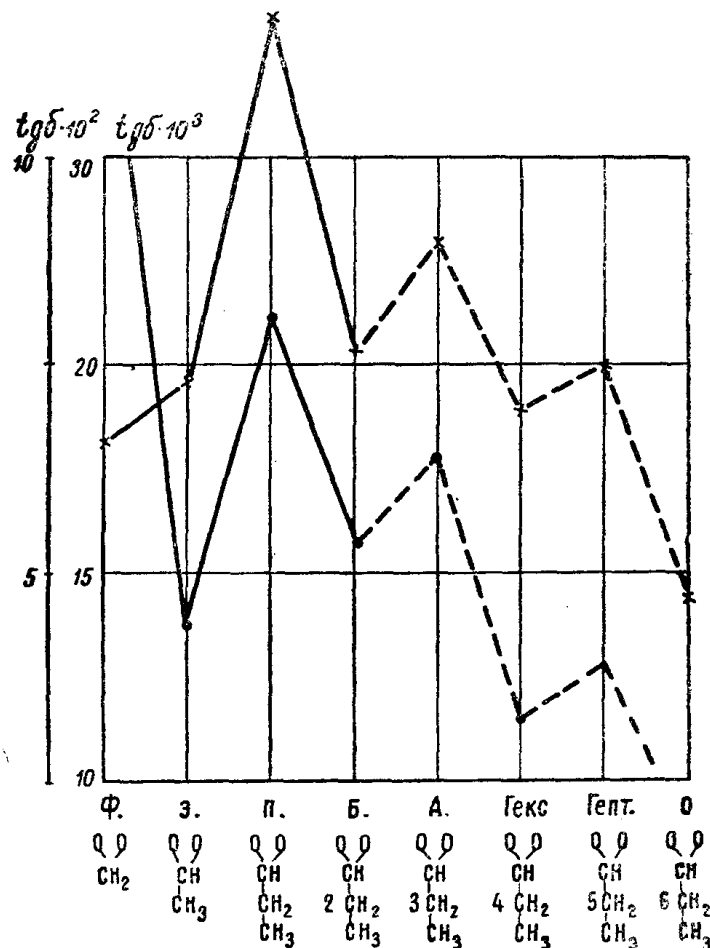


Рис. 15.  $\times$  — дипольно-эластические потери,  $f = 1,7$  мГц,  
 $\bullet$  — дипольно-радикальные потери,  $f = 20$  кГц.

пературе  $\text{tg } \delta_M$  п.в.б. В дальнейшем при переходе от п.в.п. к п.в.б., п.в.г., к п.в.о. эти эффекты сглаживаются, внутренняя пластификация вызывает лишь уменьшение концентрации диполей в единице объема и связанное с этим понижение времени релаксации, а следовательно, и теплостойкости. Высказываемое здесь предположение нуждается в дополнительной проверке. В частности, следует учесть, что во всех рассматриваемых полимерах имеются гидроксильные группы, причем мы не имели сведений об их количестве или концентрации в единице объема. Однако следует иметь в виду, что с помощью гидроксильных групп нельзя объяснить те явления, которые были обнаружены при исследовании п.в.а., поливинилацеталей и полиэфиров целлюлозы. Кроме того, данные инфракрасной спектроскопии показывают, что, например, при этерификации целлюлозы большая часть гидроксильных групп оказывается не включенной в водородную связь и что взаимодействие в основном сводится к взаимодействию ацетильных групп [12].

Исследование диэлектрических потерь полярных полимеров в широком интервале температур и диапазоне частот, а также сопоставление полученных результатов позволяет выяснить некоторые закономерности, присущие молекулярным релаксационным процессам в полимерах, приблизиться к пониманию конкретного молекулярного механизма, ответственного за диэлектрические свойства полимера, установить связь между диэлектрическими свойствами вещества и его химическим строением.

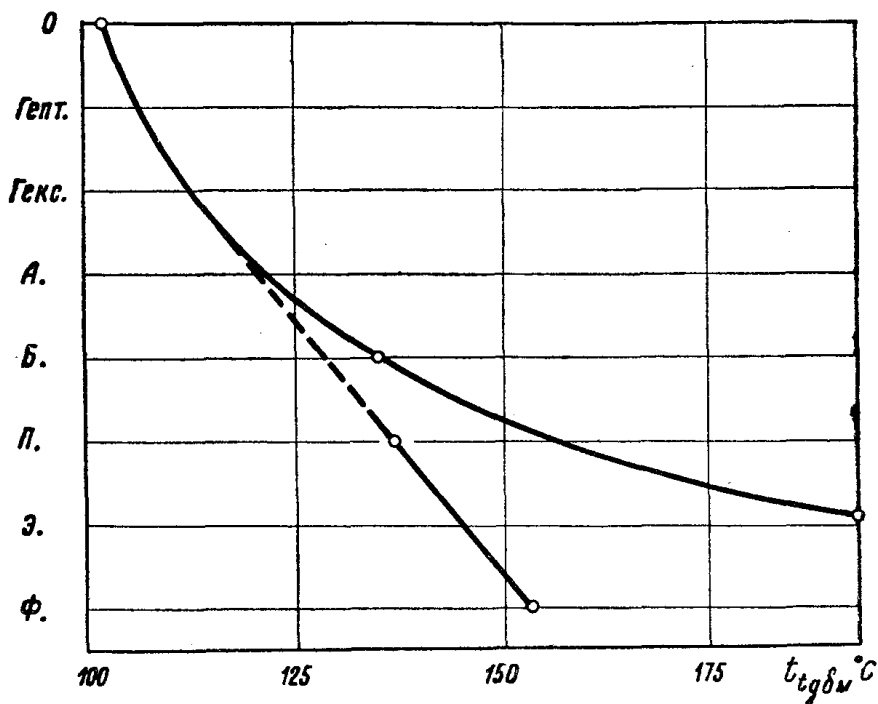


Рис. 16. Зависимость температуры, при которой наблюдается максимум  $\text{tg } \delta$  от числа углеродных атомов в боковом радикале полимерной цепи  $f = 1,7$  мГц.

В настоящее время продолжают работы по исследованию диэлектрической поляризации и потерь аморфных полимеров, в частности «сшитых» полимеров, а также по систематизации и обработке полученных результатов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. П. П. Кобеко. Аморфные вещества, М.-Л., Изд. АН СССР, 1952.
2. П. П. Кобеко, Г. П. Михайлов и З. И. Новикова. ЖТФ, 29, 3, 1949.
3. А. П. Вотинков, П. П. Кобеко и Г. П. Михайлов. ЖТФ, 14, 18, 1944.
4. Г. П. Михайлов. Диссертация, Ленинград, 1950.
5. П. Ф. Веселовский и А. И. Слуцкер. ЖТФ, 25, в. 7, 1955.
6. П. Ф. Веселовский и А. И. Слуцкер. ЖТФ, 25, в. 5, 1955.
7. Г. П. Михайлов. ЖТФ. XXI. 1935, 1951.
8. Г. П. Михайлов и Б. М. Файнштейн, ЖТФ, XXII, 759, 1952.
9. П. Ф. Веселовский. Труды ЛПИ им. Калинина, № 181, 1955.
10. П. Дебай. Полярные молекулы, ГТТИ, 1931.
11. С. Н. Журков. Труды I и II конференций по высокомолекулярным соединениям, изд. АН СССР, 1945.
12. Никитин. ЖФХ, вып. 23, 1949.

## Вопросы и ответы

Р. Л. Мюллер. — В рассматриваемом случае необходимо измерение  $\varepsilon$  наряду с измерениями  $\text{tg } \delta$ . Раз дело касается колебаний радикалов, то нужно измерять теплоемкости, пересчитав их на молекулярные теплоемкости. Журков и др. измеряли теплоемкость в той области, где выключаются крутильно-колебательные движения и при этом получили скачок теплоемкости.

П. Ф. Веселовский. — Я согласен, что наши измерения недостаточны. Необходимы измерения не только теплоемкости, но также необходимы данные рентгено-структурного анализа. Этими вопросами мы занимаемся и будем в дальнейшем заниматься. Нас интересует вопрос статистической теории теплового движения.

---