

УДК 541.64:537.226

РАСЧЕТНАЯ СХЕМА ДЛЯ ОЦЕНКИ ТАНГЕНСА УГЛА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ В ПОЛИМЕРАХ

© 2008 г. А. А. Аскадский, Ю. И. Матвеев, Г. Л. Слабкая,
Л. В. Лучкина, О. В. Коврига, А. И. Иоффе

*Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмиянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28*

Поступила в редакцию 22.01.2007 г.
Принята в печать 21.08.2007 г.

На основе теории Дебая развита расчетная схема для количественной оценки тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg}\delta$ в линейных и сетчатых полимерах. Расчет проведен как для полярных, так и для неполярных диэлектриков в широком диапазоне частот от 10^2 до 10^6 Гц. Для проведения расчетов необходимо знать только химическое строение повторяющегося звена линейного полимера или повторяющегося фрагмента полимерной сетки. Проведены эксперименты по оценке частотных зависимостей $\operatorname{tg}\delta$ для полимерных сеток на основе полиуретанов и полизициануратов различного состава. Найдено удовлетворительное совпадение расчетных и экспериментальных данных и показана тенденция изменения $\operatorname{tg}\delta$ при увеличении содержания объемистых изоциануратных узлов сетки, вызывающих специфическое поведение при действии переменных механических и электрических полей.

Согласно работе [1], мольная поляризация $P(\omega)$ выражается следующим образом:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{\rho} = P(\omega) = \frac{4\pi N_A}{3} \left[\alpha_0 + \frac{\mu^2}{3kT} \frac{1}{1 + i\omega\tau} \right] \quad (1)$$

Здесь ε – диэлектрическая проницаемость, M – молекулярная масса вещества (в нашем случае – ММ повторяющегося звена полимера или повторяющегося фрагмента полимерной сетки), ω – круговая частота ($\omega = 2\pi f$, где f – частота, выраженная в Гц), N_A – число Авогадро, α_0 – упругая поляризуемость молекулы, μ – собственный дипольный момент молекулы, k – константа Больцмана. T – абсолютная температура, τ – время релаксации, $i = \sqrt{-1}$.

Тангенс угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg}\delta$ можно получить из уравнения (1). Как следует из работы [1], он будет равен

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)x}{\varepsilon_1 + \varepsilon_0 x^2}, \quad (2)$$

E-mail: andrey@ineos.ac.ru (Аскадский Андрей Александрович).

где ε_0 и ε_1 определяются из условий

$$\begin{aligned} \frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_0 + 2} \frac{M}{\rho} &= \frac{4\pi N_A}{3} \alpha_0 \\ \text{и } \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} \frac{M}{\rho} &= \frac{4\pi N_A}{3} \left[\alpha_0 + \frac{\mu^2}{3kT} \right], \end{aligned} \quad (3)$$

а

$$x = \frac{\varepsilon_1 + 2}{\varepsilon_0 + 2} \omega \tau \quad (4)$$

Согласно [2, 3], выражения (3) можно записать так:

$$\frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_0 + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_0 + 2} \frac{i}{k} = \sum_i R_i = R \quad (5)$$

$$\frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} \frac{i}{k} = \sum_i R_i + \sum_i \Delta P_i = P \quad (6)$$

Здесь R_i – рефракции и инкременты отдельных атомов и групп, R – мольная рефракция, ΔP_i – добавки к рефракциям для вычисления поляризу-

мости, P – молярная поляризуемость, $\sum_i \Delta V_i$ – ван-дер-ваальсов объем повторяющегося звена линейного полимера или повторяющегося фрагмента полимерной сетки, k – коэффициент молекулярной упаковки.

Численные значения R_i и ΔP_i табулированы в работах [2, 3].

Из выражений (5) и (6) следует, что

$$\epsilon_0 = \frac{1 + 2 \frac{\rho}{M} R}{1 - \frac{\rho}{M} R} \quad (7)$$

$$\epsilon_1 = \frac{1 + 2 \frac{\rho}{M} P}{1 - \frac{\rho}{M} P} \quad (8)$$

Подставляя уравнения (7) и (8) в соотношение (2), получаем

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\left(\frac{1 + 2 \frac{\rho}{M} P}{1 - \frac{\rho}{M} P} - \frac{1 + 2 \frac{\rho}{M} R}{1 - \frac{\rho}{M} R} \right) x}{\frac{1 + 2 \frac{\rho}{M} P}{1 - \frac{\rho}{M} P} + \frac{1 + 2 \frac{\rho}{M} R}{1 - \frac{\rho}{M} R} x^2} \quad (9)$$

На основании (9) и (4) можно записать формулу

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{Ax}{B + Cx^2}, \quad (10)$$

$$\text{в которой } A = \frac{1 + 2 \frac{\rho}{M} P}{1 - \frac{\rho}{M} P} - \frac{1 + 2 \frac{\rho}{M} R}{1 - \frac{\rho}{M} R}, B = \frac{1 + 2 \frac{\rho}{M} P}{1 - \frac{\rho}{M} P},$$

$$C = \frac{1 + 2 \frac{\rho}{M} R}{1 - \frac{\rho}{M} R}, D = \frac{\epsilon_1 + 2}{\epsilon_0 + 2}, x = D\omega\tau.$$

Тогда

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{AD(\omega\tau)}{B + CD^2(\omega\tau)} \quad (11)$$

Выражение (11) может быть преобразовано к виду

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{A}{\sqrt{BC}} \frac{\omega/\omega_{\max}}{1 + (\omega/\omega_{\max})^2}, \quad (12)$$

где ω_{\max} – частота максимума $\operatorname{tg} \delta$, $\omega_{\max} = (\sqrt{BC})/(\tau D)$.

Время релаксации τ определяется по соотношению

$$\tau = \tau_0 e^{U/RT} \quad (13)$$

(τ_0 – предэкспоненциальный сомножитель, U – энергия активации процесса диэлектрической релаксации, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура).

Известно, что дебаевское уравнение (12), в котором A , B , C и D являются константами, не совсем точно передает экспериментальные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ от частоты (теоретическая кривая “уже” экспериментальной кривой). Этот недостаток выражения (12) можно скомпенсировать, рассматривая параметры A , B и C как эффективные, которые зависят от частоты. В данном случае уравнение (12) можно записать как

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{A(\omega)}{\sqrt{B(\omega)C(\omega)}} \frac{\omega/\omega_{\max}}{1 + (\omega/\omega_{\max})^2} \quad (14)$$

Если $\omega/\omega_{\max} \ll 1$, то, учитывая, что $\omega_{\max}\tau = 1$, получаем

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{A(\omega)}{\sqrt{B(\omega)C(\omega)}} \omega\tau \quad (15)$$

При $\omega/\omega_{\max} \gg 1$ имеем

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{A(\omega)}{\sqrt{B(\omega)C(\omega)}} \frac{1}{\omega\tau} \quad (16)$$

В уравнения (15) и (16) нужно подставить значения τ , которые определяются по формуле (13). Входящая в нее энергия активации U складывается из компонентов энергии отдельных атомов и атомных групп. Чтобы найти указанные ком-

Таблица 1. Численные значения величин d_i для отдельных атомов при разных частотах f

Атом	Значения d_i				
	10^2 Гц	10^3 Гц	10^4 Гц	10^5 Гц	10^6 Гц
C	-0.77650	-0.58255	-0.31407	-1.95941	-1.31583
O	1.57926	1.80674	2.22513	2.53358	3.24946
H	0.87953	0.80332	0.59074	1.32710	0.90637
N	3.42258	4.43276	3.56456	4.34022	3.23995
F	1.52747	1.24679	1.97541	2.52043	2.08883
S	0.10039	3.24939	-0.27859	0.90188	-1.50601
Cl	4.06076	4.75600	3.68090	4.71854	4.14816

поненты, уравнение (16) удобно представить в виде

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{e^{\frac{\sum d_i}{M}}}{10^5} \quad (17)$$

или

$$\ln \operatorname{tg} \delta = 100 \frac{\sum d_i}{M} - 11.513, \quad (18)$$

где d_i – атомные и групповые константы, связанные с энергией межмолекулярного взаимодействия; M – молекулярная масса повторяющегося звена линейного полимера или повторяющегося фрагмента полимерной сетки.

Таким образом, учет реальной частотной зависимости $\operatorname{tg} \delta$ происходит через частотные зависимости констант d_i . Однако сначала нужно показать, что действительно соблюдаются условия $\omega/\omega_{\max} \ll 1$ или $\omega/\omega_{\max} \gg 1$. Для этого решим квадратное уравнение (11). Его решение имеет вид

$$(\omega\tau) = \frac{A}{2CD\operatorname{tg} \delta} \pm \sqrt{\left(\frac{A}{2CD\operatorname{tg} \delta}\right)^2 - \frac{B}{CD}} \quad (19)$$

Если известен $\operatorname{tg} \delta$, можно найти значения $\omega\tau$. Приведем конкретный пример расчета. Для ПММА при комнатной температуре $\operatorname{tg} \delta = 0.00547$ (на частоте $f = 100$ Гц). Параметры уравнения (10) имеют следующие значения: $A = 0.7498$, $B = 2.9692$, $C = 2.2194$, $D = 1.324$ (физические параметры, входящие в формулы для расчета пара-

метров A , B , C и D , оценены с помощью ЭВМ-программы CHEOPS, "MillionZillion Software Company", США). Подставляя величины A , B , C и D в уравнение (19), получаем $(\omega\tau)_1 = 46.6317$ и $(\omega\tau)_2 = 0.016286$. На частоте $f = 1000$ Гц при комнатной температуре $\operatorname{tg} \delta = 0.01235$. Тогда $(\omega\tau)_1 = 20.624$ и $(\omega\tau)_2 = 0.037$.

Аналогичные расчеты были проделаны нами для ряда других полярных полимеров, температура стеклования которых существенно удалена от комнатной. При этом, если $(\omega\tau) \ll 1$, то $CD^2(\omega\tau)^2 \ll B$, и выражение (11) преобразуется в формулу

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{AD\omega\tau}{B} \quad (20)$$

Для калибровки метода (нахождения констант d_i) использованы экспериментальные данные по величинам $\operatorname{tg} \delta$, надежно и многократно измеренным на различных частотах для так называемых полимерных стандартов. Полимерными стандартами служили, например, ПЭ, ПП, ПММА, ПК, ПЭТФ и многие другие. Для решения задачи была составлена избыточная система уравнений на основе соотношения (18), решение которой было проведено методом наименьших квадратов. В результате был получен набор значений d_i для каждого атома, а также для специфического межмолекулярного взаимодействия, возникающего из-за наличия в звене отдельных полярных групп, циклов и т.д. Результаты расчетов приведены в табл. 1 и 2.

Величины d_i для групп атомов и выделенных структурных особенностей рассматриваемой струк-

Таблица 2. Величины d_i для групп атомов и выделенных структурных особенностей рассматриваемой структуры

Группа	Значения d_i				
	10^2 Гц	10^3 Гц	10^4 Гц	10^5 Гц	10^6 Гц
Ароматический цикл	3.34519	1.90102	1.97409	8.72933	7.43053
Алифатический цикл	-0.34436	-1.32105	-0.54683	1.71924	1.04865
Группа C≡N	1.22433	-0.29105	0.25041	2.05772	2.29044
Двойная связь	0.68904	0.02221	0.20939	2.54530	2.86422
H-связь	-3.07179	-3.42018	-1.64552	-2.32473	0.53993
Двойная связь с кислородом >C=O	2.78958	2.23972	2.31170	4.38634	3.40370
Простая эфирная связь	1.57926	1.80674	2.22513	2.53358	3.24946
Cl, мета-замещение	6.94391	6.96755	5.76474	6.30723	4.43655
Cl, пара-замещение	2.30991	2.17155	1.90274	3.13923	3.67237
Нафтилиновый цикл	0.90462	2.22796	0.38782	-0.56766	-1.12806
Поправка для атома водорода, находящегося в алифатических углеводородах	-0.267	-0.337	-0.219	-0.157	-0.087
Поправка для атома водорода, находящегося в ароматических углеводородах	-0.150	0	-0.047	-0.069	-0.266

туры представлены в табл. 2. Если соединение состоит только из атомов углерода и водорода, то для констант d_i для водорода следует вводить поправки для разных частот в соответствии с двумя последними строками в табл. 2.

Для оценки величин $\operatorname{tg} \delta$ написана ЭВМ-программа, которая добавлена в существующую программу CHEOPS. При этом проводится анализ структуры, находятся параметры, определяющие d_i для каждого атома, группы атомов или связи в соответствии с приведенными выше таблицами для заданной частоты. Если частота отличается от одной из "базовых" частот, значение каждого параметра, участвующего в расчете, определяется линейной интерполяцией между значениями для соседних частот. Величину $\operatorname{tg} \delta$ можно найти по соотношению (17). Оно справедливо для полярных диэлектриков, для которых эффективный дипольный момент отличается от нуля. В связи с этим рассмотрим возможность расчета $\operatorname{tg} \delta$ для неполярных диэлектриков с использованием той же формулы, но содержащей другие параметры.

Исследование динамических свойств диэлектриков показывает, что в случае неполярных диэлектриков зависимость действительной и минимой частей ϵ имеет такой же характер, как и в случае полярных диэлектриков. Учтем последнее

с помощью уравнения Лоренц–Лорентца путем предельного перехода в область низких частот.

Рассмотрим оптический аналог формулы Клаузиуса–Моссотти – формулу Лоренц–Лорентца:

$$\Phi_{\text{Л-Л}} = R \quad (21)$$

Здесь $\Phi_{\text{Л-Л}} = (n^2 - 1)/(n^2 + 2)\rho$, $R = 4\pi\beta/(3M)$, где

$$\beta = \sum_i \frac{e_i^2}{m_i(\omega_i^2 - \omega^2)} \quad (22)$$

$$\omega_i^2 = \kappa_i/m_i \quad (23)$$

(ω_i – собственная частота колебаний i -го заряда) $\Phi_{\text{Л-Л}}$ переходит в $\Phi_{\text{К-М}}$ при $\omega \rightarrow 0$. Этот элементарный переход позволяет, воспользовавшись выражением для β , найти ряд новых соотношений.

В работе [4] получено уравнение для модуля упругости E аморфного полимера, которое в наших обозначениях и для наших целей можно записать следующим образом:

$$\frac{\sum_i \Delta V_i}{E \sum_i \frac{S_i \Delta V_i}{\kappa_i l_i}} = 1 \quad (24)$$

Здесь $\sum_i \Delta V_i$ – ван-дер-ваальсов объем повторяющегося звена полимера или повторяющегося фрагмента полимерной сетки, складывающийся из объемов отдельных атомов ΔV_i ; S_i – ван-дер-ваальсова поверхность i -го атома, через которую передается давление; $l_i = \Delta V_i/S_i$; κ_i – коэффициент упругости i -й связи.

Если соотношение (22) при $\omega \rightarrow 0$ домножить на выражение (24), то β можно записать как

$$\beta = \alpha/E, \quad (25)$$

где

$$\alpha = \sum_i \frac{e_i^2}{\kappa_i E} \frac{\sum_i \Delta V_i}{\sum_i \frac{S_i \Delta V_i}{\kappa_i l_i}}$$

Величина α представляет собой константу, которая может быть вычислена по формулам (22) и (24).

Рассмотренный выше подход к определению функции Клаузуса–Моссотти позволяет определить воздействие переменного электрического поля на диэлектрики. Поскольку при действии неоднородного электрического поля внутри диэлектрика возникают пондеромоторные силы, которые приводят к деформации полимерных молекул, зависимость функции Клаузуса–Моссотти от частоты $\Phi_{K-M}(\omega)$ (вдали от резонансных частот атомов) можно записать как

$$\Phi_{K-M}(\omega) = \text{const}/E(\omega) \quad (26)$$

($E(\omega)$ – динамический модуль упругости, который будем определять обычным путем).

Если сравнить выражение (26) с соответствующей формулой Дебая для поляризации полярных диэлектриков [1], то можно увидеть, что оба выражения формально совпадают. Но если выражение Дебая справедливо только для полярных диэлектриков, то уравнение (26) справедливо как для полярных, так и для неполярных диэлектриков. Появление частотной составляющей связано с поворотно-изомерным движением цепи, а влияние различных физических факторов (например, полярных групп) отразится только на времени ре-

лаксации τ и модулях (упругом E_e и поворотно-изомерном E_r).

Таким образом, можно записать формулу

$$\Phi_{K-M}(\omega) = \frac{\text{const}}{E_r} \left(a + \frac{1}{1 + i\omega\tau_1} \right), \quad (27)$$

где $a = E_r/E_e \ll 1$, τ_1 – время релаксации элементов полимерной цепи под действием пондеромоторных сил.

Константу в выражении (27) определим из условия, что при $\omega \rightarrow \infty$ (к сколь угодно большому значению, но ниже резонансных частот атомов) $\Phi_{K-M} \rightarrow \frac{4\pi N_A}{3M} \alpha_0$. Она будет равна

$$\text{const} = \frac{4\pi N_A}{3M} \alpha_0 E_e,$$

а соотношение (27) окончательно примет вид

$$\Phi_{K-M}(\omega) = \frac{4\pi N_A}{3M} \left(\alpha_0 + \frac{P_{pm}}{1 + i\omega\tau_1} \right) \quad (28)$$

Здесь $P_{pm} = \alpha_0/a$. Выражение (28) имеет такой же вид, что и уравнение Дебая (отличие только в смысле P_{pm} и τ_1). Поэтому все соотношения, рассмотренные ранее для полярных диэлектриков, могут быть применены и для неполярных диэлектриков после замены в них P на P_{pm} и τ на τ_1 соответственно.

В табл. 3 приведены значения расчетных и экспериментальных величин $\operatorname{tg}\delta$ для ряда полярных и неполярных полимеров. Экспериментальные значения $\operatorname{tg}\delta$ были заимствованы из источников [5, 6]. Следует заметить, что экспериментальные значения $\operatorname{tg}\delta$ для каждого полимера не являются постоянными, а попадают в некоторый интервал, составляющий 0.5–1.0 десятичный порядок. Это объясняется тем, что величина $\operatorname{tg}\delta$, зависящая в основном от химического строения полимера, также зависит от метода измерения, влажности, способа приготовления образца (получение пленки из раствора или расплава, температурный режим приготовления, природа используемого растворителя) и т.д. Поэтому соответствие экспериментальных и расчетных данных можно считать удовлетворительным.

Таблица 3. Расчетные и экспериментальные значения $\text{tg}\delta$ для ряда полимеров*

Полимер	Значения $\text{tg}\delta$				
	10^2 Гц	10^3 Гц	10^4 Гц	10^5 Гц	10^6 Гц
Полистирол	0.00017 0.00015	0.00034 0.00020, 0.00030	0.00039	0.00020	0.00007
Полиэтилен	0.00024 0.00040	0.00012 0.00006, 0.00037	0.00021 0.00025	0.00015	0.00010 0.00008, 0.00031
Полипропилен	0.00024 0.00015	0.00012	0.00021	0.00015 0.00015	0.00010 0.00010
Поли- <i>n</i> -ксилилен	0.00017 0.00020	0.00034 0.00034	0.00039 0.00039	0.00020 0.00020	0.00007 0.00007
Политетрафторэтилен	0.00095 0.00025	0.00046 0.00015	0.00144	0.00474	0.00306
Полизобутилен	0.00024 0.00040	0.00012 0.00010	0.00021	0.00015	0.00010
Поли- <i>n</i> -хлорстирол	0.00057 0.00056	0.00038 0.00034	0.00053 0.00042	0.00052 0.00042	0.00147
Поли-N-винилкарбазол	0.00101 0.00130	0.00101 0.00090	0.00145 0.00060	0.00103 0.00050	0.00147 0.00040
Поливинилциклогексан	0.00186 0.00150	0.00119 0.00020	0.00113	0.00066	0.00018
Полизопрен	0.00282 0.00280	0.00180 0.00180	0.00140 0.00140	0.00140 0.00140	0.00180 0.00180
Поли- <i>n</i> -гидроксибензоат	0.00046 0.00289	0.00048 0.00316	0.00241 0.00336	0.00089 0.00348	0.01040 0.00325
Поливинилбутираль	0.00528 0.00380	0.00515 0.00400	0.00893 0.00560	0.00911 0.00880	0.00924 0.01240
Полициклогексилметакрилат	0.00226 0.00460	0.00255 0.00475	0.00443 0.00600	0.00150 0.00500	0.00197 0.00280
Поливинилацетат	0.00488 0.00490	0.01199 0.00500	0.02508 0.00520	0.00416 0.00560	0.02327 0.00650
Поливинилформаль	0.00388 0.00540	0.00330 0.01000	0.01154 0.01540	0.01993 0.01900	0.03677 0.01900
Поливинилацеталь	0.00441 0.00650	0.00397 0.00700	0.01037 0.01000	0.01440 0.01400	0.02072 0.01800
Поли- ϵ -капролактам	0.00463 0.00650	0.01355 0.01000	0.02297 0.01400	0.00686 0.01900	0.03120 0.02400
Поли-3,4-дихлорстирол	0.00846 0.00850	0.00647 0.00700	0.00477 0.00570	0.00423 0.00500	0.00420 0.00420
Полигексаметиленадипамид	0.00463 0.00850	0.01355 0.01250	0.02297 0.01800	0.00686 0.02150	0.03120 0.02500
Полигексаметиленсебацамид	0.00550	0.01379 0.01500	0.01686 0.01700	0.00502 0.02000	0.01275 0.02100
Полизобутилметакрилат	0.00673 0.01110	0.01303 0.00700	0.01311 0.00500	0.00272 0.00370	0.00442 0.00350
Поливинилхлорид	0.03768 0.01300	0.14787 0.01850	0.02253 0.02250	0.02100 0.02100	0.00878 0.01600

Таблица 3. Окончание

Полимер	Значения $\operatorname{tg}\delta$				
	10^2 Гц	10^3 Гц	10^4 Гц	10^5 Гц	10^6 Гц
Поли- <i>m</i> -хлорстирол	0.01610 0.01570	0.01204 0.01072	0.00858 0.00676	0.00514 0.00410	0.00256 0.00252
Полихлортрифторэтилен	0.00440 0.02100	0.00542 0.02700	0.02229 0.02300	0.01311 0.01350	0.00798 0.00820
Поли- <i>o</i> -винилпиридин	0.0124 0.0360	0.01797 0.04600	0.01224 0.05600	0.03718 0.06000	0.01674 0.05600
Полиэтилметакрилат	0.00596 0.04200	0.01263 0.02940	0.01675 0.01850	0.00319 0.01180	0.00827 0.00900
Поли- <i>n</i> -бутилметакрилат	0.00673 0.0605	0.01303 0.03600	0.01311 0.02000	0.00272 0.01250	0.00442 0.00800
Полиметилметакрилат	0.00547 0.06050	0.01235 0.04650	0.01992 0.03000	0.00358 0.02000	0.01290 0.01400
Поли-12-аминододекановая кислота	0.00670 0.0700	0.01408 0.05000	0.01183 0.04500	0.03500 0.03500	0.00457
Поли-11-аминоундекановая кислота	0.00645 0.06000	0.01402 0.06000	0.01267 0.01267	0.00375 0.00375	0.00557
Поли-4,4'-изопропилиден дифенокси ди(4-фенилен)сульфон	0.00105 0.00080	0.00112 0.00080	0.00121 0.00121	0.00352 0.00352	0.00351 0.00510
Поли-4,4'-сульфон дифенокси ди(4-фенилен)сульфон	0.00152 0.00240	0.00245 0.00240	0.00140 0.00140	0.01368 0.01368	0.00604 0.00400
Поли- α -винилнафталин	0.00098 0.00095	0.00098 0.00095	0.00067 0.00067	0.00075 0.00075	0.00075 0.00087
Поликарбонат на основе бисфенола А	0.00086 0.00110	0.00080 0.00210	0.00234 0.00210	0.00126 0.00490	0.00595 0.01000
Полиимид Ultem	0.00073 0.00130	0.00094 0.00094	0.00258 0.00258	0.00093 0.00093	0.00449
Политетраметилентерефталат	0.00141 0.00200	0.00210 0.00200	0.00630 0.00630	0.00167 0.00167	0.01147
Полидихлор- <i>n</i> -ксилилен	0.00440 0.00300	0.00802 0.00400	0.00400 0.00400	0.00420 0.00420	0.00468 0.00200
Полиэтилентерефталат	0.00104 0.00500	0.00158 0.00654	0.00654 0.00654	0.00172 0.00172	0.01913 0.01600
Полихлор- <i>n</i> -ксилилен	0.00201 0.01900	0.00244 0.00191	0.00191 0.00191	0.00163 0.00163	0.00208 0.01300
Полиакрилонитрил	0.11381 0.08500	0.08546 0.06333	0.06333 0.04828	0.04828 0.04828	0.03318 0.03300
Полиэфирэфиркетон	0.00039 0.00200	0.00029 0.00117	0.00117 0.00117	0.00076 0.00076	0.00500
Поли[окси(2,6-диметил-1,4-фенилен)]	0.00120 0.00095	0.00095 0.00208	0.00208 0.00208	0.00175 0.00175	0.00475 0.00090
Полигексаметиленазеламид	0.00532 0.01800	0.01374 0.00536	0.01800 0.00536	0.00536 0.00536	0.01540 0.02000
Найлон-6,12	0.00586 0.01507	0.01388 0.00447	0.01507 0.00447	0.00447 0.00447	0.00921 0.02000

* В числителе приведены расчетные данные, а в знаменателе – экспериментальные.

Таблица 4. Результаты расчетов $\operatorname{tg}\delta$ для структур I–IV

Структура	Значения $\operatorname{tg}\delta$					M
	10^2 Гц	10^3 Гц	10^4 Гц	10^5 Гц	10^6 Гц	
I	0.00095	0.00152	0.00798	0.00556	0.08687	149
II	0.02427	0.04449	0.04071	0.02838	0.03503	58
III	0.01038	0.02608	0.01530	0.02030	0.01903	292
IV	0.02350	0.05850	0.02063	0.0152	0.11546	541

**РАСЧЕТ ВЕЛИЧИН $\operatorname{tg}\delta$
ДЛЯ ПОЛИУРЕТАН-ИЗОЦИАНУРАТНЫХ
СЕТОК**

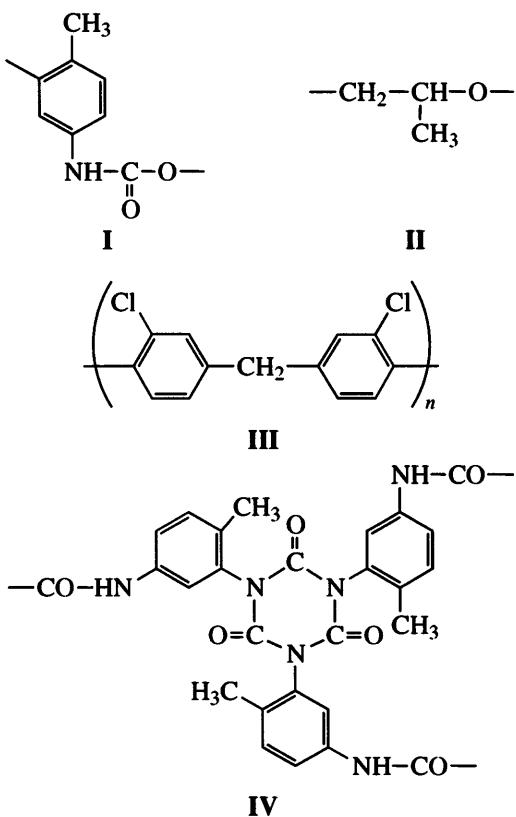
Для сополимеров уравнение (18) приобретает вид

$$\ln \operatorname{tg}\delta = \frac{\sum_{n=1}^{n=k} \alpha_i M_i \ln(10^5 \operatorname{tg}\delta_i)}{\sum_{n=1}^{n=k} \alpha_i M_i} - 11.513, \quad (29)$$

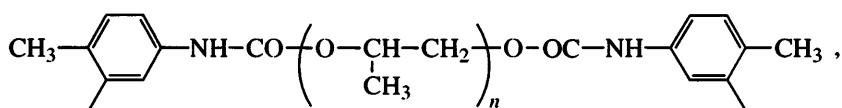
где α_i – мольная доля i -го компонента, M_i – молекулярная масса i -го компонента, $\operatorname{tg}\delta_i$ – тангенс угла диэлектрических потерь i -го компонента, k – количество компонентов.

В нашем случае полиуретан-изоциануратные полимеры содержат следующие компоненты: олигоэфирдиизоцианат, 2,4-толуилиндиизоцианат и ароматический диамин – куралон. Для каждого из них были рассчитаны величины $\operatorname{tg}\delta$ с помощью программы CHEOPS, в которую была добавлена соответствующая опция. В результате получены данные, представленные в табл. 4.

Анализируемые структуры показаны ниже.



Расчет проводили следующим образом. Сначала был оценен $\operatorname{tg}\delta$ для структуры A



которая содержит 2 моля структуры I и 38 молей структуры II. Тогда мольная доля структуры I $\alpha_I = 0.05$, а мольная доля структуры II

$\alpha_{II} = 0.95$. Согласно уравнению (29) величина $\ln \operatorname{tg}\delta$ для структуры A на частоте 10^3 Гц будет равна

$$\ln \operatorname{tg}\delta = \frac{0.05 \times 149 \times \ln 152 + 0.95 \times 58 \times \ln 4449}{0.05 \times 149 + 0.95 \times 58} - 11.513$$

и, следовательно, $(\operatorname{tg}\delta)_A = 0.0298$.

Таблица 5. Результаты расчетов $\operatorname{tg}\delta$ для системы ПИЦ-ПУ

Содержание ПУ, мол. %	Значения $\operatorname{tg}\delta$				
	10^2 Гц	10^3 Гц	10^4 Гц	10^5 Гц	10^6 Гц
100	0.0158	0.0294	0.0311	0.0230	0.0365
25	0.0186	0.0385	0.0300	0.0198	0.0570
50	0.0178	0.0355	0.0304	0.0208	0.0501
75	0.0168	0.0322	0.0293	0.0218	0.0522
85	0.0191	0.0397	0.0299	0.0194	0.0616

ММ остатка олигодизоцианата (**ОЭЦ**) равна $M_A = 149 \times 2 + 58 \times 38 = 2502$. Для получения пленки, содержащей только полиуретан, брали 0.9453 г ОЭЦ и 0.0969 г куралона. Тогда количество молей ОЭЦ равно 0.000377818, а количество молей куралона – 0.000331849. Мольная доля ОЭЦ $\alpha_A = 0.532$, куралона $\alpha_{III} = 0.468$. С этими данными и данными табл. 4 по уравнению (29) для полиуретана (при $f = 10^3$ Гц) получаем $(\operatorname{tg}\delta)_{\text{пу}} = 0.0294$.

Для системы, содержащей как полиуретан, так и полиизоцианурат, расчет усложняется. Рассмотрим пример, когда в системе находится 50% полиуретана и 50% полиизоцианурата. Исходные данные для изоциануратного цикла (структур

IV) приведены в табл. 4. Количество молей структуры IV равно $0.2635/541 = 0.00048706$; количество молей структуры A составляет $0.2635/2502 = 0.00010503$. Тогда мольная доля структуры IV $\alpha_{IV} = 0.822$, мольная доля структуры A $\alpha_A = 0.178$. Величина $\operatorname{tg}\delta$ для полизоцианурата (**ПИЦ**), рассчитанная из этих данных по уравнению (29), составляет $\operatorname{tg}\delta_{\text{пиц}} = 0.04174$.

Для системы, содержащей 50 мол. % полиуретана и 50 мол. % полиизоцианурата, найденная аналогичным образом величина $\operatorname{tg}\delta$ будет равна $\operatorname{tg}\delta_{\text{пиц+пу}} = 0.0355$. Следует заметить, что это значение хорошо совпадает с экспериментальным.

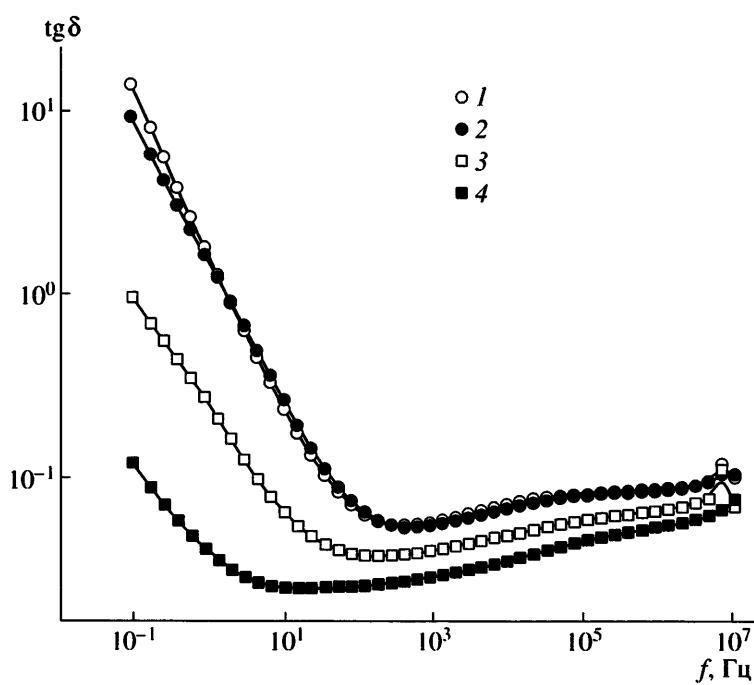


Рис. 1. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь полиуретан-полиизоциануратных пленок от частоты. Содержание ПУ в пленке 100 (1), 75 (2), 50 (3) и 25 мол. % (4).

Таким же образом были рассчитаны все величины $\text{tg } \delta$ при разных частотах для всех четырех исследованных систем (пленок), содержащих различные соотношения полиуретана и полизоцианурата. Полученные данные сведены в табл. 5.

Измерения $\text{tg } \delta$ проводили на пленочных образцах толщиной 130–140 мкм. На пленки наносили электроды с двух сторон распылением алюминия на вакуумной установке ВИТ-2, диаметр рабочего электрода 14 мм. Вокруг него с помощью специальной маски наносили охранный электрод в виде кольца с внутренним диаметром 16 мм и наружным 20 мм. Измерения выполняли на установке BDS-40 фирмы “Nova Control” (Германия) в интервале частот 10^{-1} – 10^7 Гц. Результаты представлены на рис. 1.

Сравнивая полученные данные с экспериментальными значениями $\text{tg } \delta$ (рис. 1), можно заметить, что как по порядку величины, так и по численным значениям они близки.

В целом, чем больше содержание полизоцианурата в образцах, тем величина $\text{tg } \delta$ становится меньше. Это коррелирует с результатами динамических механических измерений [7, 8], согласно

которым упругое поведение (малые механические потери) наилучшим образом проявляется для полизоциануратных полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Debye P. Polar Molecules. New York: Dover Publications, 1945.
2. Аскадский А.А., Кондращенко В.И. Компьютерное материаловедение полимеров. М.: Научный мир, 1999.
3. Askadskii A.A. Computational Materials Science of Polymers. Cambridge: Int. Sci. Publ., 2003.
4. Аскадский А.А., Матвеев Ю.И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983.
5. Bicerano J. Prediction of Polymer Properties. New York: Marcel Dekker, 1995.
6. Липатов Ю.С., Несторов А.Е., Грищенко Т.М., Беловский Р.А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971.
7. Аскадский А.А., Лучкина Л.В., Бычко К.А., Голенева Л.М., Константинов К.В. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 5. С. 763.
8. Аскадский А.А., Голенева Л.М. // Каучук и резина. 2005. № 2. С. 21.

A Calculation Scheme for Estimation of Dielectric Loss Factors in Polymers

**A. A. Askadskii, Yu. I. Matveev, G. L. Slabkaya,
L. V. Luchkina, O. V. Kovriga, and A. I. Ioffe**

*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia*

e-mail: andrey@ineos.ac.ru

Abstract—For the quantitative estimation of dielectric loss tangent $\tan \delta$ in linear and network polymers, the calculation scheme based on the Debye theory is proposed. The calculation is performed for both polar and non-polar dielectrics in a wide frequency interval ranging from 10^2 to 10^6 Hz. This calculation requires knowledge of only the chemical structure of a repeating unit in a linear polymer or a repeating fragment in a polymer network. Experiments on the estimation of frequency dependences of $\tan \delta$ are conducted for polymer networks based on poly(urethanes) and poly(isocyanurates) of different compositions. A fair correlation between calculation and experimental data is obtained. It has been shown that $\tan \delta$ tends to change with the increasing content of bulky isocyanurate network junctions that are responsible for the specific behavior of the system under the action of alternating mechanical and electric fields.