

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том VII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 2

1965

УДК 678.01:53+678.746

## ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОТЕРИ В ПОЛЯРНЫХ ПОЛИМЕРАХ НА ОСНОВЕ КАРБАЗОЛА

*Р. М. Кессених, А. В. Петров, В. А. Попов,  
В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина*

В настоящее время электрические методы изучения механизма релаксации в полимерах имеют широкое применение [1, 2]. Данная работа содержит результаты изучения диэлектрических свойств ( $\epsilon$  и  $\operatorname{tg} \delta$ ) полимеров на основе карбазола (поли-3-винил-9-алкилкарбазолы), разработанных проблемной лабораторией химико-технологического факультета Томского политехнического института [3]. Блочные полимеры 3-винил-9-алкилкарбазолов были получены термической полимеризацией 3-винил-9-алкилкарбазолов в отсутствие инициаторов, в запаянных ампулах. Исходные мономеры получали из карбазола Харьковского коксохимического завода через 9-алкил- и 3-ацетил-9-алкилкарбазолы [3].

Все они являются низкоплавкими бесцветными веществами, легко полимеризующимися в присутствии инициаторов радикальной полимеризации, а также термически. Таким образом, полимеры 3-винил-9-алкилкарбазола вполне доступны, поскольку исходный карбазол является крупнотонажным отходом коксохимического производства.

### Образцы и методика измерений

Изучали  $\epsilon$  и  $\operatorname{tg} \delta$  для группы полимеров (табл. 1) из гомологического ряда поли-3-винил-9-алкилкарбазолов в диапазоне частот от 20 до 15000 Гц и температурном интервале от +220 до -120°. Образцы для измерений получали прессованием с предварительным вакуумированием смол.

Таблица 1  
Перечень исследованных полимеров

Название полимера	Сокращенное на- звание полимера	Молекуляр- ный вес
Поли-3-винил-9-метилкарбазол	ПВМК	5000
Поли-3-винил-9-этилкарбазол	ПВЭК	5000
Поли-3-винил-9-пропилкарбазол	ПВПК	<5000
Поли-3-винил-9-изопропилкарба- зол	ПВИПК	<5000
Поли-3-винил-9-бутилкарбазол	ПВБК	<5000

Электроды из алюминиевой фольги припрессовывали одновременно с прессованием образцов. Образец помещали в электродный держатель с изоляцией из фторопластика-4.

Диэлектрические характеристики изучали при помощи дифференциального моста. Чувствительность установки равна  $\operatorname{tg} \delta_{\min} 5 \cdot 10^{-5}$ . Погрешность измерений тангенса угла диэлектрических потерь составляет 10%, а диэлектрической проницаемости 3% [4]. Для получения повышенных и низких температур использовали печь-криостат. Температуру измеряли термопарой с потенциометром ПП.

## Результаты эксперимента

На рис. 1 в качестве иллюстрации приведена зависимость  $\epsilon'$  и  $\operatorname{tg} \delta$  для ПВЭК от частоты при 20, 100 и 154°, из которой видно, что в частотном ходе не наблюдается прохождение  $\operatorname{tg} \delta$  через максимум. Однако из этого же рисунка ясно видна тенденция к увеличению абсолютного значения  $\operatorname{tg} \delta$  и его более резко выраженная зависимость от частоты с ростом температуры. Аналогичные зависимости наблюдаются для всех изученных нами

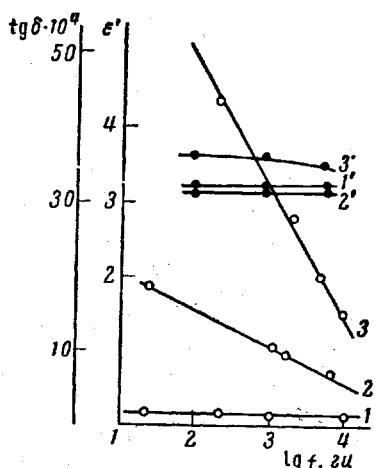


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость  $\epsilon'$  и  $\operatorname{tg} \delta$  от частоты для ПВЭК:

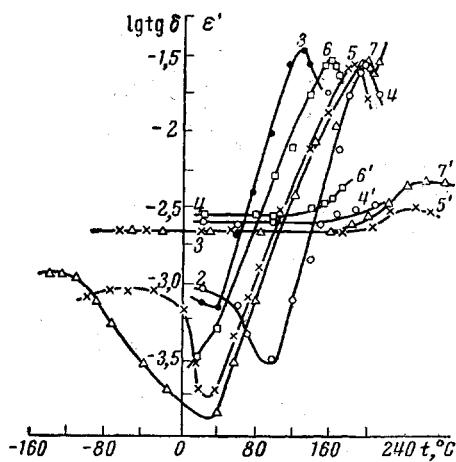


Рис. 2

1, 2, 3 — значения  $\operatorname{tg} \delta$  при температурах соответственно 20, 100, 154°; 1', 2', 3' — значения  $\epsilon'$  при температурах соответственно 20, 100, 275°

Рис. 2. Зависимость  $\epsilon'$  и  $\operatorname{tg} \delta$  от температуры полимеров на основе карбазола на частоте 20 гц:

8 — ПВБК, 4—4' — ПВМК, 5—5' — ПВЭК, 6—6' — ПВПК, 7—7' — ПВИПК

полимеров на основе карбазола. На рис. 2 представлены результаты измерения  $\epsilon'$  и  $\operatorname{tg} \delta$  полимеров в температурном интервале от +220 до -120° на частоте 20 гц. Убывание  $\operatorname{tg} \delta$  в логарифмическом масштабе при его малых значениях становится резко подчеркнутым. Из полученных данных видно наличие двух областей релаксации. В температурном интервале от 20 до 220° максимум  $\operatorname{tg} \delta$  изученных полимеров сдвигается в сторону пониженных температур с увеличением величины алкильного радикала. Одновременно наблюдается возрастание максимальной величины  $\operatorname{tg} \delta$ . В соответствии со сказанным диэлектрическая проницаемость увеличивается и начало ее роста смещается в сторону пониженных температур. Обращает на себя внимание тот факт, что диэлектрическая проницаемость практически остается постоянной, а  $\operatorname{tg} \delta$  сохраняет малые значения в температурном интервале от 20° до  $T_c$ .

Максимальное значение  $\operatorname{tg} \delta$  наблюдается в области  $T > T_c$ . В области низких температур проводили измерения  $\epsilon'$  и  $\operatorname{tg} \delta$  для полимеров ПВЭК и ПВИПК (рис. 2). Дипольно-радикальные потери наблюдаются в области температур -60° (для ПВЭК) и -120° (для ПВИПК). Величина  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  для дипольно-эластических потерь примерно на два порядка выше величины для дипольно-радикальных потерь \*; для диэлектрической про-

\* В измерениях принимала участие дипломантка Л. Е. Куколова.

ницаемости в области низких температур не обнаружено прохождение через максимум.

На рис. 3 показана температурно-частотная зависимость  $\epsilon'$  и  $\operatorname{tg} \delta$  для изученных алкилкарбазолов (ПВЭК). Приведенные кривые показывают,

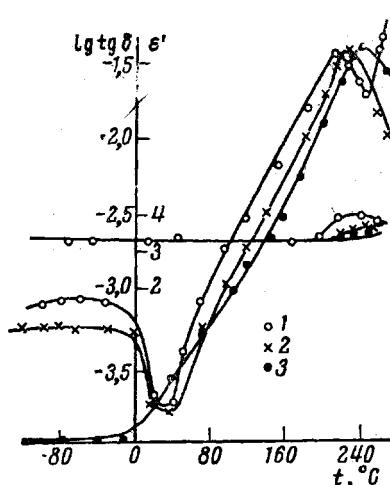


Рис. 3. Температурно-частотная зависимость  $\epsilon'$  и  $\operatorname{tg} \delta$  для ПВЭК:

1 —  $f = 20 \text{ Гц}$ , 2 —  $f = 200 \text{ Гц}$ ,  
3 —  $f = 2000 \text{ Гц}$

обобщенной диэлектрической проницаемости ПВЭК, ПВПК, ПВИПК. Переменным параметром является частота. Как видно из рисунков, экспериментальные точки в каждом случае укладываются на дугу окружности, центр которой лежит ниже оси абсцисс. С увеличением температуры наблюдается уменьшение параметра распределения времен релаксации  $\alpha$  ( $\alpha$  — определялся углом, заключенным между осью абсцисс и радиусом, проведенным из центра окружности в точку пересечения этой окружности с осью абсцисс). Уменьшение параметра  $\alpha$  с ростом температуры свидетельствует о сужении спектра времен релаксации. С увеличением температуры происходит смещение  $\epsilon_0$  и  $\epsilon_\infty$  в сторону уменьшения.  $\epsilon_\infty$  характеризует деформационную поляризацию и поэтому убывает с ростом температуры.  $\epsilon_0$  с ростом температуры уменьшается за счет  $\epsilon_\infty$ , а также за счет тепловой дезориентации полярных групп. При сравнении параметров распределения времен релаксации указанных выше полимеров можно заметить, что с ростом величины алкильного радикала параметр распределения времен релаксации увеличивается, т. е. наблюдается расширение спектра релаксации с  $\alpha = 0,640$  до  $0,721$ . Вероятно, что с увеличением величины алкильного радикала структура становится более «рыхлой», межмолекулярное взаимодействие ослабевает ( $T_c$  понижается) и спектр релаксации расширяется. Для ПВИПК наблюдается отклонение от указанной закономерности. В этом случае характерен более узкий спектр времен релаксации, чем для ПВПК, так как в этом полимере межмолекулярные силы взаимодействия более прочны, чем в полимере нормального ряда.

что с увеличением частоты максимум  $\operatorname{tg} \delta$  дипольно-эластических потерь сдвигается в сторону более высоких температур; характер зависимости  $\epsilon' = f(t^\circ, C)$  хорошо согласуется с характером зависимости  $\operatorname{tg} \delta = f(t^\circ, C)$ , т. е. в области максимума  $\operatorname{tg} \delta$  наблюдается рост диэлектрической проницаемости. Для ПВЭК в области низких температур наиболее четко дипольно-радикальные потери наблюдаются при низкой частоте ( $20 \text{ Гц}$ ); с повышением частоты величина  $\operatorname{tg} \delta$  дипольно-радикальных потерь уменьшается. На основании полученных экспериментальных данных установлено, что кажущаяся энергия активации дипольно-эластического процесса закономерно уменьшается с увеличением длины алкильного радикала (табл. 2).

На рис. 4—7 представлены экспериментальные данные в виде круговых диаграмм в комплексной плоскости  $\epsilon'' = f(\epsilon')$  для ПВМК, ПВЭК, ПВПК, ПВИПК. Переменным параметром является частота. Как видно из рисунков, экспериментальные точки в каждом случае укладываются на дугу окружности, центр которой лежит ниже оси абсцисс. С уве-

Таблица 2

Некоторые характеристики полимеров

Название полимера	Энергия активации, ккал/моль *	$T_c, ^\circ\text{C}$
ПВМК	64	120
ПВЭК	59	85
ПВПК	50	65
ПВИПК	59	85
ПВБК	44	50

\* Величина энергии активации определена по углу наклона прямых  $\lg f_{\max} = f(1/T)$

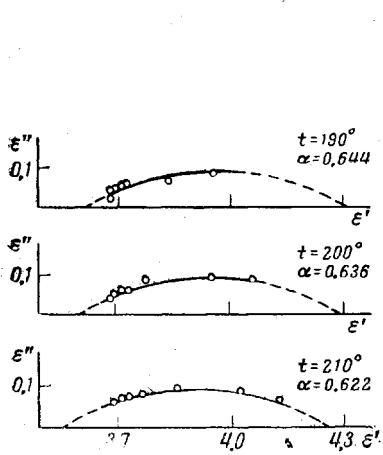


Рис. 4. Круговые диаграммы для ПВМК

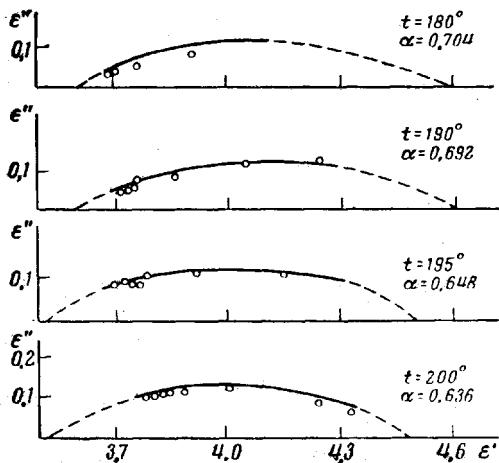


Рис. 5. Круговые диаграммы для ПВЭК

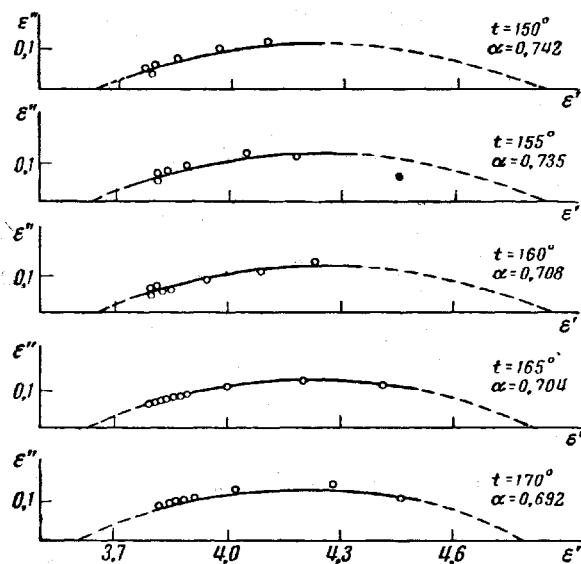


Рис. 6. Круговые диаграммы для ПВНК

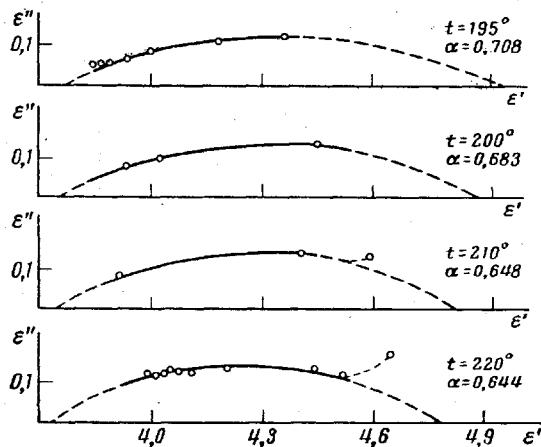


Рис. 7. Круговые диаграммы для ПВИПК

## Выводы

1. Установлены две области диэлектрической релаксации, в которых тангенс угла диэлектрических потерь полимеров 3-винил-9-алкилкарбазолов проходит через максимум, причем для дипольно-радикальной релаксации максимальное значение тангенса угла диэлектрических потерь наблюдается в области низких температур, а для дипольно-эластической релаксации — в температурной области, лежащей значительно выше температур стеклования.

2. Абсолютные значения диэлектрической проницаемости от температуры в интервале от комнатной до температуры стеклования изменяются незначительно, а тангенс угла диэлектрических потерь сохраняет малые значения. Вероятно, указанная закономерность обусловлена стерическим влиянием громоздких карбазольных колец.

3. Для исследованной группы полимеров установлено наличие связи между химическим строением и диэлектрическими свойствами. С увеличением линейной длины радикала в положении 9 наблюдается увеличение диэлектрической проницаемости, закономерное увеличение  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  с его одновременным сдвигом в сторону пониженных температур, уменьшение энергии активации дипольно-эластического процесса и расширение спектра релаксации.

Политехнический институт  
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию  
29 IV 1964

## ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. Михайлов, Б. И. Сажин, Успехи химии, 29, 864, 1960.
2. А. Кэрти, Сб. Прогресс в области диэлектриков, т. 2 (под ред. Дж. Б. Беркса и Дж. Г. Шулмана), Госэнергоиздат, 1963, стр. 42—96.
3. В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина, Авт. свидетельство 158883 от 28.IX — 1963 г.; Бюлл. изобрет., 1963, № 23.
4. Б. И. Ворожцев, Приборы и техника эксперимента, 1959, № 1, 112.

## DIELECTRIC LOSSES IN POLAR POLYMERS FROM CARBAZOLE

R. M. Kessenikh, A. V. Petrov, V. A. Popov,

V. P. Lopatinskii, E. E. Sirotkina

### Summary

The dielectric constant and dielectric losses tangent have been determined for poly-3-vinyl-9-alkylcarbazoles over the frequency range from 20 to 15 000 c/s and temperatures from +220 to -120°. A relation has been established between the dielectric properties and the structure of the polymers.