

УДК 678.01:53

О СВЯЗИ ПРОЦЕССОВ ДИПОЛЬНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ПОЛИМЕРА
В БЛОКЕ И В РАСТВОРЕ

Д. М. Миркамилов, М. П. Платонов

Исследование двухкомпонентных систем, состоящих из полимера и низкомолекулярной жидкости, имеет большое значение, поскольку к таким системам относятся как растворы полимеров, так и пластифицированные полимеры [1]. Применение диэлектрического метода к исследованию веществ, содержащих полярные группы, в ряде случаев позволяет выявить специфические формы теплового движения. Например, в полярных аморфных полимерах наблюдаются два типа диэлектрических потерь [2, 3], обусловленных различными механизмами процесса установления дипольной ориентации. Первый тип потерь, который наблюдается в высокозластическом состоянии, называют дипольно-сегментальным (α) процессом. Этот процесс характеризуется большими временами релаксации ($\sim 0,1$ сек. при температуре стеклования) и большими значениями кажущейся энергии активации (в ряде случаев больше 30 ккал/моль) и в соответствии с современными представлениями [4–6] обусловлен кооперативным движением полимерных цепей, содержащих полярные группы. Второй тип потерь наблюдается в стеклообразном состоянии полимера и называется дипольно-групповым (β) процессом. Иногда этот процесс можно наблюдать при температурах выше температуры стеклования [7, 8]. Дипольно-групповой процесс локализован в малом объеме и обусловлен переориентацией полярных групп при «замороженной» цепи в том смысле, что подвижность атомной группы, содержащей диполь, превышает подвижность цепи. Он характеризуется малыми значениями времен релаксации и энергии активации (20 ккал/моль и ниже).

В многих полимерах наблюдается один асимметричный максимум фактора потерь или $\text{tg } \delta$, вследствие взаимного наложения дипольно-сегментального (ДС) и дипольно-группового (ДГ) процессов, так называемый совмещенный ($\alpha\beta$) процесс. Отчетливое наблюдение ДС- и ДГ-процессов возможно при понижении частоты электрического поля, при повышении внешнего давления, при сополимеризации и т. д. В частности, для полибутилметакрилата (ПБМА) при звуковых частотах наблюдается один совмещенный процесс [9]. При сополимеризации бутилметакрилата со стиролом [10] с увеличением содержания стирола появляется вторая область дисперсии ДГ типа. Проявление диэлектрических потерь ДГ типа наблюдается также при увеличении давления [11]. Во всех случаях при повышении температуры наблюдается совмещение ДГ- и ДС-процессов. В настоящее время нет единой точки зрения на процесс релаксации поляризации, наблюдаемый при температурах много выше температуры стеклования.

В разбавленных растворах полярных полимеров в неполярных растворителях также наблюдается процесс установления дипольной поляризации.

Возникает вопрос о сопоставлении и связи наблюдаемых процессов реакции поляризации в блоке и в растворе, которые обусловлены переориентацией полярных кинетических групп макромолекул.

С этой целью нами были исследованы диэлектрические свойства двухкомпонентной системы ПБМА + толуол в интервале температур -160° — -110° с содержанием ПБМА от 81 до 0,5 вес. %. ПБМА — типичный представитель аморфного полярного полимера, толуол — слабополярная низкомолекулярная жидкость. Система ПБМА + толуол совместима и образует истинные растворы.

Методика измерений

Образцы ПБМА были синтезированы в ИВС АН СССР Н. Н. Ивановым. ПМБА был освобожден от низкомолекулярных примесей переосаждением из бензольных растворов метанолом. Сушку полимера проводили при остаточном давлении 10^{-2} мм и 40° . В качестве растворителя использовали толуол марки ч.д.а. Приготовление образцов и определение содержания компонентов проводили так же, как в работе [12].

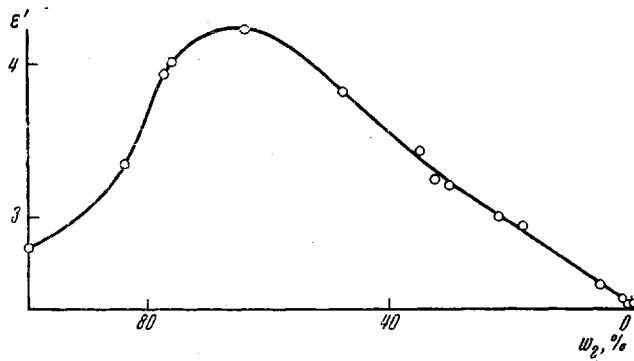


Рис. 1. Зависимость ϵ' от весового содержания ПБМА в системе ПБМА + толуол при частоте $6 \cdot 10^4$ Гц и 20°

Основная методическая задача состояла в определении диэлектрической проницаемости (ϵ') образцов различной консистенции. Ее решение было выполнено в два этапа.

На первом этапе была получена зависимость ϵ' от концентрации компонентов только при одной температуре (20°) и при одной фиксированной частоте ($6 \cdot 10^4$ Гц) (рис. 1). Для получения этой зависимости была разработана методика приготовления образцов, калиброванных по толщине, которая заключалась в следующем. На стальной цилиндр с хорошо отшлифованной торцевой поверхностью помещали алюминиевую фольгу (нижний электрод) с навеской образца около 0,4 г. На образец прикладывали верхний электрод меньшего размера диаметром 37 мм и затем толстое стекло. Между стеклом и стальным цилиндром сбоку от образца (по периметру) располагали 6 калиброванных по толщине (0,3 мм) стальных каленых пластинок. Сверху на стекло ставили деревянный цилиндр. Всю систему нагревали до температуры, превышающей температуру текучести образца, и помещали под пресс. При прессовании образец растекался между электродами и сплющивался до толщины, определяемой стальными пластинками. Не вынимая образца (в противном случае его размеры неизбежно изменились бы), производили измерение емкости на кумете БМ-211а фирмы «Тесла». Собственная емкость ячейки составляла 34,6, паразитная — 6 пФ.

С целью проверки методики были измерены значения емкости трех образцов блочного ПБМА. Значения емкости совпали с погрешностью $\pm 0,5$ пФ и составили в среднем 102,5 пФ.

На втором этапе проводили измерения емкости и $\operatorname{tg} \delta$ при различных температурах и частотах электрического поля на приборах МЛЕ-1 и куметр (в том числе при 20° и частоте 60 кГц) не калиброванных по толщине образцов, приготовленных обычным прессованием. Значения собственной емкости C_0 этих образцов (необходимое для определения ϵ' и ϵ'') определяли на основании рис. 1 для соответствующих весовых долей компонентов.

Определение ϵ' и ϵ'' растворов ПБМА в толуоле проводили по методике, описанной в [13].

Экспериментальные результаты

На рис. 2 представлены зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' и фактора потерь ϵ'' от логарифма частоты для двухкомпонентной системы ПБМА + толуол с содержанием полимера 81 вес. %. Видно, что фактор потерь проходит через четко выраженный симметричный максимум, положение которого смещается в область более высоких частот при повышении температуры, а величина увеличивается. В области дисперсии величина ϵ' падает при повышении частоты. Аналогичные зависимости получены и для других исследованных нами систем.

На рис. 3 представлена зависимость ϵ'' от температуры при различных частотах для двухкомпонентной системы ПБМА + толуол, содержащей 31 % полимера. Видно, что при температурах выше -95° , т. е. в той области температур, где толуол находится в жидком состоянии, наблюдается симметричный максимум фактора потерь. При температурах ниже -95° рассматриваемая система находится в стеклообразном состоянии. В этом случае также наблюдается релаксационный процесс установления дипольной ориентации. По-видимому, этот процесс обусловлен переориентацией молекул толуола, обладающих небольшим постоянным дипольным моментом ($0,4 D$), так как величина максимума ϵ'' уменьшается при уменьшении концентрации толуола в системе, и уже при содержании 19 % толуола в ПБМА этот релаксационный процесс практически не наблюдается.

Зависимость ϵ'' от температуры для системы ПБМА + толуол с различным содержанием компонентов изображена на рис. 4. Во всех случаях зависимость ϵ'' от температуры изображается колоколообразной симметричной кривой. Величина фактора потерь в области максимума (ϵ''_{\max}) уменьшается по мере уменьшения ПБМА в системе, а положение области максимума фактора потерь смещается в сторону более низких температур. При малом содержании ПБМА это смещение невелико, но зависимость ϵ''_{\max} от концентрации сохраняется.

Пунктиром на рис. 4 обозначена зависимость ϵ''_{\max} от весовой концентрации ПБМА. В области малых концентраций ПБМА эта зависимость почти прямолинейна. Искривление ее при большем содержании ПБМА в системе может быть обусловлено уширением спектра времен релаксации.

С целью оценки ширины спектра времен релаксации была построена зависимость гиперболического арксинуса $\epsilon''_{\max} / \epsilon''$ от логарифма частоты для всех исследованных систем (рис. 5). Наклон прямых зависит от параметра распределения спектра времен релаксации Фуосса и Кирквуда a , так как $\epsilon'' = \epsilon''_{\max} \operatorname{sh} \left[a \cdot \ln \frac{f}{f_{\max}} \right]$ [14], где f_{\max} — частота, при которой ϵ'' имеет максимальное значение.

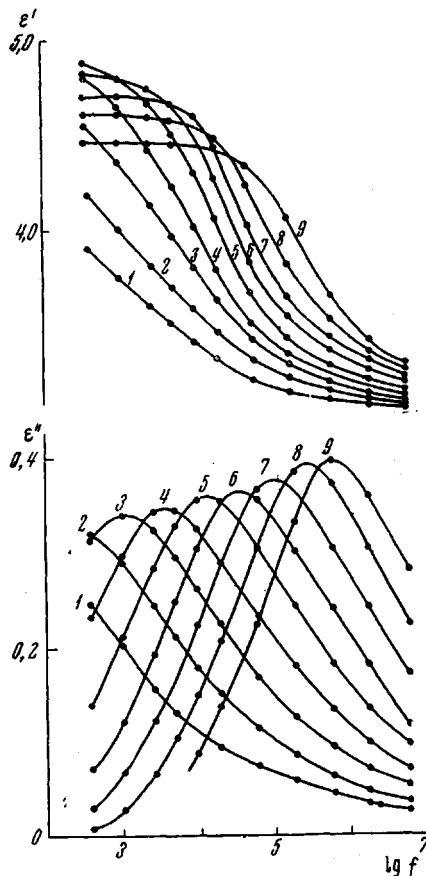


Рис. 2. Зависимости ϵ'' и ϵ' от логарифма частоты для двухкомпонентной системы ПБМА + толуол с содержанием полимера 81 вес. % при температурах:

1 — 20; 2 — 10; 3 — 0; 4 — 10; 5 — 20; 6 — 30; 7 — 40; 8 — 50; 9 — 60°

Из рис. 5 видно, что наклон прямых увеличивается по мере уменьшения ПБМА в системе, т. е. спектр времен релаксации сужается. Спектр времен релаксации сужается также и при повышении температуры. Значения параметра α представлены в таблице; w_2 , % соответствует процентному содержанию ПБМА в системе.

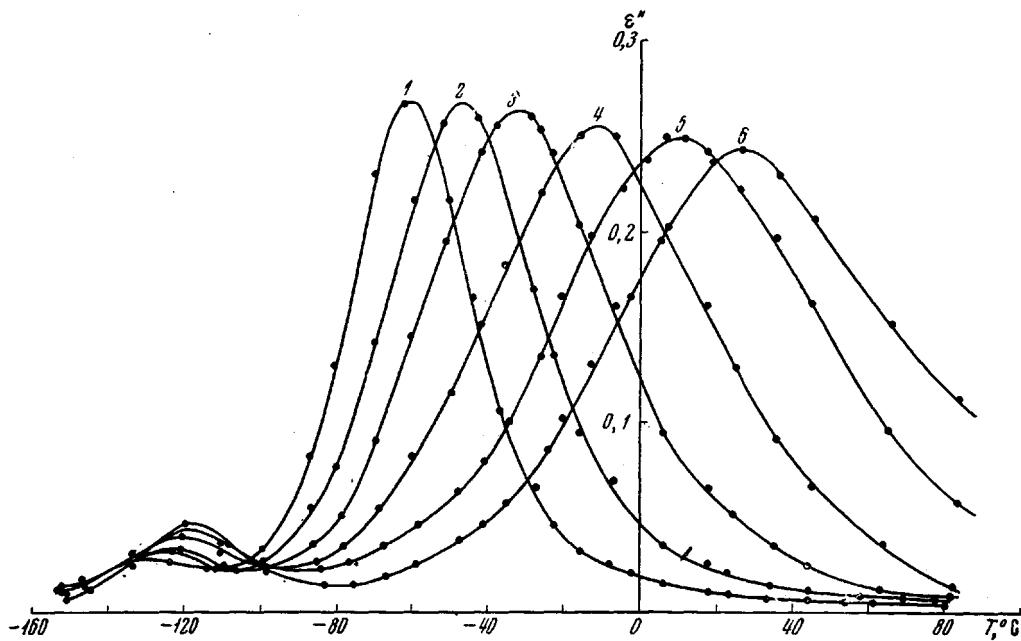


Рис. 3. Зависимости ϵ'' от температуры для двухкомпонентной системы ПБМА + толуол с содержанием 31% полимера при частотах:
1 — 0,06; 2 — 0,2; 3 — 0,65; 4 — 2; 5 — 6; 6 — 13 Мгц

На рис. 6 представлена зависимость $\lg f_{\max}$ от обратной абсолютной температуры для ПБМА и двухкомпонентной системы ПБМА + толуол. Видно, что эти зависимости изображаются в виде веера кривых. Они сходятся в одной точке, соответствующей частоте 10^{12} Гц при $1/T = 0$. Эти зависимости имеют криволинейный вид. Наклон к оси абсцисс характеризует энергию активации, которая убывает по мере повышения температуры.

На рис. 7 изображена зависимость энергии активации от содержания ПБМА в системе ПБМА + толуол. При более низких температурах энер-

Значения параметра распределения времен релаксации α
для системы ПБМА + толуол

T , °C	w_2 , %						
	81	63	57	31	17	5	2
-40	—	—	—	0,65	—	—	—
-20	0,3	0,4	0,45	0,7	0,8	0,85	0,9
0	0,34	—	0,5	—	—	—	—
20	0,37	—	—	—	—	—	—

гия активации больше. Это различие сглаживается при переходе от полимера в блоке к полимеру в растворе. Для растворов данного полимера концентраций от 2 до 0,5%, а также для ряда других полимеров в растворе [15] энергия активации остается постоянной при изменении температуры во всем интервале жидкого состояния растворителя.

Зависимости температуры, при которой фактор потерь имеет максимальное значение при фиксированной частоте (в данном случае равной 10^5 Гц), T_{\max} от весовой доли w_2 , от объемной доли φ_2 и от мольной доли x_2 ПБМА в системе ПБМА + толуол, приведены на рис. 8 и соответствуют

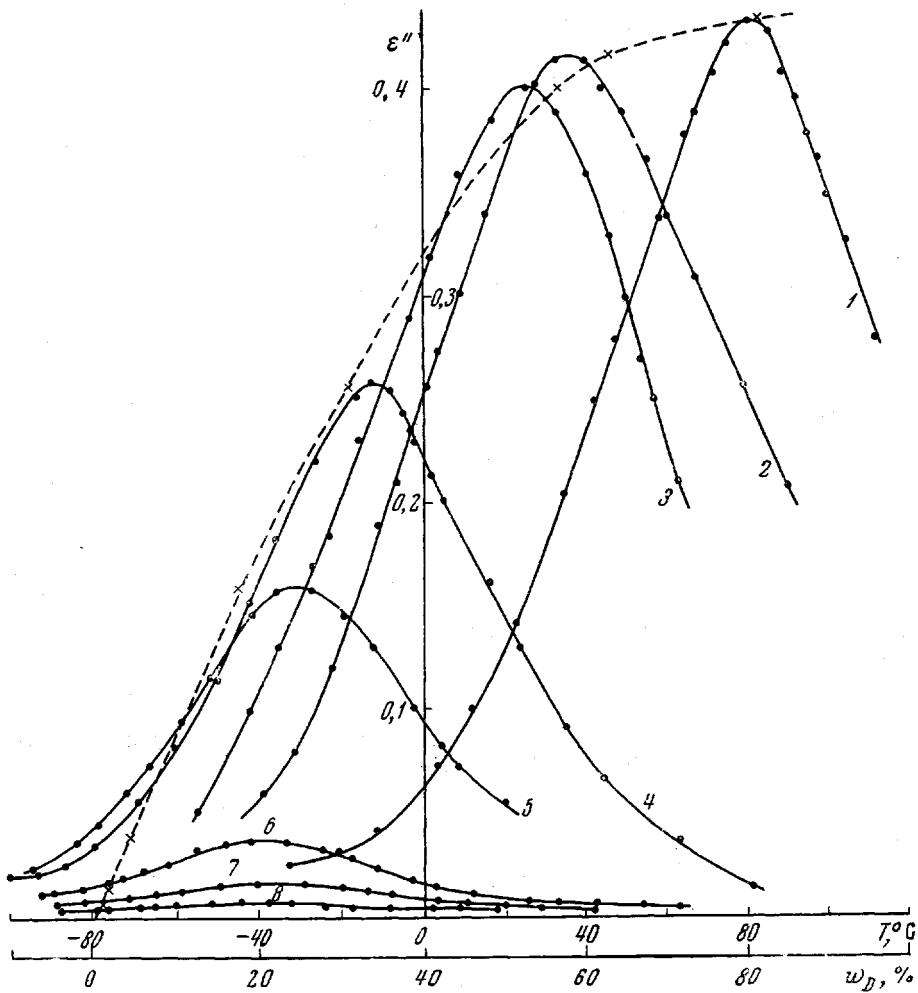


Рис. 4. Зависимости ϵ'' от температуры для системы ПБМА + толуол с различным содержанием ПБМА:

1 — 81; 2 — 63; 3 — 57; 4 — 31; 5 — 17; 6 — 5; 7 — 2; 8 — 0,5 вес.%. Частота 2 Мгц. (Пунктиром обозначена зависимость ϵ''_{\max} от весового содержания ПБМА)

кривым 1, 2 и 3. Следует отметить, что объемная доля оценивалась по формуле

$$\varphi_2 = w_2 \cdot \rho_{12}(T_{\max}) / \rho_2(T_{\max}),$$

где $\rho_{12}(T_{\max})$ и $\rho_2(T_{\max})$ — плотности двухкомпонентной системы и полимера при температуре T_{\max} , т. е. с учетом температурного коэффициента объемного расширения как двухкомпонентной системы, так и полимера. Из рис. 8 видно, что при пластификации ПБМА толуолом вплоть до его растворения изменение T_{\max} велико и составляет 185° , что позволяет выявить нелинейную зависимость T_{\max} от w_2 , φ_2 , x_2 .

Обсуждение экспериментальных результатов

На основании изложенных выше экспериментальных данных можно заключить, что различные параметры, характеризующие процесс установления дипольной ориентации, при переходе от полимера в блоке к поли-

меру в растворе изменяются плавно. Наибольшее изменение f_{\max} , ΔU , а наблюдалось при меньших температурах. Например, из рис. 6 видно, что частота $f_{\max} = 1/2\pi$ при 50° ($1/T = 3,1 \cdot 10^{-3}$) для полимера в растворе больше, чем для полимера в блоке в 10^6 раз, в то время как при температуре, много выше температуры стеклования, это различие не превышает одного порядка.

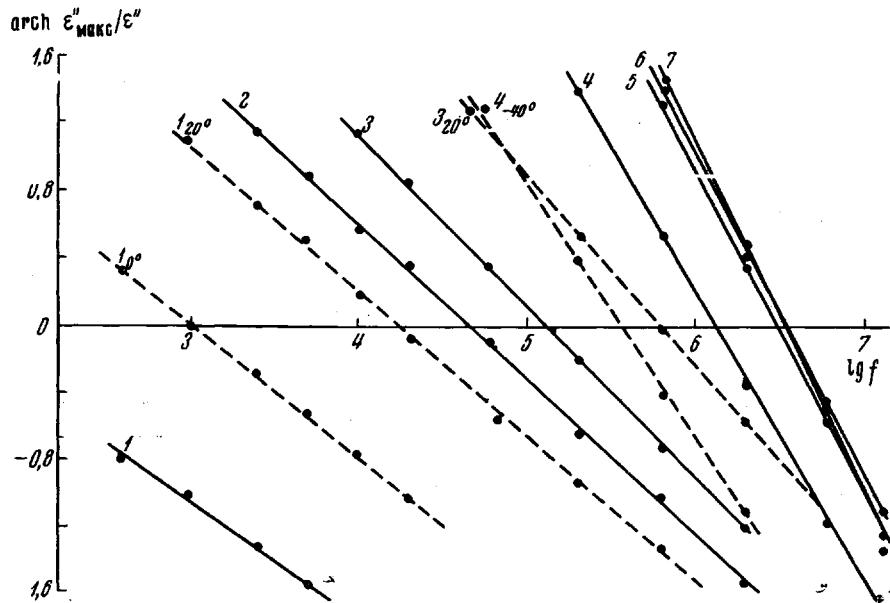


Рис. 5. Зависимости $\text{arch } \epsilon''_{\max} / \epsilon''$ от логарифма частоты для двухкомпонентной системы с содержанием ПБМА:

1 — 81; 2 — 63; 3 — 57; 4 — 31; 5 — 17; 6 — 5 и 7 — 2% при -20° . (Пунктирные кривые соответствуют температурам, указанным около кривых)

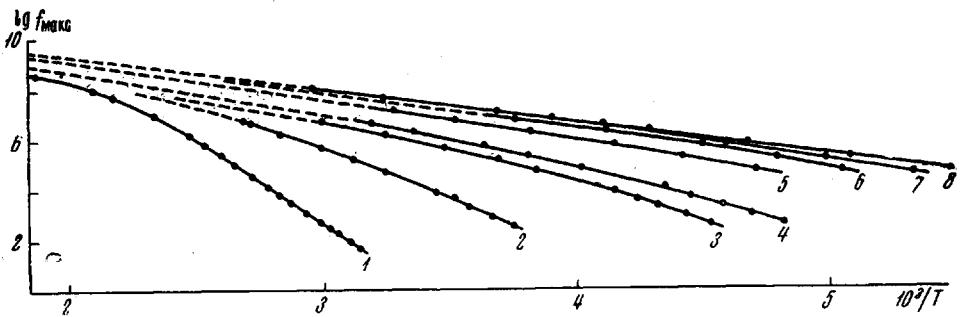


Рис. 6. Зависимости $\lg f_{\max}$ от обратной абсолютной температуры для ПБМА и двухкомпонентной системы ПБМА + толуол

Кривая 1 соответствует блочному ПБМА [10]; 2—7 — образцам системы с содержанием 81, 63, 57, 31, 17, 5% ПБМА, соответственно; 8 — общая кривая для растворов ПБМА в толуоле концентраций 2, 1 и 0,5% полимера

Это значит, что механизм переориентации кинетических групп в сильной степени зависит от соотношения температуры и межцепного взаимодействия.

Криволинейный вид зависимости $\lg f_{\max}(1/T)$ (см. рис. 6) и сильная зависимость T_{\max} от содержания толуола в системе (рис. 8) свидетельствует о том, что совмещенный процесс не определяется процессом

ДГ-типа. Этот процесс, по-видимому, ближе к процессу ДС-типа, о чем свидетельствует сильное влияние пластификации на T_{\max} .

Величина T_{\max} является аналогом температуры стеклования [2], поэтому значительный интерес представляет рассмотрение применимости правила равных мольных долей [16] и правила равных объемов [17]. Из рис. 8 видно, что при введении в ПБМА толуола до 40% наблюдается линейная зависимость T_{\max} как от мольной доли x_2 , так и от объемной доли φ_2 , и трудно отдать предпочтение применимости того или иного правила. Однако во всем интервале концентраций зависимость $T_{\max}(x_2)$ оказывается ближе к линейной, чем зависимость $T_{\max}(\varphi_2)$. Это обстоятельство позволяет заключить о лучшем соблюдении в данном случае правила равных мольных долей.

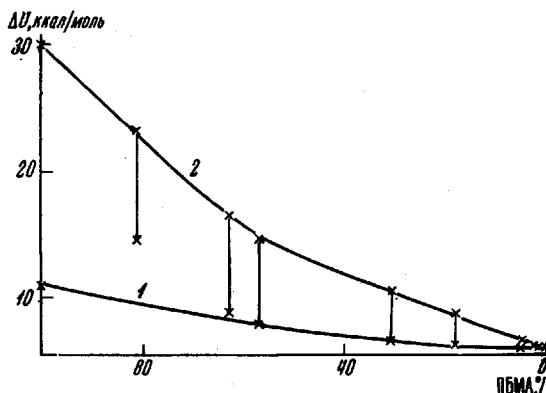


Рис. 7. Зависимости энергии активации от содержания ПБМА в системе ПБМА + толуол. Кривая 1 соответствует наиболее высоким температурам эксперимента; кривая 2 — наиболее низким

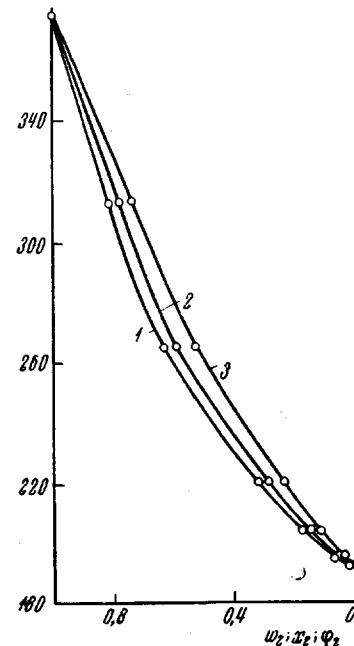


Рис. 8. Зависимости T_{\max} от весовой доли w_2 (1), объемной доли φ_2 (2) и от мольной доли полимера x_2 (3)

С целью нахождения эмпирического выражения для зависимости T_{\max} от содержания толуола в системе ПБМА + толуол было построено несколько зависимостей, из которых наиболее линейной оказалась функция $1/T_{\max}(x_2)$ (рис. 9). Следует отметить, что при малом содержании ПБМА ($< 2\%$) не наблюдается зависимости T_{\max} от концентрации.

Если обозначить через T_{Π} и T_0 соответственно значения абсолютной температуры при фиксированной частоте для ПБМА в блоке и в растворе при бесконечном разбавлении, то аналитическое выражение этой прямой будет иметь вид:

$$\frac{1}{T_{\max}} = \left(\frac{1}{T_{\Pi}} - \frac{1}{T_0} \right) x_2 + \frac{1}{T_0}.$$

Согласно [16], при не слишком большом содержании пластификатора уменьшение температуры стеклования на ΔT пропорционально мольной доле пластификатора. Это положение оказывается справедливым и в нашем случае, но не для всего диапазона концентраций. Действительно,

$$\begin{aligned} \Delta T = T_{\Pi} - T_{\max} &= \frac{T_{\max}}{T_0} [(T_0 - T_{\Pi}) \cdot x_2 + (T_{\Pi} - T_0)] = \\ &= \frac{T_{\max}}{T_0} (T_{\Pi} - T_0) \cdot x_1, \end{aligned} \quad (1)$$

где x_1 — мольная доля пластификатора. Выражение (1) описывает наблюдаемые экспериментальные данные с погрешностью, не превышающей 3%.

В данном случае соотношение Журкова [16] выполняется в той мере, в какой можно пренебречь изменением значения T_{\max} по сравнению с ΔT . Соотношение (1) может быть переписано в виде

$$\frac{T_p - T_{\max}}{T_{\max}} = \frac{T_p - T_0}{T_0} \cdot x_1 \quad (2)$$

Из выражения (2) видно, что пластифицирующий эффект тем сильнее, чем больше разница между T_p и T_0 , которое, в частности, определяется частотой приложенного поля.

Таким образом, действительно T_{\max} можно рассматривать как аналог температуры стеклования и считать, что совмещенный процесс определяется, в основном, процессом ДС-типа.

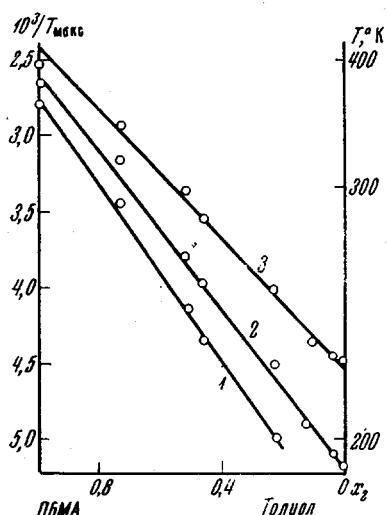


Рис. 9. Зависимости $1/T_{\max}$ от мольной доли ПБМА в системе ПБМА — толуол при $\lg f$, равном 4,5 (1); 5,0 (2) и 5,5 (3)

Величина диэлектрических потерь в области максимума (рис. 4), как и следовало ожидать, убывает при уменьшении числа поллярных групп в единице объема N_0 . Уменьшение ε''_{\max} , медленное при достаточно большом содержании полимера, становится более резким при малом содержании ПБМА в двухкомпонентной системе. Это обстоятельство может быть связано с тем, что при пластификации сужается спектр времен релаксации (параметр $\alpha \rightarrow 1$) (см. таблицу), но так как $\varepsilon''_{\max} \sim \alpha \cdot N_0$, то уменьшение ε''_{\max} при уменьшении N_0 частично компенсируется увеличением α .

Следует отметить, что наблюдается большое сходство изменения параметров диэлектрической релаксации при пластификации и при повышении температуры. Например, f_{\max} увеличивается (τ падает), спектр времен релаксации сужается ($\alpha \rightarrow 1$), энергия активации ΔU уменьшается. Частота области максимума фак-

тора потерь для ПБМА в блоке при температуре, намного превышающей температуру стеклования полимера, составляет $\sim 10^8$ Гц, что незначительно отличается от f_{\max} раствора ПБМА. Величина α по данным работы [10] порядка 0,9, т. е. близка к значению, полученному нами для ПБМА в растворе. Энергия активации составляет 11 ккал/моль, а по нашим данным для раствора ПБМА в толуоле — 6 ккал/моль.

Таким образом, как времена релаксации, так и энергия активации процесса установления дипольной ориентации ПБМА в растворе не сильно отличаются от соответствующих величин в блочном полимере при температуре, намного превышающей температуру стеклования T_c . В том и другом случае спектр времен релаксации узкий. Поэтому можно думать, что механизм так называемого единого процесса в блоке при $T \gg T_c$ и в растворе отличается незначительно.

По-видимому, при переходе от совмещенного процесса к единому процессу как при повышении температуры, так и при пластификации, происходит ослабление влияния межцепочных контактов (узлов) на время диэлектрической релаксации (в первом случае за счет более интенсивного микроброуновского движения, а во втором — за счет ослабления величины

межцепного взаимодействия), вследствие чего кооперативность диэлектрически активных перегруппировок участков полимерных цепей уменьшается. Поэтому наблюдается сильная зависимость ΔU от содержания пластификатора в системе при более низкой температуре и слабая при температуре, повышающей температуру стеклования (рис. 7).

Сужение спектра времени релаксации также указывает на увеличение однородности состояний кинетических групп при пластификации полимера или при повышении температуры, что может быть вызвано уменьшением числа сильных связей между цепями (узлов).

Отличие совмещенного ($\alpha\beta$) процесса от единого процесса, по-видимому, состоит в наличии и отсутствии сильных связей между цепями, способных влиять на кооперативность процесса установления дипольной ориентации.

Отличие единого процесса в блоке и в растворе состоит в различном окружении полярной кинетической группы: в первом случае — группы атомов полимерных цепей, а во втором — молекулы растворителя, которое, как видно из экспериментальных данных, не слишком сильно влияет на параметры молекулярной релаксации. В том и другом случае цепь подвижна. Единый процесс нельзя отнести ни к ДГ-типу, где основная цепь заморожена, ни к ДС-типу — кооперативному процессу. В то же время этот процесс обладает свойствами, типичными для ДГ- и ДС-процессов, а именно, как и ДГ-процесс — единый процесс локализован, а подвижность цепи присуща ДС-процессу.

Можно представить, что переход к единому процессу происходит двумя путями.

С одной стороны, ДГ-процесс определяет совмещенный процесс [18], и по мере увеличения температуры или степени пластификации происходит уменьшение барьера внутреннего вращения из-за увеличения амплитуды крутильных колебаний в основной цепи, которая, как было показано для полиметилакрилата и полиметилметакрилата [19—21], существенно влияет на потенциал торможения вращения диполя. Экспериментальные результаты о влиянии пластификации на время релаксации ДГ-процесса [12, 22—27] не противоречат возможности такого механизма.

С другой стороны, ДС-процесс определяет совмещенный, и по мере увеличения температуры или степени пластификации (при любом молекулярном механизме) происходит уменьшение кооперативности ДС-процесса [4, 28]. В первом приближении этот механизм также можно рассматривать как переориентацию кинетической единицы через локальный потенциальный барьер в среде с внешней эффективной «коллективной» вязкостью [29].

По-видимому, в реальных полимерах присутствуют оба механизма перехода к единому процессу, причем в зависимости от строения полимера тот или иной механизм может быть основным. Именно поэтому, очевидно, отсутствует корреляция между интенсивностями ДГ- или ДС-процессов в блоке и единым процессом в растворах полимеров (см., например, диэлектрическое поведение полиметилметакрилата различного стереорегулярного строения в блоке и в растворе [13, 24, 30]).

На основании изложенных выше экспериментальных данных для ПБМА мы отаем предпочтение второму механизму. Второй механизм, очевидно, является определяющим и для изотактического ПБМА, в котором не наблюдается диэлектрических потерь ДГ типа [31]; однако в толуоле концентрации 0,5—2% имеет место единый процесс с энергией активации 5,4 ккал/моль, интенсивность которого незначительно отличается от интенсивности процесса для раствора атактического (или синдиотактического) ПБМА равных концентраций.

В заключение еще раз отметим сильное влияние межцепного взаимодействия на параметры, характеризующие совмещенный процесс ПБМА.

Мы глубоко признательны Н. Н. Иванову за любезное предоставление образцов полибутилметакрилата. Считаем своим приятным долгом поблагодарить Т. И. Борисову, Л. Л. Бурштейн, Ю. Я. Готлиба, Е. В. Кувшинского и А. М. Лобанова за помощь при обсуждении экспериментальных данных.

Выводы

1. Проведено исследование диэлектрических свойств (ϵ' и ϵ''), а также релаксации поляризации двухкомпонентной системы полибутилметакрилат + толуол в широком интервале температур и частот.

2. Показано, что для системы полибутилметакрилат + толуол с большим содержанием полимера время релаксации, энергия активации и параметр распределения времен релаксации существенно зависят от межцепного взаимодействия при низких температурах и значительно меньше при высоких.

3. Предложено эмпирическое выражение для описания зависимости температуры области максимума диэлектрических потерь от состава системы.

4. Сопоставление закономерностей изменения параметров молекулярной релаксации при пластификации и при повышении температуры указывает на общность механизма процесса установления дипольной ориентации. Рассмотрены два возможных механизма изменения форм теплового движения при пластификации, приводящих к единому релаксационному процессу и объясняющих наблюдаемые экспериментальные результаты.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
18 III 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, изд-во «Химия», 1967.
2. Г. П. Михайлов, Успехи химии, 24, 875, 1955.
3. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Успехи физ. наук, 83, 63, 1964.
4. F. Cieche, J. Appl. Phys., 26, 738, 1955.
5. G. Adam, Kolloid-Z., 180, 11, 1962.
6. Ю. Я. Готлиб, Укр. физич. ж., 7, 709, 1962.
7. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Высокомолек. соед., 2, 619, 1960.
8. Г. П. Михайлов, А. М. Лобанов, Физика твердого тела, 5, 1947, 1963.
9. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Ж. техн. физики, 28, 137, 1958.
10. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, А. С. Нигманходжаев, Высокомолек. соед., 8, 969, 1966.
11. G. Williams, D. A. Edwards, Trans. Faraday Soc., 62, 1329, 1966.
12. А. М. Лобанов, Д. М. Миркамилов, М. П. Платонов, Высокомолек. соед., А10, 1116, 1968.
13. Г. П. Михайлов, А. М. Лобанов, М. П. Платонов, Высокомолек. соед., 8, 692, 1966.
14. J. G. Kirkwood, R. M. Fuoss, J. Chem. Phys., 9, 329, 1941.
15. Г. П. Михайлов, А. М. Лобанов, М. П. Платонов, Высокомолек. соед., 8, 1377, 1966.
16. С. Н. Журков, Труды I и II конференций по высокомолекулярным соединениям, Изд-во АН СССР, 1945, стр. 66.
17. В. А. Каргин, Ю. М. Малинский, Докл. АН СССР, 73, 967, 1950.
18. Ю. Я. Готлиб, Физика твердого тела, 6, 2938, 1964.
19. Ю. Я. Готлиб, А. А. Даринский, Высокомолек. соед., 7, 1737, 1965.
20. Т. М. Бирштейн, Ю. Я. Готлиб, Ф. П. Григорьева, Тезисы докл. XIII конференции ИВС АН СССР, 1966, стр. 25.
21. Ю. Я. Готлиб, Ф. П. Григорьева, Высокомолек. соед., А10, 339, 1968.
22. R. M. Fuoss, J. Amer. Chem. Soc., 63, 378, 1941.
23. Г. П. Михайлов, А. М. Лобанов, Д. М. Миркамилов, Высокомолек. соед., 8, 1351, 1966.
24. П. Ф. Веселовский, В. К. Матвеев, Высокомолек. соед., 6, 1221, 1964.
25. Г. П. Михайлов, А. М. Лобанов, Д. М. Миркамилов, Высокомолек. соед., А10, 826, 1968.

26. П. Ф. Веселовский, И. А. Гандельман, Труды Ленинградского политехн. ин-та им. М. И. Калинина, 1965, № 255, 148.
27. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, А. С. Нигманходжаев, Высокомолек. соед., 8, 991, 1966.
28. F. Vieche, J. Chem. Phys., 21, 1850, 1953.
29. Ю. Я. Готлиб, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Прага, 1965, стр. 441.
30. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Высокомолек. соед., 2, 619, 1960.
31. Т. И. Борисова, Л. Л. Бурштейн, Г. П. Михайлов, Высокомолек. соед., 4, 1479, 1962.

CORRELATION OF DIPOLE POLARIZATION OF POLYMER IN MASS AND IN SOLUTION

D. M. Mirkamilov, M. P. Platonov

Summary

Effects of plasticizing on relaxation combined process in polybutylmethacrylate (PBMA) has been studied in course of transition from block to solution in toluene has been studied. Increase of toluene content decreases effect of interchain interaction on combined ($\alpha\beta$) process, in system PBMA-toluene. Determining influence of α -process on $\alpha\beta$ one in PBMA has been inferred. Empirical expression for correlation of temperature of maximum losses with molar share of plasticizer has been proposed. On the basis of experimental data it has been concluded that $\alpha\beta$ -process is transferred in united process which is neither α nor β one. Idea about common mechanism of dielectric relaxation for polymer in block much above glass temperature and in diluted solutions has been suggested.