

## ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И СТРОЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ НА ИХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ПРОНИЦАЕМОСТЬ

*Берикетов А.С., Баскова А.А., Михитаев А.К.,  
Коршак В.В.*

Современное развитие электротехники характеризуется применением разнообразных по свойствам диэлектриков, среди которых важное место занимают материалы на основе полимерных соединений [1, 2]. Однако для успешного использования полимеров в качестве диэлектриков различного назначения необходимо получать высокомолекулярные соединения с заданной диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$  в широком диапазоне ее значений.

Эмпирическое решение поставленной задачи весьма сложно. Полезные практические результаты можно получить скорее расчетным путем, используя различные приближения. Поэтому для оценки значения  $\epsilon$  был предложен ряд методов [3], одним из которых является расчет  $\epsilon$  по величине плотности энергии когезии (отношению теплоты испарения  $E$  к мольному объему  $V$ ). Для полимера это соотношение можно записать следующим образом:

$$\epsilon = 0,303 \left( \frac{E}{V} \right)^{4/3} = 0,303\delta, \quad (1)$$

где  $\delta$  — параметр растворимости, определяемый как квадратный корень плотности энергии когезии.

На примере ряда простых по строению полимеров в работе [3] было показано, что соотношение (1) дает результат, удовлетворительно согласующийся с экспериментом. Вместе с тем следует отметить, что это соотношение, хотя и имеет практическое значение при идентификации исследуемых веществ, однако в записанной форме не пригодно для прогнозирования  $\epsilon$  прежде всего потому, что в него входят параметры (плотность или параметр растворимости), которые определяются экспериментально.

Однако такое затруднение можно обойти, если принять во внимание определение коэффициента упаковки  $K$  [4]

$$K = \frac{N_A \sum_i W_i}{V},$$

где  $N_A \sum_i W_i$  — ван-дер-ваальсовый объем. Тогда соотношение (1) можно преобразовать к виду

$$\epsilon = 0,303 \left( \frac{KE}{N_A \sum_i W_i} \right)^{4/3}$$

Учитывая, что, согласно работе [5], произведение  $KE$  есть эффективная энергия когезии  $\Delta E_i^*$ , которая может быть представлена в виде суммы соответствующих инкрементов, получим

$$\epsilon = 0,303 \left( \frac{\sum_i \Delta E_i^*}{N_A \sum_i W_i} \right)^{4/3},$$

где  $\sum_i \Delta E_i^*$  — инкременты, характеризующие вклад каждого атома, оп-

ределяемого электронной подсистемой  $\sum_i \Delta E_i^*$  и сильным межмолекулярным взаимодействием  $\sum_i \Delta E_i^\pi$  полярных групп. При этом

$$\sum_i \Delta E_i^* = \sum_i \Delta E_i^* + \sum_i \Delta E_i^\pi \quad (2)$$

С учетом выражений (2) формулу для расчета диэлектрической проницаемости можно записать в следующем виде:

$$\epsilon = 0,303 \left[ \frac{\sum_i \Delta E_i^*}{N_A \sum_i W_i} + \frac{\sum_i \Delta E_i^\pi}{N_A \sum_i W_i} \right]^{1/2} \quad (3)$$

Эффективную мольную энергию когезии повторяющихся звеньев нетрудно найти суммированием соответствующих инкрементов  $\sum_i \Delta E_i^*$  [5], учитывая природу атомов и тип межмолекулярного взаимодействия. Вандерваальсовый объем рассчитывается по методике, предложенной в работе [4].

*Таблица 1*  
Экспериментальные и расчетные значения диэлектрической проницаемости полимеров

Полимер	$\sum_i \Delta E_i^*$ , МДж/моль	$N_A \sum_i W_i$ , м <sup>3</sup> /моль	Значение $\epsilon$	
			эксперимент	расчет
ПЭ	5413,5	20,6	2,2–2,4	2,4
ПП	8120,2	31,1	2,3	2,3
ПС	23045	66,1	2,5	2,7
ПВХ	11078,4	29,5	2,8–3,05	2,8
ПВДХ	16747,4	41,7	2,9	2,9
ПТФЭ	5019,6	34,4	2,0–2,1	1,8
ПХТФЭ	10760,0	39,6	2,5	2,4
ПММА	21130,2	58,4	2,4–3,7	2,8
Полиэтилметакрилат	23836,9	67,9	2,7	2,7
Полибутилметакрилат	29252,9	89,6	2,5	2,6
ПАН	19370,4	32,5	3,1–4,2	3,4
ПЭТФ	43651,4	102,4	3,1	2,9
ПВА	25224,6	47,3	3,2	3,2
Полиоксилэтилен	10102,1	17,9	3,1–3,6	3,5
Полиамид-6,6	89904,8	139,2	3,8	3,5
Поли- <i>o</i> -хлористирол	21912,02	76,8	2,5	2,4

Как видно, при таком подходе задача прогнозирования диэлектрической проницаемости полимера существенно упрощается, так как в формулу (3) теперь входят величины, для определения которых не требуется инструментальных измерений.

По соотношению (3) было обработано 16 полимеров [3] различной природы и полярности на машине ЕС-1020 методом наименьших квадратов для более точного определения регрессионных зависимостей между значением  $\epsilon$  и плотностью энергии когезии. В качестве исходных данных взяты наиболее надежные результаты измерения этих величин, известные из литературы [3, 6, 7]. Условием оптимальной аппроксимации регрессии служил выбор коэффициентов при аргументах, минимизирующий средний квадрат отклонения расчетных величин от экспериментальных данных.

С помощью этой процедуры получено новое соотношение, наилучшим образом выражющее  $\epsilon$  в форме

$$\epsilon = 0,127 \left[ \frac{\sum_i \Delta E_i^a}{N_A \sum_i W_i} + \frac{\sum_i \Delta E_i^n}{N_A \sum_i W_i} \right]^{1/2} + 0,304 \quad (4)$$

В табл. 1 представлены экспериментально найденные и вычисленные по формуле (4) величины  $\epsilon$ . Рассмотрение этой таблицы показывает, что для большинства изученных полимеров отклонение расчетных значений  $\epsilon$  от экспериментальных не превышает 2–5%.

В качестве примера рассмотрим расчет величины  $\epsilon$  для двух полимеров – неполярного ПЭ и полярного ПВХ. В случае ПЭ для расчета имеем

$$\epsilon = 0,127 \left( \frac{4\Delta E_n^a + 2\Delta E_c^a}{N_A \sum_i W_i} \right)^{1/2} + 0,304 = 2,36$$

В случае ПВХ надо учесть вклад полярной группы, и формула для расчета  $\epsilon$  примет следующий вид:

$$\epsilon = 0,127 \left[ \frac{2\Delta E_c^a + 3\Delta E_n^a + \Delta E_{Cl}^a}{N_A \sum_i W_i} + \frac{\Delta E_d^n}{N_A \sum_i W_i} \right]^{1/2} + 0,304 = 2,8$$

Таблица 2

Диэлектрическая проницаемость ряда термостойких полимеров

Полимер	$\frac{\sum_i \Delta E_i^a}{N_A \sum_i W_i}$ , МДж/моль	$N_A \sum_i W_i$ , м <sup>3</sup> /моль	Расчетное значение $\epsilon$
Полиарилат фенолфталеина и терефталевой кислоты	113923,6	234,1	3,1
Полиарилат фенолфталеина и 4,4'-дифенилоксидикарбоновой кислоты	132154,3	285,2	3,0
Полиарилат фенолфталеина и дифенилдикарбоновой кислоты	131556,8	279,6	2,9
Полиарилат фенолфлуорена и терефталевой кислоты	111070,6	262,9	2,9
Полиимид диаминодифенилового эфира и пиromеллитовой кислоты	102011,4	185,4	3,3 *
Полиимид анилинфлуорена и пиromеллитовой кислоты	138984,4	273,3	3,2
Полиимид анилинифталеина и 3,3,4,4'-дифенилокситетракарбоновой кислоты	160066,4	295,8	3,3

\* Экспериментальное значение  $\epsilon$  для этого полимера равно 3,5.

Как видно из приведенных примеров вычислений и анализа табл. 1, полимер, имеющий в своем составе полярные группы ( $C-Cl$ ,  $C=N$ ,  $N-H$ ), обладает повышенной диэлектрической проницаемостью. Замена  $H$  на метильные (в ПП), фенильные (в ПС) группы слабо влияет на величину диэлектрической проницаемости. Анализ численных значений  $\sum_i \Delta E_i^*$  для

различных атомов и типов межмолекулярного взаимодействия, а также численных значений  $\epsilon$  (табл. 1) показывает, что среди рассмотренных атомов наибольший вклад в величину плотности энергии когезии и соот-

вественно в  $\varepsilon$  вносят атомы углерода и азота. Среди различных типов межмолекулярного взаимодействия наибольший вклад вносят водородные связи.

По соотношению (4) была проведена оценка величины  $\varepsilon$  для более сложных структур (табл. 2), в том числе для ряда термостойких ароматических полимеров. В случае полиарилатов полученные значения сравнимы с экспериментальными данными для этого класса полимеров [6]. Для полииimidов сравнение с экспериментальными данными затруднительно из-за отсутствия достоверных сведений по диэлектрической проницаемости. В работе [8] приводится экспериментальное значение  $\varepsilon$  полипиромеллитимида на основе диаминифенилового эфира, равное 3,5, что несколько завышено по сравнению с расчетным. Вероятно, завышенное значение диэлектрической проницаемости для полииimidов обусловлено двумя причинами: во-первых, влиянием абсорбционной влаги и, во-вторых, влиянием амидокислотных звеньев, присутствующих в полииimidной пленке. По-видимому, исключение этих факторов при экспериментальном определении величины  $\varepsilon$  даст возможность провести более корректное сопоставление  $\varepsilon$  с расчетными данными.

Таким образом, электрические силы, обусловленные поляризуемостью и дипольными моментами, определяют энергию когезии, а наличие определенной корреляции между  $\varepsilon$  и плотностью энергии когезии позволяет достаточно точно оценить  $\varepsilon$  по вкладам  $\sum_i \Delta E_i^*$  каждого атома и типа межмолекулярного взаимодействия. Коэффициент корреляции, составляющий 0,968, свидетельствует о достаточной надежности предложенного метода расчета диэлектрической проницаемости. Учитывая несложность оценки плотности энергии когезии по инкрементам  $\sum_i \Delta E_i^*$ , можно счи-

тать, что предложенный подход открывает путь количественного прогнозирования направленности и эффективности реализации явлений, в основе которых лежит изменение диэлектрической проницаемости при химической модификации.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бэр Э. Конструкционные свойства пластмасс. М.: Химия, 1967, с. 41.
2. Майофис И. М. Химия диэлектриков. М.: Высшая школа, 1970, с. 80.
3. Ван Кревелин Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976, с. 211.
4. Китайгородский А. И. Органическая кристаллохимия. М.: Изд-во АН СССР, 1955, с. 23.
5. Аскадский А. А., Колмакова Л. К., Тагер А. А., Слонимский Г. А., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 5, с. 1004.
6. Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, 1972, т. 1, с. 740.
7. Михайлов Г. П., Сажин Б. Н. Успехи химии, 1960, т. 29, № 7, с. 864.
8. Власова К. Н., Чернова А. Г. Пласт. массы, 1967, № 10, с. 21.

Институт высокомолекулярных соединений при  
Кабардино-Балкарском государственном  
университете

Поступила в редакцию  
21.X.1982