

УДК 678.746:13:678.01:53

**ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ ПОЛИСТИРОЛА  
И НЕКОТОРЫХ СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА  
В СТЕКЛООБРАЗНОМ СОСТОЯНИИ**

***Б. И. Сажин, Т. Н. Орлова, А. М. Лобанов***

Диэлектрические потери полистирола (ПС) в стеклообразном состоянии изучены недостаточно. Например, в работах [1—3] для ПС наблюдали слабое изменение тангенса угла диэлектрических потерь ( $\tan \delta$ ) с частотой электрического поля ( $f$ ) и температурой ( $T$ ). В других работах [2, 4, 5] наблюдали прохождение  $\tan \delta$  через область максимума при изменении  $f$  и  $T$ . Величина  $\tan \delta$  ПС по данным ряда работ [1—6] колеблется от 0,00005 до 0,0005. Можно было предполагать, что такая невоспроизведимость данных связана с наличием у ПС в стеклообразном состоянии двух видов диэлектрических потерь: 1) дипольно-флюктуационных потерь [7], слабоизменяющихся с частотой и температурой, 2) релаксационных дипольных потерь.

Потери обоих видов могут быть обусловлены либо тепловым движением участков макромолекул ПС, либо движением полярных примесей. В настоящей работе исследовано влияние строения макромолекул и низкомолекулярных веществ на диэлектрические потери ПС и сополимеров стирола с  $\alpha$ -метилстиролом и акрилонитрилом в стеклообразном состоянии.

**Экспериментальная часть**

В табл. 1 приведена характеристика исследованных образцов.

Использовали атактический ПС, полученный блочным методом полимеризации ( $M_n = 60\ 000$ — $100\ 000$ ), четыре сополимера стирола с  $\alpha$ -метилстиролом (САМ), полученные эмульсионной сополимеризацией, содержащие от 10 до 40 мол. %  $\alpha$ -метилстирола, ( $M_n = 60\ 000$ — $115\ 000$ ), а также сополимеры стирола с акрилонитрилом (СН) с содержанием акрилонитрила от 9 до 29 мол. %, полученные сuspензионной полимеризацией ( $M_n = 100\ 000$ — $120\ 000$ ). Образцы полимеров и сополимеров очищали переосаждением. Образцы ПС и САМ высаживали из их растворов в бензоле этиловым спиртом и гексаном соответственно. Образцы СН осаждали этиловым спиртом из их растворов в диметилформамиде или дихлорэтане.

Кроме приведенных в табл. 1 образцов, исследованы также образцы САМ со специально введенными веществами, которые могли остаться в полимере после полимеризации. К этим веществам относятся вода, стирол,  $\alpha$ -метилстирол, сульфонол ( $C_6H_4SO_3NaR$ , где R — углеводороды ряда  $C_9H_{19}$ — $C_{12}H_{25}$ ) и алюминиевокалиевые квасцы  $[KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O]$ . Введение в полимер воды, стирола и  $\alpha$ -метилстирола осуществляли выдержкой образцов в парах указанных жидкостей, а концентрацию этих веществ определяли весовым методом. Для равномерного распределения по объему сульфонола и квасцов навеску порошка полимера смачивали спирто-водным раствором этих веществ и перемешивали. После тщательной сушки из приготовленной смеси прессовали образцы для измерений. Электроды наносили либо припрессовкой алюминиевой фольги, либо термическим распылением алюминия в вакууме. Измерения выполнены в атмосфере сухого воздуха.

Измерения фактора диэлектрических потерь ( $\epsilon'' = \epsilon' \cdot \tan \delta$ ) и диэлектрической проницаемости ( $\epsilon'$ ) проводили в интервале температур  $-190$ — $120^\circ$  и частот  $57$ — $5 \cdot 10^8$  Гц. В диапазоне  $57$ — $10^5$  Гц измерения выполнены на мосте типа УМЕ-10. При

1 кгц погрешность измерения емкости составляла  $\pm 0,01\%$ , а величины  $\operatorname{tg} \delta$  —  $\pm(0,02 \operatorname{tg} \delta + 2 \cdot 10^{-5})$ . При частоте  $10^6$  гц измерения  $\operatorname{tg} \delta$  производили на приборах ИПП-2М и ИПП-5 с погрешностью  $\pm(0,05 \operatorname{tg} \delta + 1 \cdot 10^{-4})$ . Для измерений  $\operatorname{tg} \delta$  и  $\epsilon''$  при частоте  $5 \cdot 10^8$  гц использовали установку КР-500 [8]. Погрешность измерения  $\epsilon''$  составляла  $\pm 2\%$ ,  $\operatorname{tg} \delta = \pm(0,15 \operatorname{tg} \delta + 0,5 \cdot 10^{-4})$ .

Особую трудность представляло исследование ПС и САМ, величины  $\operatorname{tg} \delta$  которых в ряде случаев были близки к 0,0001. Измерения низких значений  $\operatorname{tg} \delta$  были выполнены на мосте УМЕ-10. Для контроля получаемых данных систематически проводи-

Таблица 1

Характеристика исследованных образцов

Образец	$T_c, ^\circ\text{C}$	Параметры флюктуационных потерь			
		$f, \text{гц}$	$T, ^\circ\text{C}$	$\epsilon''$ при $20^\circ$	$V, \text{жккал/моль}$
Полистирол атактический (ПС)	80	$10^3$	-180—40	$1,7 \cdot 10^{-4}$	0,9
		$10^6$	-160—60	$3,7 \cdot 10^{-4}$	0,5
		$5 \cdot 10^8$	-100—100	$3,7 \cdot 10^{-4}$	0,5
		$10^3$	-180—40	$3 \cdot 10^{-4}$	0,8
Сополимер стирола с $\alpha$ -метилстиролом 90 : 10 (САМ 90 : 10) САМ 80 : 20	95	$10^6$	-180—80	$6,2 \cdot 10^{-4}$	0,5
		$5 \cdot 10^8$	-120—100	$7,5 \cdot 10^{-4}$	1,0
		$10^3$	-180—40	$3,5 \cdot 10^{-4}$	0,9
		$10^6$	-180—80	$6,4 \cdot 10^{-4}$	0,5
САМ 70 : 30	105	$5 \cdot 10^8$	-120—100	$7,8 \cdot 10^{-4}$	1,0
		$10^3$	-180—40	$3,8 \cdot 10^{-4}$	0,9
		$10^6$	-180—80	$6,8 \cdot 10^{-4}$	0,5
		$5 \cdot 10^8$	-120—100	$8,4 \cdot 10^{-4}$	1,0
САМ 60 : 40	110	$10^3$	-180—40	$4,3 \cdot 10^{-4}$	0,9
		$10^6$	-180—80	$8,3 \cdot 10^{-4}$	0,5
		$5 \cdot 10^8$	-120—100	$9,4 \cdot 10^{-4}$	1,0
		$10^3$	-180—40	$6,5 \cdot 10^{-3}$	0,5—1,6
Сополимер стирола с акрилонитрилом 91 : 9 (СН-10) СН-15	80	$10^6$	-180—80	$6,5 \cdot 10^{-3}$	0,6
		$5 \cdot 10^8$	-120—80	$5 \cdot 10^{-3}$	1,0
		$10^3$	-180—40	$11,5 \cdot 10^{-3}$	0,5—1,5
		$10^6$	-180—80	$11,5 \cdot 10^{-3}$	0,5
СН-28	85	$5 \cdot 10^8$	-120—80	$11 \cdot 10^{-3}$	1,0
		$10^3$	-180—40	$19 \cdot 10^{-3}$	0,5—1,5
		$10^6$	-180—80	$18 \cdot 10^{-3}$	0,5
		$5 \cdot 10^8$	-120—80	$14 \cdot 10^{-3}$	1,0

ли измерения  $\operatorname{tg} \delta$  для фторопласта-4, величина которого в исследованном интервале температур имеет меньшее значение, чем у исследованных полимеров. Результаты этих измерений обрабатывали статистически по методикам [9, 10], основанным на законах распределения ошибок Стьюдента и Гаусса.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 и 2 приведены зависимости фактора диэлектрических потерь и проницаемости от температуры при различных частотах для исследуемых материалов. Видно, что зависимости  $\epsilon''$  при частотах  $57—10^4$  гц и при частоте  $5 \cdot 10^8$  гц существенно различны. В первом случае (рис. 1) при нагревании в области  $-180—20^\circ$  величина фактора потерь в большинстве случаев проходит через максимум, положение которого на оси  $T$  сдвигается в сторону высоких температур с ростом частоты. При более высоких частотах ( $5 \cdot 10^8$  гц, рис. 2) диэлектрические потери исследованных образцов ПС и сополимеров монотонно возрастают при нагревании. Следует отметить, что потери релаксационного характера (п.р.) на рис. 1 наблюдаются на фоне монотонно возрастающих с температурой дипольно-флюктуационных потерь (д.ф.п.).

Рассмотрим возможную природу и механизм п.р. и д.ф.п. у исследованных полимеров и сополимеров стирола. Из представленных на рис. 1 данных следует, что в образцах ПС, САМ и СН релаксационные диэлектрические потери обусловлены сорбированной водой. Действительно, при

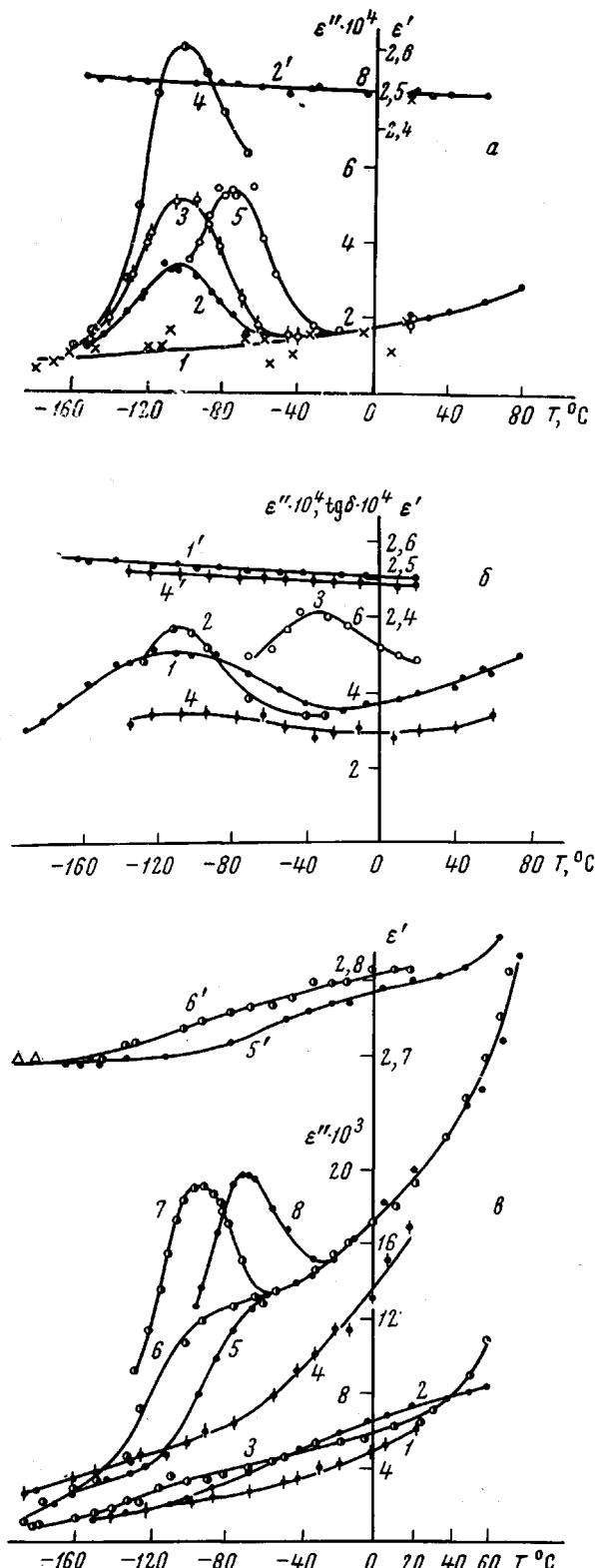


Рис. 1. Зависимости  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  от температуры для очищенных образцов полистирола (a), сополимеров стирола с  $\alpha$ -метилстиролом (б), сополимеров стирола с акрилонитрилом (в):

а — кривые 1, 2, 2', 3, 4 —  $10^3$  г/у; 5 —  $10^4$  г/у; 1 — ПС, высушенный в вакууме в течение 4 недель; 4 — ПС + 0,5% воды (штрихи в индексе соответствуют  $\epsilon'$ ); б — 1 и 4'; 4 и 4' соответствуют  $\epsilon''$  и  $\epsilon'$ ; САМ (60 : 40) и (90 : 10) при  $10^3$  г/у; 2, 3 —  $\operatorname{tg} \delta$  при  $10^3$  и  $10^4$  г/у для САМ (70 : 30), содержащего 0,5% воды соответственно; в — 1—3 соответствуют  $\epsilon''$  СН-10 при  $10^4$ ,  $10^3$  и 57 г/у, 4—8 —  $\epsilon''$  СН-28 разных степеней увлажнения при  $10^4$ ,  $10^3$  и 57 г/у; 5' и 6' —  $\epsilon'$  СН-28 при  $10^3$  и 57 г/у соответственно.

наличии в ПС около 0,5% воды (рис. 1, а, кривая 4) зависимость  $\epsilon''$  от температуры проходит через максимум, причем величина  $\epsilon''_{\max}$  достигает значений  $9,2 \cdot 10^{-4}$ . Кривые 2 и 3 этого рисунка соответствуют образцам ПС с различным содержанием воды. При этом содержание воды было столь малым, что изменения веса этих образцов не обнаружено.

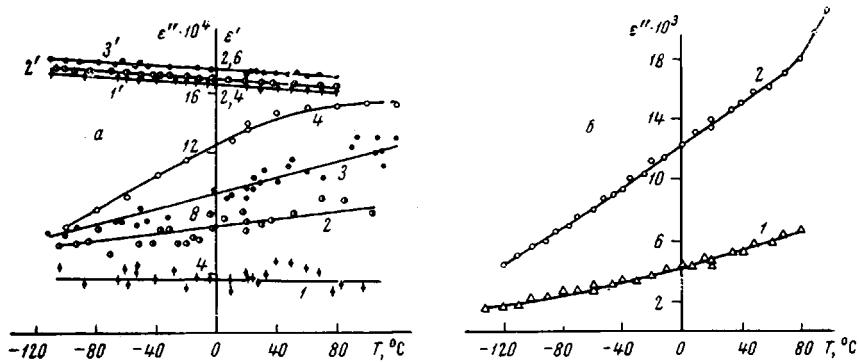


Рис. 2. Зависимости  $\epsilon''$  и  $\epsilon'$  от температуры для очищенных образцов ПС, сополимеров САМ (а) и СН (б) при  $5 \cdot 10^8$  Гц:

а — 1, 1' — ПС; 2, 2' — САМ (90 : 10); 3, 3' — САМ (60 : 40); 4 — технически чистый САМ (60 : 40), б — 1, 2 — очищенные СН-10 и СН-28 соответственно

Следует отметить, что в образцах ПС и САМ, подвергнутых сушке в вакууме в течение двух-четырех недель были обнаружены по методу Фишера [11] следы воды (сотые доли процента). Полученные данные

о влиянии воды на диэлектрические потери в ПС хорошо согласуются с результатами работы [4].

По данным рис. 1 построена зависимость частоты области максимальных значений  $\epsilon''$  от абсолютной температуры в координатах  $\lg \text{макс} = \Phi(1/T)$ , представленная на рис. 3. Энергия активации процесса установления дипольной поляризации, связанной с сорбиованной водой полистиролом, сополимерами САМ и СН, ока-

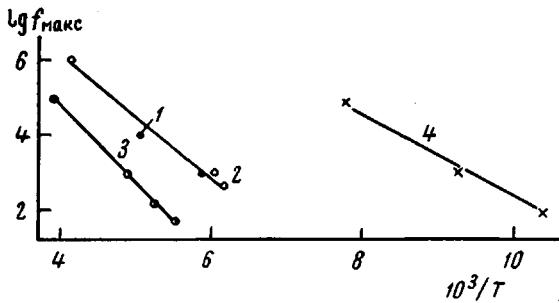


Рис. 3. Зависимость логарифма частоты максимума  $\epsilon''$  от  $1/T$ :

увлажненные ПС (1); САМ (2); СН-28 (3) и СН-28, содержащий дихлорэтан (4)

залась равной 8—9 ккал/моль. Подобные значения энергии активации сорбиированной воды наблюдали при исследовании поливинилацетата [12]. Интересно отметить, что близкие к этим значениям энергии активации дипольной поляризации (около 7 ккал/моль) отмечены для льда [13]. Однако мало вероятным представляется заключение о том, что в исследованных системах происходит кристаллизация воды. Наивероятнейшие времена релаксации воды, сорбированный полимерами различного строения, различны. Так, например, на частоте 1 кГц максимум, обусловленный водой в полистироле, наблюдается при  $-103^\circ$ , а в СН при  $-70^\circ$ . Кроме того, параметр распределения времен релаксации воды, введенной в исследованные нами полимеры, составляет 0,3, в то время как у льда эта величина близка к 1. Отмеченное позволяет заключить, что в рассматриваемых системах, по-видимому, речь может идти о релаксации отдель-

ных молекул воды, связанных межмолекулярными силами с макромолекулами полимера.

Нами была сделана попытка разделения дипольно-флюктуационных и релаксационных потерь в исследованных системах. Было показано [7], что для первых потерь графики зависимости от температуры представляются прямыми в координатах  $\lg(\epsilon''T)$  от  $1/T$ . На рис. 4 представлены экспериментальные данные в этих координатах для ПС и САМ. Видно, что экспериментальные данные в указанных координатах представляются прямыми в широком интервале температур, где нет наложения дипольно-флюктуационных и релаксационных потерь.

Полагая, что зависимость  $\epsilon''$  от температуры в области максимума релаксационных потерь симметрична и что зависимость  $\epsilon''$  от температуры дипольно-флюктуационных потерь может быть экстраполирована, как показано на рис. 4 (кривая 4), было произведено разделение рассматриваемых потерь. Результаты этого разделения представлены на рис. 5. Кривая 1 получена экспериментально. Кривая 2 отображает температурную зависимость  $\epsilon''$  дипольно-флюктуационных потерь, кривая 3 — релаксационных потерь, обусловленных сорбированной водой. Пунктиром обозначена зависимость  $\epsilon''$  от температуры, рассчитанная по теории Фуосса и Кирквуда [14]. Сопоставление кривой 1 (рис. 1, а)

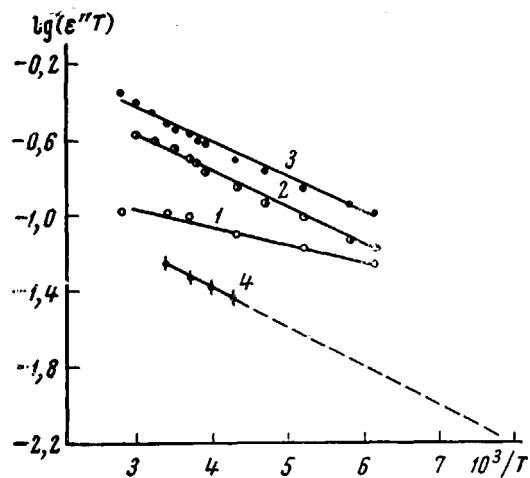


Рис. 4. Зависимости  $\lg(\epsilon''T)$  от  $1/T$  для очищенных ПС (1), САМ (70:30) (2), САМ (60:40) (3) при частоте  $5 \cdot 10^8$  Гц и для ПС при частоте  $10^3$  Гц (4)

Пунктиром показана экстраполяция кривой 4 (построенной по данным рис. 1, а, кривой 3) в область низких температур

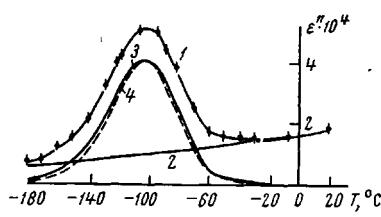


Рис. 5. Пример графического разделения диэлектрических потерь:  
1 — экспериментальная зависимость  $\epsilon_1''$  от  $T$  для ПС; 2 — экстраполированная в область температур  $-180$ — $20^\circ$  зависимость  $\epsilon_2''$  (при  $-20$ — $20^\circ$ ); 3 —  $\Delta\epsilon'' = \epsilon_1'' - \epsilon_2''$ ; 4 — рассчитанная согласно [14] зависимость  $\epsilon''$  от  $T$  ( $\alpha = 0,3$ )

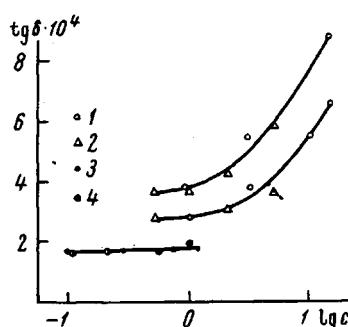


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость  $\operatorname{tg} \delta$  для САМ (70:30) от концентрации стирола,  $\alpha$ -метилстирола, сульфонола и квасцов; верхняя, средняя и нижняя кривые — соответствуют  $\operatorname{tg} \delta$  при  $5 \cdot 10^8$ ,  $10^8$  и  $10^9$  Гц:

1—4 — САМ 70:30 + сульфонол (1) и квасцы (2), стирол (3) и  $\alpha$ -метилстирол (4)

с результатом, представленным кривой 2 на рис. 5, показывает, что между указанными кривыми наблюдается весьма хорошее совпадение. Следовательно, в тщательно высушеннем ПС в области температур  $-180$ — $20^\circ$  диэлектрические потери определяются потерями дипольно-флюктуа-

ционного типа. На рис. 6 приведены зависимости  $\operatorname{tg} \delta$  САМ (70:30) от содержания добавок стирола,  $\alpha$ -метилстирола, сульфонола и квасцов. Из этого рисунка видно, что при содержании добавок менее 1% изменений  $\operatorname{tg} \delta$  не наблюдалось. В технически чистых образцах САМ остаточных мономеров не обнаружено, а содержание сульфонола и квасцов составляло 0,3—0,9%. Эти данные свидетельствуют о том, что уровень диэлектрических потерь в исследованных очищенных сополимерах САМ не определяется остатками указанных низкомолекулярных веществ. С другой стороны, у пленок СН-28, СН-15 и СН-10, отлитых из раствора в дихлорэтане и высущенных в вакууме при 70—80° до постоянного веса, наблюдали релаксационные потери ниже 0°. Энергия активации этого процесса составляла около 5 ккал/моль (рис. 3, кривая 3). В ИК-спектрах этих образцов были найдены полосы поглощения дихлорэтана.

Таким образом, диэлектрические потери релаксационного характера в исследованных полимерах в стеклообразном состоянии обусловлены ре-

Таблица 2

**Результаты статистической обработки экспериментальных данных для полистирола и сополимеров стирола с  $\alpha$ -метилстиролом**

Образец	Частота $f$ , $\text{гц}$	Температура 20°			Образец	Температура 20°		
		число из- мерений п	вероят- ность $\beta$	$\operatorname{tg} \delta \cdot 10^4$		Частота $f$ , $\text{гц}$	число из- мерений п	вероят- ность $\beta$
САМ 60 : 40	$10^3$	6	0,98	$1,8 \pm 0,4$	САМ 80 : 20	$10^3$	9	0,98
	$10^3$	6	0,90	$1,8 \pm 0,2$		$10^3$	9	0,9
	$10^6$	10	0,98	$3,3 \pm 0,3$		$10^6$	6	$0,98 \pm 0,2$
	$5 \cdot 10^8$	17	0,98	$3,7 \pm 0,1$		$5 \cdot 10^8$	5	$0,98 \pm 0,3$
	$10^3$	33	0,98	$1,5 \pm 0,1$		$10^3$	6	$0,98 \pm 0,03$
	$10^3$	33	0,90	$1,5 \pm 0,05$		$10^6$	5	$0,98 \pm 0,1$
САМ 70 : 30	$10^6$	25	0,98	$2,7 \pm 0,1$	САМ 90 : 10	$10^6$	6	$0,98 \pm 0,2$
	$5 \cdot 10^8$	10	0,98	$3,3 \pm 0,2$		$10^8$	12	$0,98 \pm 0,2$
ПС						$10^6$	9	$0,98 \pm 0,1$
						$10^8$	7	$0,98 \pm 0,2$

лаксацией небольшого количества (0,01—0,1%) сильно полярных молекул примесей (вода, дихлорэтан). Из табл. 1 видно, что величина  $\epsilon''$  в области проявления д.ф.п. возрастает при введении в макромолекулу ПС сильно полярных групп акрилонитрила. При этом дополнительная очистка сополимеров СН мало влияет на величину д.ф.п. [7]. В табл. 2 приведены результаты статистической обработки результатов измерений  $\operatorname{tg} \delta$  ПС и сополимеров САМ.

Из данных табл. 2 следует, что с вероятностью 0,98 величина диэлектрических потерь у этих сополимеров возрастает при увеличении содержания  $\alpha$ -метилстирола. Отметим, что значения  $\operatorname{tg} \delta$  хорошо высущенных образцов сополимеров САМ в интервале частот  $10^2 \cdot 10^4$  гц при 20° в основном определяются д.ф.п. Таким образом, д.ф.п. существенно зависят от строения макромолекул полимера и возрастают при повышении полярности макроцепи. Особый интерес представляет вопрос о природе и возможном молекулярном механизме д.ф.п. Различные авторы неоднократно обращали внимание на то, что у полимеров и других диэлектриков вдали от области максимумов дипольно-сегментальных и дипольно-групповых потерь величина  $\epsilon''$  не равна нулю [6, 15—17]. Однако систематических исследований этих потерь проведено не было. Вместе с тем дипольно-флюктуационные потери, для которых характерно отсутствие максимумов при изучении их зависимости от температуры и частоты, проявляются не только в стеклообразном состоянии ПС и некоторых его производных.

В работе [17] показано, что на сверхвысоких частотах у ряда поллярных полимеров (поликаролактам, полиэтилентерефталат и др.) величина  $\epsilon''$  практически не зависит от частоты и монотонно возрастает при нагревании. Эти потери также можно отнести к д.ф.п. Для данных потерь характерно, что они проявляются в таком температурно-частотном интервале, когда период внешнего электрического поля много меньше времени релаксации дипольно-сегментальных и дипольно-групповых потерь. Следовательно, д.ф.п. могут быть связаны с таким видом теплового движения в полимерах, которое возможно после вымораживания движения кинетических групп, определяющих дипольно-сегментальные и дипольно-групповые потери.

В работе [6] диэлектрические потери, монотонно возрастающие с частотой и температурой у полимеров, связываются с резонансным механизмом поглощения, обусловленным нормальными колебаниями атомов макроцепи. Однако соответствующий вклад атомной поляризации в диэлектрические потери для полимеров должен быть очень мал. Величина этого вклада тем больше, чем больше разность  $\Delta\epsilon = \epsilon_\infty - n_D^2$ , где  $\epsilon_\infty$  — значение диэлектрической проницаемости при частоте  $10^{10}—10^{11}$  Гц;  $n_D$  — оптический коэффициент преломления. Для ионных кристаллов величина  $\Delta\epsilon$  составляет несколько единиц, а для ПС — примерно в сто раз меньше [17]. В то же время даже у ионных кристаллов резонансные потери до сих пор четко не обнаружены. Далее в области резонансных потерь диэлектрическая проницаемость должна возрастать с частотой [18], а у полимеров  $\epsilon''$  уменьшается с ростом частоты. Все это позволяет считать, что д.ф.п. не могут быть обусловлены резонансным поглощением в исследованных полимерах. Гартон [15] показал, что если процесс релаксации диполей или ионов обусловлен преодолением двухгорбого потенциального барьера, то диэлектрические потери могут не изменяться с частотой. Возникновение дополнительного положения равновесия на вершине потенциального барьера между основными положениями равновесия обусловлено флюктуациями молекулярных взаимодействий. Нагревание в этом случае приводит к росту  $\epsilon''$  согласно:

$$\epsilon'' = \frac{\text{const}}{T} \exp(-v/RT) \quad (1)$$

где  $T$  — абсолютная температура;  $v$  — энергия активации релаксирующей частицы;  $R$  — газовая постоянная.

Согласно (1) зависимость логарифма произведения  $\epsilon''T$  от  $1/T$  должна быть прямолинейной. Из рис. 4 видно, что для исследованных нами полимеров и сополимеров эта прямолинейность выполняется достаточно хорошо. В табл. 1 приведены значения энергии активации  $v$ , рассчитанной по наклону прямых  $\lg(\epsilon''T) — 1/T$ . Видно, что величина  $v$  имеет значение около 1 ккал/моль. Значения энергии активации для дипольно-групповых потерь в блоке и для дипольной релаксации в растворах составляют примерно от 20 до 5 ккал/моль [19, 20], т. е. движение кинетических единиц, обусловливающее д.ф.п., еще более локализовано, чем в случае дипольно-групповых потерь и дипольных потерь в растворах полимеров.

Поворотно-изомерная теория молекулярных цепей, разработанная М. В. Волькенштейном с сотр. [21], исходит из того, что линейный полимер может рассматриваться как равновесная смесь поворотных изомеров. Наличие поворотных изомеров в полимерах установлено рядом методов [21]. Как и в случае низкомолекулярных веществ при вращении вокруг —С—С—связей участки макромолекулы могут занимать ряд положений, разделенных потенциальными барьерами. Разность энергий поворотных изомеров для полиэтилена составляет 0,7—0,8 ккал/моль [22], а для полиэтилентерефталата — 2,3 ккал/моль [23]. Данных о ве-

личинах потенциалов торможения поворотных изомеров в полимерах сравнительно мало. Можно по аналогии с низкомолекулярными веществами считать, что величина потенциала торможения должна быть порядка 1—5 ккал/моль [24]. Отдельные экспериментальные данные и расчеты подтверждают правильность такой оценки [24]. Отметим, что значения энергии активации д.ф.п. также составляют 1—2 ккал/моль. Таким образом, поворотная изомеризация макромолекул создает для каждого мономерного звена несколько неэквивалентных положений равновесия, которые разделены потенциальными барьерами сложной формы. Например, если считать, что внутреннее вращение в полимерах соответствует случаю  $i^2K - K_{il}$  [21] поворотной изомерии в низкомолекулярных веществах, то потенциал торможения в этом случае характеризуется рядом положений равновесия с различными энергиями. Можно представить эффективную кривую потенциала торможения, близкую по форме к потенциальному барьери, использованному Гартоном [15]. Внешнее электрическое поле приводит к возрастанию вероятности тех поворотов вокруг единичных связей, которые ориентируют эффективные дипольные моменты отдельных групп макроцепи по направлению поля. Это должно привести к возникновению соответствующих диэлектрических потерь и поляризаций, величина которых будет определяться значениями концентрации и дипольных моментов вращающихся групп, а также потенциалом внутреннего торможения в макромолекулах, т. е. ограниченные вращения малых участков макроцепи при поворотной изомеризации макромолекулы могут быть причиной д.ф.п. При этом возможно, что изомеризация происходит не в основной цепи, а в боковых группах. В работах [25—28] показано, что у ПС и некоторых замещенных стирола в области температур  $-200$  —  $-100^\circ$  при частотах  $10^3$  —  $10^5$  гц наблюдаются максимумы поглощения механических потерь. Энергия активации для соответствующего времени релаксации составляет 1—4 ккал/моль. Авторы [25, 28] связывают эти механические потери с тепловым движением фенильной группы. Если полярный заместитель в фенильной группе занимает не *пара*-положение, то вращение кольца вокруг С—С-связи может приводить к появлению диэлектрических потерь релаксационного характера.

В заключение выражаем благодарность Н. С. Семеновой за участие в измерениях, Н. И. Малкиной и А. В. Бондаренко за помощь при определении примеси в образцах.

### Выводы

1. В области стеклообразного состояния исследовано влияние температуры ( $-180$ — $80^\circ$ ), частоты электрического поля ( $50$ — $5 \cdot 10^8$  гц) на диэлектрические потери и проницаемость атактического полистирола, трех сополимеров стирола с акрилонитрилом и четырех сополимеров стирола с  $\alpha$ -метилстиролом.

2. Установлено, что величина диэлектрических потерь названных материалов обусловлена суперпозицией дипольно-флюктуационных потерь и потерь, вызванных релаксацией молекул полярных примесей (вода, дихлорэтан).

3. Величина дипольно-флюктуационных потерь возрастает при введении в молекулу полистирола акрилонитрила и  $\alpha$ -метилстирола. Энергия активации этих потерь составляет 1—2 ккал/моль. Данные потери могут быть обусловлены ограниченными поворотами участков макромолекул или боковых групп в процессе поворотной изомеризации.

Научно-исследовательский институт  
полимеризационных пластмасс

Поступила в редакцию  
25 VIII 1967

## ЛИТЕРАТУРА

1. П. Ф. Веселовский, Е. П. Воробьева, Пласт. массы, 1963, № 2, 6.
2. А. Р. Хиппель, Диэлектрики и их применение, Госэнергоиздат, 1959.
3. F. Muller, O. Bgoens, Kolloid-Z., 140, 121, 1955.
4. Н. А. Родионова, Сб. Физика диэлектриков, Изд-во АН СССР, 1960, стр. 194.
5. F. H. Müller, F. Krum, K. Huff, Kolloid-Z., 152, 74, 1957.
6. G. C. Smith, Kolloid-Z. und Z. fur Polymere, 212, 15, 1966.
7. Б. И. Сажин, Т. П. Орлова, Высокомолек. соед., 8, 34, 1966.
8. Д. А. Дмитренко, А. М. Лобанов, Г. П. Михайлов, В. А. Шевелев, Заводск. лаб., 25, 1121, 1959.
9. М. М. Забежинский, Изд-во высш. учебн. завед., Физика, 1963, № 2, стр. 3.
10. Е. С. Вентцель, Теория вероятности, изд. 2-е, Физматгиз, 1962.
11. В. А. Баландина, Д. Б. Гуревич и др. Анализ полимеризационных пластмасс, изд-во «Химия», 1965.
12. Л. В. Краснер, Г. П. Михайлов, Высокомолек. соед., 1, 542, 1959.
13. F. Humbel, F. Jonca, P. Schegger, Helv. Phys. acta, 26, 1, 1953.
14. К. З. Фаттахов, Ж. техн. физики, 22, 343, 1952.
15. C. C. Garston, Trans. Faraday Soc., A42, 56, 1946.
16. Г. Фелих, Теория диэлектриков, Изд-во иностр. лит., 1960.
17. Г. П. Михайлов, А. М. Лобанов, Сб. Физика диэлектриков, Изд-во АН СССР, 1960, стр. 92; Ж. техн. физики, 28, 2, 1958.
18. R. J. Meakins, Progress in dielectrics, 3, 151, 1961.
19. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Успехи физ. наук, 83, 63, 1964.
20. Г. П. Михайлов, А. М. Лобанов, М. П. Платонов, Высокомолек. соед., 8, 692, 1377, 1966.
21. М. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд-во АН СССР, 1959.
22. И. И. Новак, Ж. техн. физики, 24, 18, 1954; 25, 1854, 1955.
23. Т. Н. Плиев, Докл. АН СССР, 169, 626, 1966.
24. Т. М. Бирштейн, О. Е. Птицын, Конформации макромолекул, изд-во «Наука», 1964.
25. M. Baccaredda, E. Butta, V. Frosini, J. Polymer Sci., B3, 189, 1965.
26. E. Butta, V. Frosini, Ric. Sci., 6, 3, 1964.
27. B. I. Hunt, J. G. Powles, A. E. Woodward, Polymer, 5, 323, 1964.
28. J. M. Crissman, A. E. Woodward, J. A. Sauer, J. Polymer Sci., 3, 2693, 1965.

---

## STUDY OF DIELECTRIC LOSSES IN POLYSTYRENE AND SOME OF ITS COPOLYMERS IN VITROUS STATE

*B. I. Sazhin, T. P. Orlova, A. M. Lobanov*

### Summary

Dielectric losses and permeance of polystyrene and its copolymers with  $\alpha$ -methylstyrene and acrylonitrile have been studied. In vitrous state dipole-fluctuation losses are observed, their value depends on content of polar units in macromolecule. If purification is not satisfactory on the phone of dipole-fluctuation losses relaxation ones are observed. The are related to remains of polar admixtures.

---