

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VII

# СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1966

УДК 678.01:53+678.745+678.746

## ИЗУЧЕНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА С АКРИЛОНИТРИЛОМ В СТЕКЛООБРАЗНОМ СОСТОЯНИИ

Б. И. Сажин, Т. П. Орлова

Кроме дипольно-эластических и дипольно-радикальных потерь [1], у полимеров наблюдаются диэлектрические потери с иными зависимостями от температуры и частоты электрического поля [2—7]. Если для двух названных видов потерь в полимерах характерны максимумы тангенса угла диэлектрических потерь ( $\operatorname{tg} \delta$ ) в зависимостях от температуры ( $T$ ) и частоты ( $f$ ), то вдали от этих максимумов величина  $\operatorname{tg} \delta$  слабо изменяется с  $T$  и  $f$ . Вместе с тем, значения потерь в этой области не равны нулю и часто определяют возможности использования полимера как диэлектрика. Например, величина  $\operatorname{tg} \delta$  полимеров стирола, его производных и некоторых сополимеров в стеклообразном состоянии обусловлена не дипольно-радикальными потерями, а потерями, слабо зависящими от температуры и частоты [4—7]. Ниже данные потери будем называть флюктуационными. Для флюктуационных потерь не наблюдается максимумов  $\operatorname{tg} \delta$  на зависимостях от  $T$  и  $f$ , при нагревании они либо остаются постоянными, либо несколько возрастают. Природа этих потерь не ясна. Более того, отсутствуют сколько-нибудь систематические исследования в этой области.

Для выяснения природы и механизма флюктуационных потерь необходимо исследовать влияние примесей, строения полимеров (полярности, стерических препятствий) и других факторов на значения  $\operatorname{tg} \delta$  в области их проявления.

В настоящей работе изучены изменения диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  и  $\operatorname{tg} \delta$  сополимеров стирола с акрилонитрилом при изменении температуры в стеклообразном состоянии сополимеров. У этих материалов в данных условиях потери слабо зависят от  $T$  и  $f$  и не могут быть отнесены к дипольно-радикальным.

Исследовали сополимеры, содержащие 10, 15 и 28% акрилонитрила (СН-10, СН-15 и СН-28). Зависимости  $\operatorname{tg} \delta - T$  и  $\epsilon' - T$  были получены в области температур от  $-120$  до  $+120^\circ$  для технически чистых сополимеров и образцов, очищенных переосаждением. В качестве растворителя при переосаждении был использован диметилформамид, в качестве осадителя — этиловый спирт (реактификат). Измерения  $\epsilon'$  и  $\operatorname{tg} \delta$  производили при частоте  $4,5 \cdot 10^8$  Гц по методике, описанной в работах [8] и [9] (ГОСТ 10404—63).

На рис. 1 представлены зависимости  $\epsilon'$  и  $\operatorname{tg} \delta$  СН-10, СН-15 и СН-28 от температуры при частоте  $4,5 \cdot 10^8$  Гц. Из рис. 1 видно, что в интервале температур от  $-120$  до  $+80^\circ$  у всех исследованных переосажденных сополимеров (кривые 1, 3, 4) наблюдаются диэлектрические потери, медленно возрастающие при увеличении температуры. Диэлектрическая проницаемость в этой области практически не изменяется с температурой. Это по-

зволяет отнести данные потери к флюктуационным. Аналогичные зависимости  $\operatorname{tg} \delta$  и  $\epsilon''$  были получены для непереосажденных СН-10 (кривая 2), СН-15 и СН-28.

Значение  $\operatorname{tg} \delta$  флюктуационных потерь после переосаждения снизилось у СН-10 и СН-15 при  $20^\circ$  на 30 и 20% и осталось без изменения у СН-28. Характер зависимостей  $\operatorname{tg} \delta$  СН-10, СН-15 и СН-28 от температуры до и после переосаждения одинаков. Отсюда следует, что примеси в сополимерах не влияют на изменения  $\operatorname{tg} \delta$  флюктуационных потерь при изменении температуры.

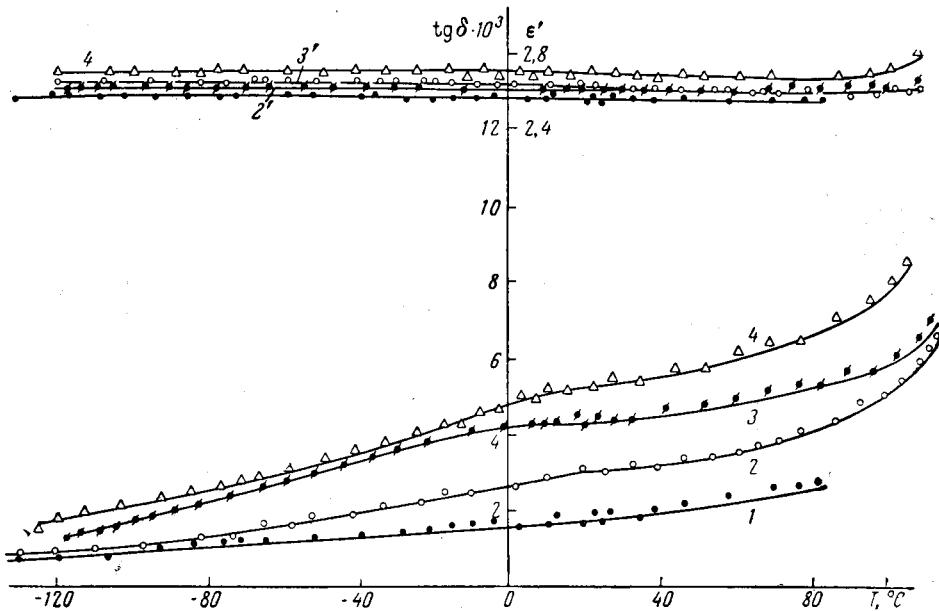


Рис. 1. Зависимость  $\operatorname{tg} \delta$  и  $\epsilon''$  сополимеров стирола с акрилонитрилом от температуры при частоте  $4,5 \cdot 10^8$  Гц

Кривые 1, 3, 4, 1', 3', 4' соответствуют  $\operatorname{tg} \delta$  и  $\epsilon'$  переосажденных СН-10, СН-15, СН-28. Кривые 2 и 2' —  $\operatorname{tg} \delta$  и  $\epsilon''$  непереосажденного СН-10

Значения  $\operatorname{tg} \delta$  в области флюктуационных потерь у переосажденных сополимеров возрастают с увеличением содержания акрилонитрила. Так при  $20^\circ$  значения  $\operatorname{tg} \delta$  переосажденных СН-10, СН-15 и СН-28 составляют соответственно  $1,8 \cdot 10^{-3}$ ;  $4,3 \cdot 10^{-3}$  и  $5 \cdot 10^{-3}$ . Это показывает, что величина  $\operatorname{tg} \delta$  в области проявления флюктуационных потерь у переосажденных образцов сополимеров определяется не примесями, а полярностью макромолекулы, т. е. флюктуационные потери могут быть связаны в исследованных нами сополимерах с подвижностью участков макромолекул.

Гартон [10, 11] показал, что слабая зависимость  $\operatorname{tg} \delta$  от частоты характерна для систем, в которых релаксирующая частица (диполь, ион) при переходе из одного равновесного положения в другое преодолевает двугорбый потенциальный барьер, причем величина потенциальной ямы  $V_0$  на вершине барьера  $V$  мала по сравнению со значением  $V$ , а появление ее ( $V_0$ ) обусловлено тепловыми флюктуациями. В этом случае зависимость  $\epsilon'' = \epsilon' \cdot \operatorname{tg} \delta$  от температуры описывается формулой

$$\epsilon'' = C e^{-V/RT} / T,$$

где  $R$  — газовая постоянная,  $T$  — абсолютная температура,  $C$  — постоянная,  $V$  — энергия активации частицы.

На рис. 2 приведены зависимости  $\lg(\epsilon''/T)$  от  $1/T$ , построенные по данным рис. 1. Видно, что в исследованном интервале температур эти зависимости линейны, т. е. формула Гартона удовлетворительно описывает наши экспериментальные данные.

**Значения энергии активации  $V$  в формуле Гартона для некоторых полимеров**

Полимер	Интервал температур, °C	Частота измерений, гц	$V, \text{ ккал/моль}$	Литературные ссылки
СН-10, переосажденный	-120 $\div$ +80	$4,5 \cdot 10^8$	1,1	
СН-10, непереосажденный	-120 $\div$ +80	$4,5 \cdot 10^8$	1,3	
СН-15, переосажденный	-120 $\div$ +80	$4,5 \cdot 10^8$	1,2	
СН-28, то же	-120 $\div$ +80 +20 $\div$ +100	$4,5 \cdot 10^8$ 10 0,1	1,2 1,8 1,8	[12]
СН-28	+20 $\div$ +100	$10^{10}$	1,7	[12]
Линейный сополимер стирола с акрилонитрилом	+20 $\div$ +100	$10^{10}$	1,7	[7]
Сополимер стирола с $\alpha$ -метилстиролом	-100 $\div$ +100 +20 $\div$ +100	$4,7 \cdot 10^8$ $3 \cdot 10^9$	1,0 1,5	Настоящая работа
Поли- $\alpha$ -метилстирол	+30 $\div$ +150	$10^{10}$	1,2	[7]
Поливинилтолуол	+30 $\div$ +80	$10^{10}$	2,0	[7]
Сополимер стирола с 2,4-диметилстиролом	+20 $\div$ +100	$10^{10}$	1,2	[7]
Полиметилметакрилат	-100 $\div$ +80	$10^{10}$ $3 \cdot 10^9$	1,3 1,3	[2,3]
Поливинилацетат	-160 $\div$ 0	$4,2 \cdot 10^8$ $4,2 \cdot 10^8$	1,3 1,0	[2,3]

Энергии активации, вычисленные из наклонов зависимостей  $\lg (\varepsilon''/T)$  от  $1/T$  для СН-10, СН-15 и СН-28, переосажденных и непереосажденных, одинаковы и составляют 1 ккал/моль.

В таблице приведены значения  $V$ , рассчитанные по нашим данным и по данным других авторов [2, 3, 7, 12], согласно формуле Гартона.

Интересно, что для всех приведенных в таблице материалов энергии активации составляют 1—2 ккал/моль.

В настоящее время не ясно, какой молекулярный процесс соответствует флуктуационным потерям и характеризуется столь низким значением энергии активации. Наименьшие значения энергии активации для дипольно-радикальных потерь составляют 4—5 ккал/моль, т. е. движение кинетических единиц, обусловливающее флуктуационные потери, развивается еще в меньших объемах, чем в случае дипольно-радикальных потерь.

Отметим, что энергия активации флуктуационных потерь близка к величине потенциального барьера внутреннего вращения в макромолекулах [13].

Рис. 2. Зависимости  $\lg (\varepsilon'')$  от обратной абсолютной температуры

Кривые 1, 3, 4 соответствуют переосажденным СН-10, СН-15 и СН-28, 2 — непереосажденному СН-10

### Выводы

1. Изучены зависимости  $\varepsilon'$  и  $\operatorname{tg} \delta$  от температуры при частоте  $4,5 \cdot 10^8$  гц технически чистых и очищенных переосаждением сополимеров стирола с акрилонитрилом. В интервале температур  $-120 \div +80^\circ$  обнаружены диэлектрические потери, слабозависящие от температуры. Показано, что данные потери могут быть связаны с движением участков макромолекул исследованных сополимеров.

2. Установлено, что формула Гартона удовлетворительно описывает экспериментальные данные. Энергия активации флуктуационных потерь для исследованных сополимеров, а также для ряда других материалов составляет  $1 \div 2$  ккал/моль.

Научно-исследовательский институт  
полимеризационных пластмасс

Поступила в редакцию  
8 II 1965

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Успехи физич. наук, 83, 63, 1964.
2. Г. П. Михайлов, А. М. Лобанов, Ж. техн. физ., 28, 273, 1958.
3. Г. П. Михайлов, А. М. Лобанов, Физика твердого тела, 5, 1917, 1963.
4. П. Ф. Веселовский, Е. П. Воробьева, Пласт. массы, 2, 6, 1963.
5. Н. А. Радионова, Сб. Физика диэлектриков, Изд. АН СССР, 1960, стр. 194.
6. F. Muller, O. Voegel, Kolloid.-Z. 140, 121, 1955.
7. А. Р. Хиппель, Диэлектрики и их применение, Госэнергоиздат, М., 1959.
8. Д. А. Дмитроченко, В. А. Шевелев, Сб. Физика диэлектриков, Изд. АН СССР, 1960, стр. 132; Д. А. Дмитроченко, А. М. Лобанов, Г. П. Михайлов, В. А. Шевелев, Заводск. лаб., 25, 1121, 1959.
9. ГОСТ 10404—63. Пластические массы. Метод определения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь при частоте 500 мгц.
10. C. G. Garton, Trans. Faraday Soc., 42A, 56, 1946.
11. Г. Фрелих, Теория диэлектриков, Изд. иностр. лит., М., 1960.
12. Б. И. Сажин, М. П. Эйдельман, Высокомолек. соед., 3, 761, 1961.
13. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд. АН СССР, М., 1959.

#### STUDYING OF DIELECTRIC LOSSES IN STYRENE AND ACRYLONITRILE COPOLYMERS IN VITROUS STATE

B. I. Sazhin, T. P. Orlova

#### Summary

It was studied the dependance of  $\epsilon'$  and  $\operatorname{tg} \delta$  on temperature at frequency  $4.5 \cdot 10^8$  c/sec for the technically pure and reprecipitated samples of styrene and acrylonitrile copolymers. In the temperature range of  $-120 - +80^\circ\text{C}$  it were discovered the dielectric losses weakly dependant on temperature which were called fluctuation ones. These losses were shown to be related to the motion of the parts of the studied copolymers macromolecules. It was proved that Harton's formula satisfactory describes the experimental data. The activation energies of the fluctuation losses in studied copolymers and some other materials are of 1-2 kkal/mol.