

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ДИЭЛЕКТРИКИ

Г. П. Михайлов и Б. И. Сажин

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	264
2. Диэлектрические потери и поляризация неполярных полимеров	865
3. Диэлектрические потери и проницаемость полярных полимеров	869
4. Электропроводность и пробой полимеров	877

1. ВВЕДЕНИЕ

Применение полимеров в технике в качестве электроизолирующих материалов и диэлектриков предъявляет требования не только к их электрическим свойствам, но и к ряду других физико-химических свойств.

Общеизвестно, что наличие у того или другого полимера определенных электрических свойств, отнюдь не означает еще, что этот полимер может найти применение в практике. Например, низкая теплостойкость, трудности переработки в соответствующие изделия, низкая ударная прочность и т. п. не позволяют использовать некоторые полимеры.

В настоящей работе мы поставили своей целью показать некоторые закономерности электрических свойств полимеров на основе ряда опубликованных нами работ, а также работ других исследователей.

Основное внимание будет уделено рассмотрению явлений диэлектрических потерь и поляризации. Эти свойства будут рассматриваться в зависимости от строения высокомолекулярных соединений, имея в виду не только химический состав, стереохимическое строение, структуру, аморфное или кристаллическое состояние, а также и характер теплового движения, так как от последнего особенно в сильной мере зависят электрические свойства полимеров.

Отличительная особенность теплового движения макромолекул полимеров состоит в том, что в силу их цепочечного строения и огромных, по сравнению с низкомолекулярными веществами размеров, в них значительную роль играет внутримолекулярное тепловое движение.

Полимеры по стереохимическому строению мономеров могут быть разделены на неполярные и полярные.

Характер закономерностей электрических свойств полярных полимеров, к числу которых принадлежит подавляющее большинство полимеров, может быть истолкован относительной величиной и природой молекулярных взаимодействий. В этих полимерах на основе изучения эффективного дипольного момента установлено, что превалирующее значение имеет не межмолекулярное взаимодействие, как в случае низкомолекулярных веществ, а внутримолекулярное¹. Последнее является одной из главных особенностей строения полимеров.

Ряд электрических свойств полимеров имеет кинетический характер, а поэтому наибольший интерес представляет изучение этих свойств в переменных электрических полях. Это оправдано и с практической точки зрения, так как диэлектрики чаще эксплуатируются в переменных электрических полях, чем в постоянных.

Настоящая работа разбита на три раздела — диэлектрические потери и поляризация неполярных и полярных полимеров, электропроводность и явления электрического пробоя полимеров.

2. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОТЕРИ И ПОЛЯРИЗАЦИЯ НЕПОЛЯРНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Неполярные полимеры широко применяются в качестве высокочастотных диэлектриков. Для таких диэлектриков наиболее важными электрическими характеристиками являются тангенс угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$ и диэлектрическая проницаемость ϵ' .

Рассмотрение зависимости этих величин от частоты и температуры, а также от строения целесообразно начать с наиболее изученного полимера — аморфного полистирола (ПС).

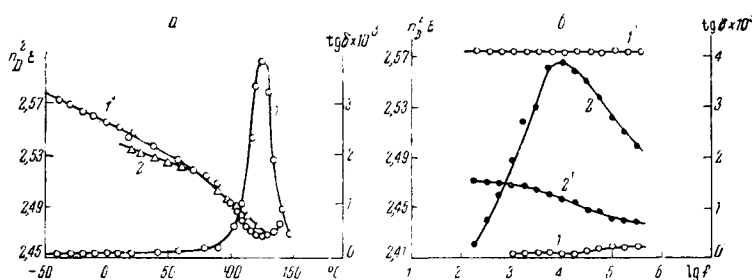


Рис. 1. Зависимость диэлектрической проницаемости ϵ' , квадрата показателя преломления и тангенса угла $\operatorname{tg} \delta$ диэлектрических потерь от температуры (а) и частоты (б) 2 на рис. а — 1 и 1' — $\operatorname{tg} \delta$ и ϵ' , 10^3 гц ; 2 — n_D^2 ; на рис. б — 1 и 1' — $\operatorname{tg} \delta$ и ϵ' 39° ; 2 и 2' — $\operatorname{tg} \delta$ и ϵ' $+134,5^\circ$

На рис. 1 представлены зависимости $\operatorname{tg} \delta$ и ϵ' ПС от температуры на частоте 10^3 гц^2 . Там же приведены аналогичные зависимости для квадрата оптического показателя преломления n_D^2 , и даны частотные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ и ϵ' при двух температурах: ниже $T_{\text{ст.}} = 80^\circ$ и выше этой температуры. Из представленных на рис. 1, б данных видно, что в интервале температур стеклообразного состояния $\operatorname{tg} \delta$ и ϵ' ПС практически не зависят от частоты (кривая 1 для ϵ' , кривая 1' для $\operatorname{tg} \delta$). Величина $\operatorname{tg} \delta$ составляет $0,5 \div 1 \cdot 10^{-4}$ и также слабо изменяется с температурой при $T < T_{\text{ст.}}$. Уменьшение ϵ' при нагреве в этой области связано с тепловым расширением образца. Так, из рис. 1 видно, что в области $T_{\text{ст.}}$ кривая $\epsilon'(T)$ имеет излом, аналогичный таковому на температурной зависимости плотности. Отметим, что величина ϵ' ПС с точностью порядка 1% совпадает с n_D^2 в широком интервале температур.

Все это показывает, что в стеклообразном состоянии у ПС отсутствуют дипольные диэлектрические потери, обусловленные процессом релаксации. Из рис. 1 далее видно, что при повышении температуры выше $T_{\text{ст.}}$ на температурных и частотных кривых $\operatorname{tg} \delta$ наблюдаются максимумы. Вблизи этих максимумов значение ϵ' уменьшается с частотой и возрастает с температурой. Эти закономерности изменения ϵ' и $\operatorname{tg} \delta$ характерны для дипольной поляризации. У ПС наличие диполей может быть связано либо с примесями, химически связанными с цепью, либо с небольшой полярностью ($\mu \sim 0,1 \div 0,3$ ед. CGSE) моновенна.

На рис. 2 дана зависимость ϵ' и $\operatorname{tg} \delta$ от температуры для атактического и изотактического полистиролов³. Из рис. 2 видно, что как величина ϵ' и $\operatorname{tg} \delta$, так и характер их зависимостей от температуры у обоих назван-

ных полистиролов весьма близки. Несколько повышенные ε' у изотактического ПС связаны с его большей плотностью. Температура, при которой наблюдается максимум $\operatorname{tg} \delta$, одинакова у изо-и атактического полистиролов, что соответствует совпадению температуры стеклования у этих полимеров⁴.

Следует отметить, что величины $\operatorname{tg} \delta$ в области максимума близки у атактического и изотактического ПС. Несколько повышенные значения $\operatorname{tg} \delta$ изотактического ПС могут быть связаны с наличием в последнем остатков катализаторов, которые, как будет показано на примере полиэтилена (ПЭ), повышают значение $\operatorname{tg} \delta$.

При рассмотрении диэлект-

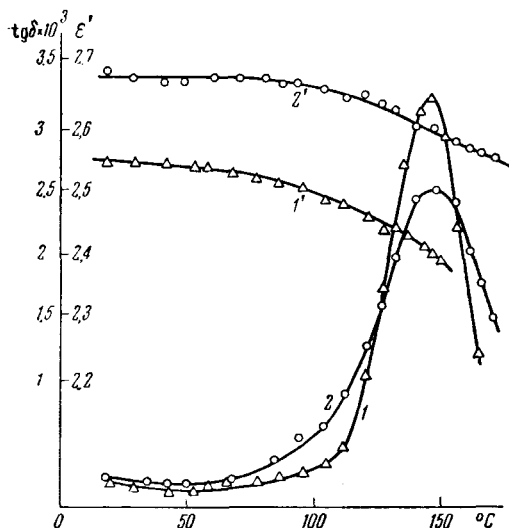


Рис. 2. Зависимость ε' и $\operatorname{tg} \delta$ полистирола от температуры. $8,5 \cdot 10^4$ гц; 1 и 1' — $\operatorname{tg} \delta$ и ε' атактический полистирол; 2 и 2' — $\operatorname{tg} \delta$ и ε' изотактический полистирол³

рических свойств кристаллических полимеров можно ожидать, что кристалличность отражается на этих свойствах. Действительно, уже на примере полистиролов можно было отметить, что повышение плотности при кристаллизации сопровождается небольшим (порядка 1,5%) увеличением диэлектрической проницаемости.

На рис. 3 даны зависимости $\operatorname{tg} \delta$ от температуры для полиэтиленов низкого и высокого давления (ПЭ_{н.д.} и ПЭ_{в.д.}) и политетрафторэтилена Ф-4^{5,6,7}. Причем, кривая 2 на рис. 3, а и кривые 1'—2' на рис. 3, б отно-

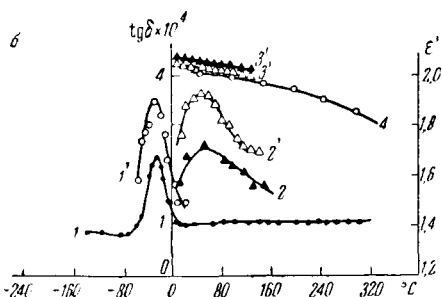
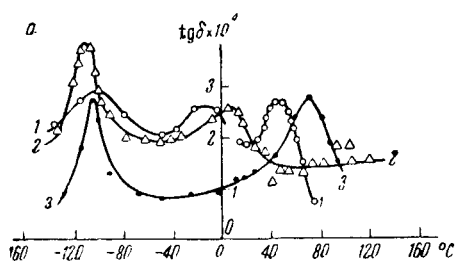


Рис. 3. Зависимость ε' и $\operatorname{tg} \delta$ полиэтиленов (а) и Ф-4 (б) от температуры. 10^3 гц^{5,6,7}. На рис. а 1 и 3 — ПЭ высокого и низкого давления, 2 — «закаленный» ПЭ_{н.д.} на рис. б Ф-4, 1 и 1', 2 и 2' — $\operatorname{tg} \delta$ исходный и «закаленный» образцы при 10^3 гц и $5 \cdot 10^8$ гц, 3 и 3' — ε' исходный и «закаленный» образцы $5 \cdot 10^8$ гц; 4 — ε' ; 10^2 ; 10^5 гц⁴

сятся к образцам ПЭ_{н.д.} и Ф-4 с уменьшенной степенью кристалличности, полученными при резком охлаждении из расплава. Все приведенные на рис. 3, кривые для ПЭ и Ф-4 получены в интервале температур выше $T_{ст.}$

Действительно, $T_{ст.}$ Ф-4 составляет примерно -100° , а у ПЭ, по данным динамических исследований механических потерь, эта температура порядка -140° ⁸.

Из рис. 3 видно, что у Ф-4 выше $T_{ст.}$ на температурных кривых $tg\delta$ наблюдается один максимум, у ПЭ_{н.д.} — два максимума и у ПЭ_{в.д.} — три таких максимума. Рассматриваемые полимеры являются кристаллическими, поэтому эти дипольные потери могут быть связаны как с релаксацией диполей в аморфной, так и в кристаллической частях полимеров. Установлено, что у Ф-4 значение $tg\delta$ в области максимума возрастают при уменьшении степени кристалличности путем резкого охлаждения из расплава. Это дает основание считать, что данные потери связаны с процессами в аморфной части полимера.

ТАБЛИЦА 1

Полимер	°C	ϵ'	d г/см ³	P , см ³ экспер.	R_D , см ³ расчет	$\frac{(P-R_D)}{P} \cdot 100\%$
Полистирол атак- тический	25	2,544	1,055	34,3	33,7	1,8
Полистирол изотак- тический	25	2,680	1,075	35,0	33,7	4,0
Полиэтилен	23	2,276	0,920	4,55	4,65	2,2
Полиэтилен	23	2,320	0,940	4,56	4,65	2,0
Полиэтилен	23	2,365	0,960	4,56	4,65	2,0
Полипропилен изо- тактический	25	2,28	0,912	13,6	13,9	2,2
Полипропилен атактический	25	2,16	0,865	13,6	13,9	2,2

Несколько более сложная картина у полиэтилена. Так, повышение разветвленности молекулы при переходе от ПЭ_{н.д.} к ПЭ_{в.д.} ведет к существенному изменению характера зависимости $tg\delta$ от температуры. Именно, на частоте 10^3 гц вблизи 0° у более разветвленного ПЭ_{в.д.} имеет место максимум так называемых потерь средне-частотной релаксации (с. ч. р.), не наблюдаемый у ПЭ_{н.д.}

Обратимся к рассмотрению влияния различных факторов на величины диэлектрической проницаемости и $tg\delta$ неполярных полимеров.

На примере полистирола было показано, что ϵ' с точностью порядка 1% не зависит от частоты, а температурный ход ϵ' определяется тепловым расширением. Аналогичные данные получены для других неполярных полимеров. Величина ϵ' этих полимеров лежит в интервале $2,0 \div 2,6$ (Ф-4 и полистирол) и определяется значениями плотности и рефракцией связей. Насколько точна эта связь показывают данные табл. 1, в которой представлены значения плотности, измеренные величины ϵ' и рассчитанные по ним значения молекулярной поляризации, а также величины этой поляризации, определенные по табличным данным для рефракций связей⁹. В последнем столбце приведены расхождения между экспериментальными^{7, 10, 11} и расчетными значениями поляризации и рефракции. Видно, что это расхождение не превышает $2 \div 4\%$. Это позволяет заключить, что величина ϵ' неполярных полимеров практически целиком определяется деформационной поляризацией. Изменением плотности можно лишь незначительно повлиять на ϵ' . Например, при переходе от ПЭ_{в.д.} с $d=0,29$ г/см³ к ПЭ_{н.д.} с $d=0,96$ г/см³ значение ϵ' возрастает от 2,28 до $2,36 \div 2,37$. Величины ϵ для пенопластов из ПС и ПЭ могут составлять $1,1 \div 1,2$. Изыскание возможностей применения этих материалов в кабелях представляет большой интерес.

Для повышения ϵ' в неполярные полимеры иногда вводят вещества с высокими значениями дипольной или ионной поляризуемости. Однако это всегда сопровождается увеличением $tg\delta$ в определенной области частот и температур. Тем не менее, для конденсаторов, работающих в сравнительно узких интервалах частот и температур этот путь увеличе-

ния ϵ' может быть допустим. Например, в США¹² введением в Ф-4 20% титаната бария получили материал для высокочастотных конденсаторов с $\epsilon'=5$ и со значением $\operatorname{tg} \delta$ порядка 0,001.

Величина $\operatorname{tg} \delta$ в области максимума прямо пропорциональна концентрации полярных групп в единице объема и квадрату их эффективного дипольного момента $\mu_{\text{эфф}}$ ¹³. Наличие таких групп в рассматриваемом классе полимеров может быть связано либо с нарушениями структуры макроцепи (окисление, появле-

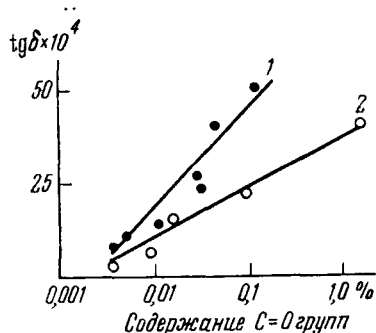


Рис. 4. Зависимость $\operatorname{tg} \delta$ полиэтиленов от содержания $\text{C}=\text{O}$ групп
1 — ПЭ_{в.д.} 25°, $5 \cdot 10^7$ гц¹⁴;
2 — ПЭ_{н.д.} 20°, 400 гц¹⁵

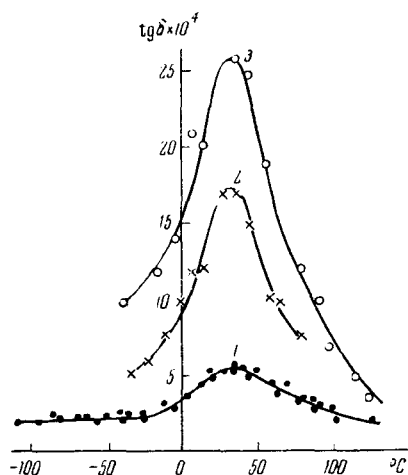


Рис. 5. Зависимость $\operatorname{tg} \delta$ полипропилена от температуры. $7,5 \cdot 10^4$ гц.
1 — исходный, 2 — после вальцевания в течение 10 минут при 170°, 3 — то же после 20 мин.

ние ненасыщенности), либо с примесями. На рис. 4 представлена зависимость $\operatorname{tg} \delta$ полиэтилена высокого и низкого давления от концентрации сильно полярных $\text{C}=\text{O}$ групп, связанных с молекулой полимера, определенной из инфракрасных спектров поглощения^{14, 15}. Видно, что

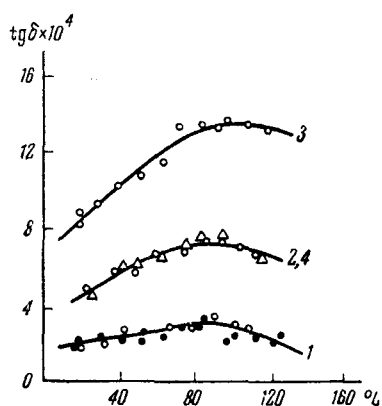


Рис. 6. Зависимость $\operatorname{tg} \delta$ полиэтиленов от температуры $3 \cdot 10^9$ гц¹⁶
1 — ПЭ_{н.д.} с содержанием золы $S = 0,03\%$;
2 — П_{н.д.} с $S = 0,35\%$; 3 — ПЭ_{н.д.} с $S = 1,9\%$;
4 — ПЭ_{в.д.}

концентрации порядка 0,005% соответствует $\operatorname{tg} \delta$ 0,0005. Это количество $\text{C}=\text{O}$ групп настолько мало, что его затруднительно определить методами спектроскопии. Однако $\operatorname{tg} \delta$ у данных полимеров имеет сравнительно высокое значение, не позволяющее использовать их в некоторых устройствах сверхвысокочастотного диапазона. Окисление полипропилена (ПП) также сильно увеличивает величину $\operatorname{tg} \delta$. Из рис. 5 видно, что уже после 10 мин. вальцевания расплавленного ПП $\operatorname{tg} \delta$ возрастает более, чем в 3 раза от $2 \div 5 \cdot 10^{-4}$ до $6 \div 17 \cdot 10^{-4}$. Приведенные выше данные позволяют считать, что соответствующие потери обусловлены наличием в данных полимерах небольшого ((0,01 ÷ 0,001%) количества полярных групп ($-\text{OH}$; $\text{C}=\text{O}$ и др.).

В последнее время значительное применение нашли металлоорганические катализаторы. Полимеры, полученные при помощи таких катализаторов, нуждаются в специальной очистке.

На рис. 6 представлена зависимость $\operatorname{tg} \delta$ образцов ПЭ_{н.д.} от температуры на чистоте $3 \cdot 10^9$ гц, с различной степенью отмывки¹⁶. Последняя характеризуется содержанием неорганических веществ в полимере. Из рис. 6 следует, что степень отмывки полиэтилена от остатков катализатора существенно влияет на величину $\operatorname{tg} \delta$. Так, при 80° и $f=3 \cdot 10^9$ гц для полиэтилена с содержанием золы 0,03% $\operatorname{tg} \delta$ составляет $3 \cdot 10^{-4}$, а у образца с зольностью 1,9% — $13,5 \cdot 10^{-4}$. Все это позволяет заключить, что для получения неполярных полимерных диэлектриков с минимальными значениями $\operatorname{tg} \delta \sim 0,0001$ в широком интервале частот и температур необходимо всемерное повышение культуры производства и переработки полимеров, обеспечивающие отсутствие полярных участков макромолекулы и примесей.

Вместе с тем, различие в строении макромолекулы в ряде случаев существенно влияет на значение $\operatorname{tg} \delta$. Так, выше отмечалось, что у ПЭ_{в.д.} наблюдаются три вида дипольных потерь, а у ПЭ_{н.д.} — два вида. Известно, что при комнатной и более высоких температурах у ПЭ_{в.д.} и ПЭ_{н.д.} на сверхвысоких частотах наблюдается максимум диэлектрических потерь¹⁷. Причем, у ПЭ_{в.д.} в области максимума $\operatorname{tg} \delta$ «накладываются» друг на друга потери двух видов, а у ПЭ_{н.д.} данный максимум $\operatorname{tg} \delta$ связан лишь с потерями одного вида; так как среднечастотной релаксации у него не наблюдается. Этим обусловлено то, что в диапазоне сверхвысоких частот (с. в. ч.) при прочих равных условиях (степень очистки, увлажнение ПЭ) значение $\operatorname{tg} \delta$ ПЭ_{в.д.} примерно в два раза больше, чем у ПЭ_{н.д.} (рис. 6, кривые 1, 4).

3. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОТЕРИ И ПРОНИЦАЕМОСТЬ ПОЛЯРНЫХ ПОЛИМЕРОВ

На рис. 7 представлены температурные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ и ϵ' полипарахлорстирола (ППХС)¹⁸, поливинилхлорида (ПВХ)¹⁹ и политрифторхлорэтилена (Ф-3)²⁰.

Данные вещества по структуре цепи отличаются соответственно от ПС, ПЭ и Ф-4 тем, что один атом водорода или фтора монозвена заменен атомом Cl. Это сопровождается резким увеличением дипольного момента $\mu^{\text{эф}}$ и изменением всего комплекса физико-механических свойств. Из рис. 7

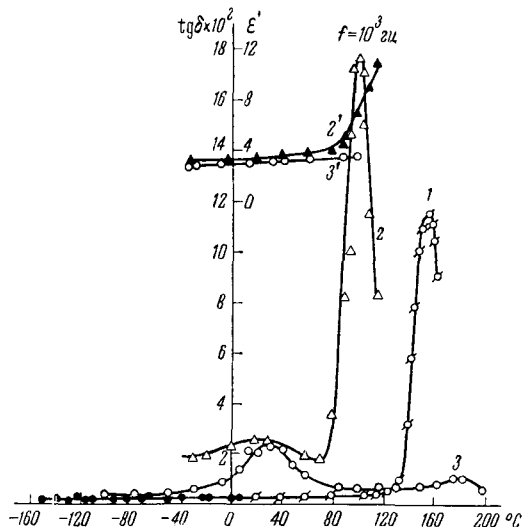


Рис. 7. Зависимость ϵ' и $\operatorname{tg} \delta$ полярных полимеров от температуры, 10^3 гц. 1 — полипарахлорстирол (отрезок — 10^6 гц)¹⁸; 2 и 2' — $\operatorname{tg} \delta$ и ϵ' — поливинилхлорид¹⁹; 3 и 3' — $\operatorname{tg} \delta$ и ϵ' Ф-3²⁰

видно, что у названных полярных полимеров величина $\operatorname{tg} \delta$ в области максимумов достигает значений $0,2 \div 0,1$, а $\epsilon' — 4 \div 10$. Это несомненно связано с полярностью монозвена полимолекул. В настоящее время связь величины ϵ' и $\operatorname{tg} \delta$ полимеров с величиной μ ф. и концентрацией диполей n_0 достаточно хорошо подтверждается опытными данными.

Более того, измерения диэлектрических потерь и проницаемости в ряде случаев успешно используются для определения величины дипольного момента или концентрации диполей¹⁷. Значения $\operatorname{tg} \delta$ полярных полимеров в области максимума, как видно из рис. 7, в $100 \div 10000$ раз больше, чем соответствующая величина для неполярных. Это затрудняет использование полярных полимеров в качестве высокочастотных диэлектриков. Интересно отметить, что, как следует из рис. 7, у ППХС в интервале температур ниже $T_{\text{ст}}$ величина $\operatorname{tg} \delta$ незначительно изменяется с температурой и составляет не более 0,001. Аналогичные данные получены и для других полимеров галоидозамещенных стирола¹⁸. Эта особенность данной группы полярных полимеров связана, очевидно, со спецификой полярного бокового радикала.

Из рис. 7 видно, что у ПВХ и Ф-3 на кривых зависимости $\operatorname{tg} \delta$ от температуры наблюдаются два максимума. Дипольные потери, наблюдающиеся при низких температурах на рис. 7, получили название ди-

ТАБЛИЦА 2

Влияние степени кристалличности X на фактор потерь ϵ''_m и параметр α распределения времен релаксации²⁵

Полимер	$f_{\text{гц}}$	Образец 1 с меньшей степенью кристалличности			Образец 2 с большей степенью кристалличности			Примечание
		X_1	$\epsilon''_m = \epsilon'_m \operatorname{tg} \delta_1$	α_1	X_2	$\epsilon''_m = \epsilon'_m \operatorname{tg} \delta_2$	α_2	
Полихлоропрен	10^4	0	1,0	0,48	0,04	0,75	0,43	Дипольно-эластические потери
		0	1,0	0,48	0,19	0,66	0,36	
		0	1,0	0,48	0,36	0,58	0,32	
ПЭТ	$5 \cdot 10^2$	0	0,49	0,48	0,60	0,12	0,24	То же
	$2 \cdot 10^2$	0	0,45	0,44	0,60	0,11	0,22	
	$6 \cdot 10^4$	0	0,067	0,30	0,60	0,041	0,31	Дипольно-радикальные потери
	$9 \cdot 10^5$	0	0,055	0,31	0,60	0,039	0,31	
Ф-3	50	0,3	0,070	0,20	0,55	0,054	0,26	То же
	$2 \cdot 10^4$	0,3	0,12	0,50	0,55	0,078	0,50	
	$4,5 \cdot 10^5$	0,3	0,13	0,60	0,55	0,082	0,60	

польно-радикальных (д. р.), а потери, наблюдаемые в высокоэластическом состоянии — дипольно-эластических (д. э.)³. Д. р. и д. э. потери обнаружены у подавляющего большинства исследованных полимеров как аморфных, так и кристаллических^{13, 22}. Причем, даже в тех случаях, когда измерения ϵ' и $\operatorname{tg} \delta$ как будто свидетельствуют об отсутствии д. р. потерь¹⁸, более детальный анализ частотных зависимостей ϵ' и $\operatorname{tg} \delta$ позволяет предполагать что д. р. и д. э. потери тесно перекрываются, и на частотах $50 \div 10^{10}$ гц не могут быть разделены.

На рис. 8 даны температурные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ и ϵ' трех кристаллических полиэфиров — полиэтилентерефталата (ПЭТ)²³ поликарбоната (ПК) и полианизофталата (ПДИФ)²⁴. Кривые 2' и 3' относятся к образцам с пониженным значением кристалличности.

Следует отметить, что дипольные потери, обнаруженные в этих полимерах при низких температурах, несмотря на различие в строении макромолекул, проходят через максимум примерно при одной и той же температуре. Если учесть, что эти полиэфиры имеют сильно полярные карбоксильные группы, то близкие значения $T_{\text{макс}}$ можно объяснить тем, что для процесса дипольно-радикальной релаксации другие атомы или группы существенной роли не играют.

Иные закономерности имеют место для дипольно-эластических потерь полиэфиров, наблюдаемых в интервале высоких температур. Для данных потерь температура, при которой наблюдается максимум $\text{tg } \delta$ тем выше, чем больше в макроцепи число ароматических групп.

Как видно из рис. 8, кристаллизация полимеров сопровождается уменьшением величины $\text{tg } \delta$. Это наблюдается и у других кристаллических полимеров²⁵.

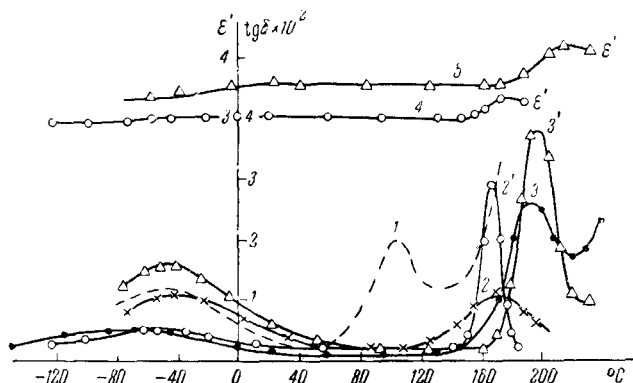


Рис. 8. Зависимость ϵ' и $\text{tg } \delta$ полиэфиров от температуры, 10^3 гц. ^{23,24}

1 — полиэтилентерефталат ²³; 2 и 2' — $\text{tg } \delta$ поликарбонат; 2 — образец с пониженной степенью кристалличности; 3 и 3' — $\text{tg } \delta$ полиданизофталат; 4 и 5 — ϵ' поликарбонат и полиданизофталат

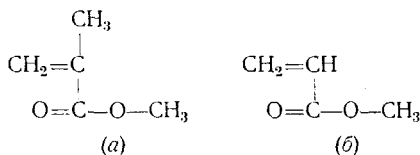
В табл. 2 представлены данные о влиянии кристаллизации полихлоропрена (ПХП), ПЭТ и Ф-3 на значения фактора потерь $\epsilon'' = \epsilon' \text{tg } \delta$ в области максимума д. э. и д. р. потерь, а также величины параметра α , являющегося характеристикой ширины спектра времен релаксации или диапазона частот, охватывающего область максимума диэлектрических потерь. Величина фактора потерь ϵ''_m в области максимума связана со значениями α и n_D и $\mu_{\text{эфф}}$ следующим соотношением:

$$\epsilon''_m = \epsilon' \text{tg } \delta = A \frac{\alpha \cdot n_0}{T} \mu_{\text{эфф}}^2. \quad (1)$$

Из табл. 2 видно, что при кристаллизации уменьшается значение ϵ'' , причем, для д. э. потерь уменьшается α , а для д. р. эта величина практически не изменяется. Все это позволяет заключить, что д. э. и д. р. потери в кристаллических полимерах связаны с релаксационными процессами в аморфных областях (полимера). Уменьшение ϵ' и $\text{tg } \delta$ при кристаллизации может быть вызвано уменьшением концентрации диполей в этих областях. Однако в случае д. э. потерь, наблюдаемое понижение ϵ''_m отчасти связано с уменьшением величины α , которое обусловлено возрастанием неоднородности строения полимера при кристаллизации. Отметим, что в кристаллически упорядоченных областях полимеров могут иметь место процессы ориентации диполей, приводящие к резкому росту ϵ' при кристаллизации, как то обнаружено у некоторых низкомолекулярных веществ²⁶. В некоторой степени это проявляется у Ф-3, ϵ' которого уменьшается при плавлении примерно на 20-30%²⁰.

Одним из удобных методов регулирования физико-химических свойств полимеров является сополимеризация. На рис. 9 даны температурные зависимости $\text{tg } \delta$ сополимеров^{13, 27} стирола с метилметакрилатом

(а) и метилакрилатом (б):



ММА отличается от последнего вещества тем, что у него вместо водорода в α -положении находится метильная группа. Это различие строения названных веществ существенно влияет на свойства их полимеров и сополимеров. Так, $T_{\text{ст.}}$ ПММА составляет $110 \div 120^\circ$, а $T_{\text{ст.}}$ ПМА — примерно 25° . Из рис. 9 видно, что у сополимеров стирола с

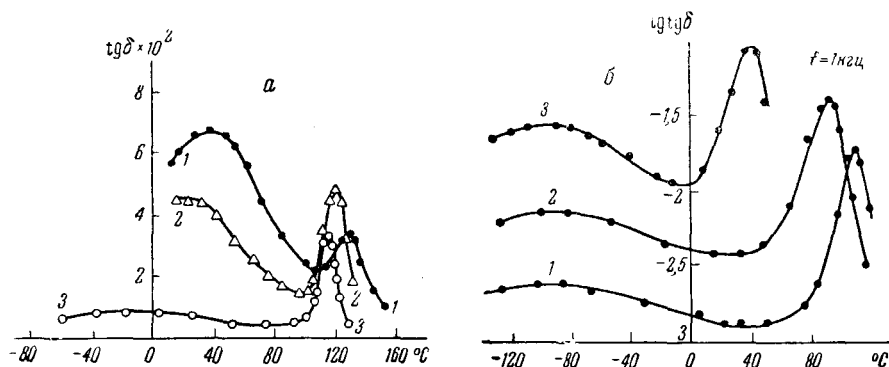


Рис. 9. Зависимость $\text{tg } \delta$ сополимеров стирола с метилметакрилатом (а) и метилакрилатом (б) от температуры.

На рис. а — 20 гц; 1, 2 и 3 — содержание ММА 100; 80,5 и 24,4%. На рис. б — 100 гц; 1, 2 и 3 — содержание МА 14; 40 и 100%.

ММА при повышении концентрации первого компонента области максимумов д. р. и д. э. потерь смещаются к низким температурам, а у сополимеров с МА такого сдвига для д. р. потерь не наблюдается. Д. э. потери сдвигаются к высоким температурам.

Из рис. 9 следует, что величина д. э. и д. р. потерь сополимеров полярного и неполярного мономеров уменьшается при уменьшении концентрации первого компонента. Следует отметить, что в некоторых случаях наблюдается обратная зависимость. Так, из рис. 9 видно, что переход от чистого ПММА к сополимеру СТ ÷ ММА — 40; 60% сопровождается увеличением максимального значения $\text{tg } \delta$ в области д. э. потерь. Это, вероятно, связано с повышением подвижности цепи при уменьшении концентрации метильных групп в α -положении.

Интересно отметить, что у некоторых из названных сополимеров наличие д. э. и д. р. потерь проявляется не только на температурных кривых, но и на частотных зависимостях $\text{tg } \delta$. Так, максимумы $\text{tg } \delta$ сополимеров стирола с ММА в области низких частот на рис. 10 связаны с д. э. потерями, а в области высоких частот — с д. р. потерями. Этот пример показывает, что в высокоэластическом состоянии д. р. и д. э. релаксации могут быть обнаружены при одной и той же температуре.

Резкое влияние структуры цепи на ее подвижность можно видеть на примере сополимеров акрилонитрила с бутадиеном (СКН-26) и стиролом (СН-28) ²⁸. Оба сополимера содержат 26 ÷ 28% полярного акрилонитрила.

Из рис. 11 видно, что д. э. потери у СКН-26 имеют максимум при 15° , а у СН-28 при 185° . Причем, величина $\text{tg } \delta$ в области этого миниму-

ма примерно одинакова у обоих сополимеров, что связано с наличием в них примерно одинакового числа $—C\equiv N$ групп. Отмеченное выше различие положений максимумов д. э. потерь по оси температур показывает, что данные потери связаны с тепловым движением не только мономерных полярных групп, но и с участками макромолекул в форме сегментального теплового движения.

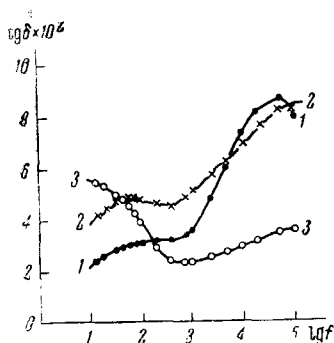


Рис. 10. Зависимость $\operatorname{tg} \delta$ сополимеров стирола с ММА от частоты:
1 — 90,2% ММА, 125°;
2 — 80,5% ММА, 122,5°;
3 — 55,5% ММА, 109°

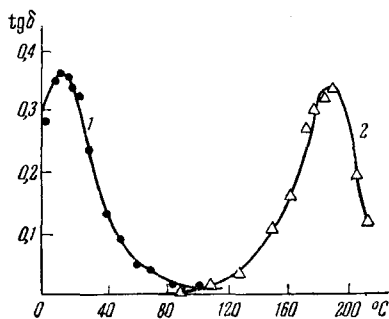


Рис. 11. Зависимость $\operatorname{tg} \delta$ сополимеров акрилонитрила с бутадиеном 26 : 74 (кривая 1) и со стиролом 28 : 72 (кривая 2) от температуры $1,5 \cdot 10^6$ гц

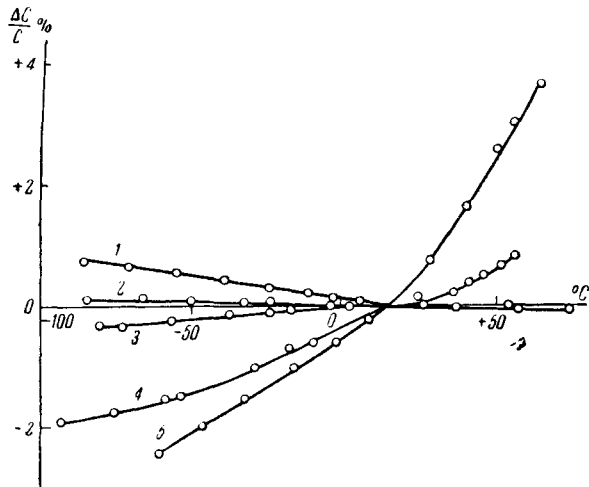


Рис. 12. Зависимость относительного изменения емкости образцов сополимеров стирола с ММА от температуры $5 \cdot 10$ гц; кривые 1, 2, 3, 4 и 5 — 0,5; 10; 40 и 60% ММА ²⁶

У неполярных полимеров ϵ' уменьшается при повышении температуры, а у полярных — возрастает в области д. р. и д. э. потерь. На рис 12 дана зависимость изменений емкости от температуры для конденсаторов из сополимеров стирола с ММА различных концентраций ²⁶. Видно, что при изменении температуры от -80° до $+60^\circ$ емкость конденсатора из сополимера, содержащего 60% ММА, возрастает на 6%, а в случае сополимера с 5% ММА — уменьшается примерно на 0,2%.

Эти данные показывают, что сополимеры неполярных мономеров с небольшим количеством полярного могут быть использованы как материал для конденсаторов с малым температурным коэффициентом емкости.

Для улучшения эксплуатационных свойств полимерных диэлектриков в ряде случаев применяется их пластификация. На рис. 13 дана температурная зависимость ϵ' и $\operatorname{tg} \delta$ полистирола, пластифицированного 6,4% бензилбензоата². Сравнение этих данных с аналогичной зависимостью для чистого ПС (рис. 1) показывает, что введение полярного пластификатора примерно в десять раз увеличивает значение $\operatorname{tg} \delta$ в области $T < T_{\text{ст}}$, при этом примерно на 10% возрастает и величина ϵ' . Это связано с тем, что значение $\operatorname{tg} \delta$ и ϵ' системы ПС — бензилбензоат

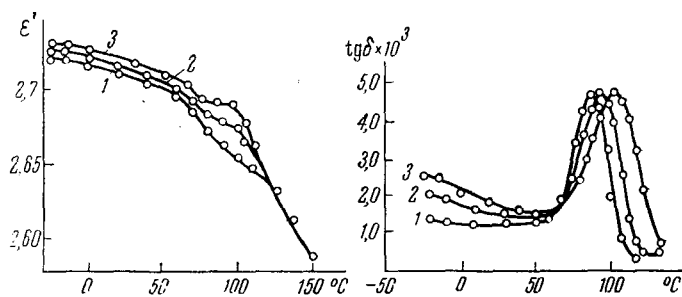


Рис. 13. Зависимость ϵ' и $\operatorname{tg} \delta$ смеси полистирола и бензилбензоата 93,6:6,4% от температуры². Кривые 1, 2, 3 — 178 гц; 10^3 гц и 10^4 гц

в интервале низких температур в значительной степени определяются дипольными потерями второго компонента, то есть, в стеклообразном состоянии система полимер — пластификатор является гетерогенной, и в этом состоянии каждый компонент обладает соответствующими ему потерями. Так, установлено, что введение пластификаторов не влияет на положение максимума д. р. потерь на оси температур или частот^{13, 29}. Вместе с тем, в высокоэластическом состоянии пластификация существенно сдвигает область максимумов д. э. потерь к более низким температурам или высоким частотам, что аналогично снижению температуры стеклования.

В последнее время улучшения механических свойств иногда достигают путем прививки к макромолекулам полимера цепей другой структуры или при получении блок-полимеров. Выделение чистых привитых или блок-полимеров из их смеси с исходными веществами представляет иногда сложную задачу. С практической точки зрения такого выделения не требуется, так как улучшение механических характеристик достигается и без него.

В работе²⁸ приведены некоторые данные о диэлектрических потерях таких технических смесей привитых или блок-полимеров и гомополимеров. На рис. 4 представлены зависимости $\operatorname{tg} \delta$ — T для полиметилметакрилата, ацетобутиратцеллюлозы (АБЦ) и указанных смесей этих веществ с содержанием ММА 25, 60, 80 и 90%. Причем «прививка» в этом случае осуществлялась при полимеризации ММА на активных центрах, образованных в цепи АБЦ при облучении ультрафиолетовым светом. Из рис. 14 видно, что на частоте 10^3 гц при 80° у ПММА наблюдается максимум $\operatorname{tg} \delta$; значение $\operatorname{tg} \delta$ в области этого максимума уменьшается при снижении концентрации ПММА в системе АБЦ — ПММА прямо пропорционально концентрации. Аналогичные данные были по-

лучены для других полимеров, модифицированных либо путем полимеризации мономера, либо при помощи механо-химической обработки.

Все эти данные позволяют заключить, что в основном, величины $\operatorname{tg} \delta$ и ϵ' привитых и блок-полимеров определяются концентрацией компонентов. Причем для каждого компонента примерно сохраняется

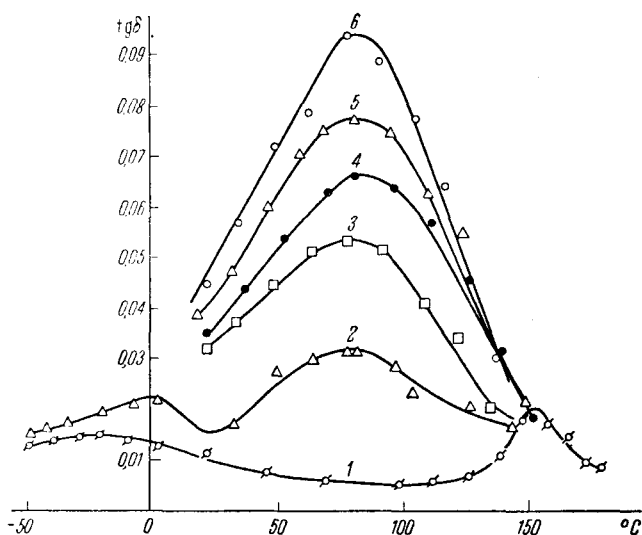


Рис. 14. Зависимость $\operatorname{tg} \delta$ смеси привитых и гомополимеров ацетобутиратцеллюлозы с П.ММА от температуры 10^3 гц
1, 2, 3, 4, 5 и 6 — 0; 25; 60, 80, 90 и 100% ММА²⁸

время релаксации, которое определяет положение максимума $\operatorname{tg} \delta$, обусловленного данным компонентом, на температурно-частотных зависимостях, как это наблюдается в простых механических смесях. Таким образом, химические связи между компонентами, образующиеся при получении блок- и привитых полимеров существенно изменяют некоторые механические свой-

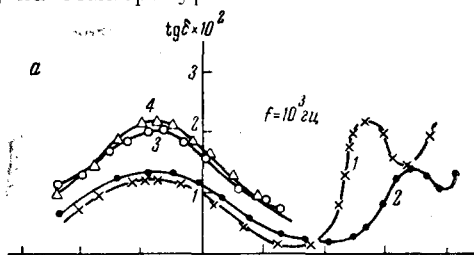
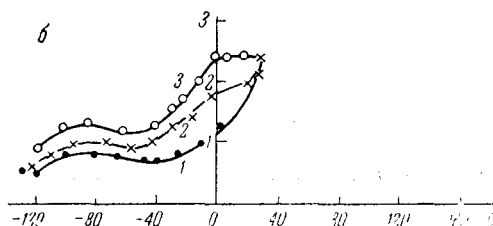


Рис. 15. Зависимость $\operatorname{tg} \delta$ полиэтилентерефталата (а) и нейлона (б) от температуры, 10^3 гц³⁰

На рис. а — 1, 2, 3, и 4 — неориентированный и ориентированные образцы при 120, 60 и 20°

На рис. б — 1, 2 и 3 — неориентированный и ориентированные в одном и двух направлениях образцы



ства, но практически не влияет на характер зависимости $\operatorname{tg} \delta$ каждого компонента от температуры и частоты.

Ориентация полимерных пленок и волокон сопровождается существенным улучшением механических свойств и применяется, например, с этой целью в конденсаторостроении. На рис. 15 даны температурные

зависимости $\lg \delta$ неориентированных и ориентированных пленок ПЭТ и полигексаметиленадипинамида — нейлона³⁰. Видно, что ориентация сопровождается увеличением $\lg \delta$ в области д. р. потерь. Причем ориентация при низких температурах, и ориентация во взаимоперпендикулярных направлениях дают большее увеличение $\lg \delta$, чем одноосное растяжение выше $T_{ст.}$ Как видно из рис. 15, у ориентированного ПЭТ значение $\lg \delta$ в области д. э. потерь меньше, чем у неориентированного и смещены в сторону высоких температур. Аналогичные зависимости наблюдаются и для отдельных аморфных полимеров³¹.

В заключение данного раздела на рис. 16 даны зависимости логарифма частоты максимума д. э. и д. р. потерь некоторых полимеров от величины обратной абсолютной температуры¹³. Эти зависимости позво-

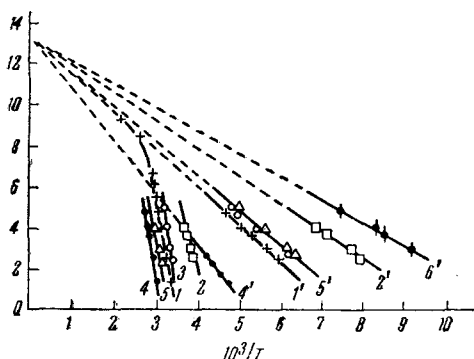


Рис. 16. Зависимость логарифма частоты максимума $\lg \delta$ для дипольно-эластичных и дипольно-радикальных потерь (кривые отмечены цифрами со штрихом) от $1/T$.

1 — полиметилакрилат; 2 — полипропилакрилат; 3 — полихлорэтилакрилат; 4 — поливинилацетат; 5 — поли-β-хлорвинилпропионат; 6 — поливинилбутираль

По оси ординат $\lg f_m$

ляют оценить область температур и частот, в которой проявляются д. р. и д. э. потери, и сделать некоторые замечания о механизме данных потерь. Д. р. потери обнаружены в области стеклообразного состояния полимера, для которого характерно большое время релаксации. Время релаксации д. р. потерь не изменяется при кристаллизации, ориентации, сополимеризации и пластификации. Экстраполяция зависимостей $\lg f_m = \varphi(1/T)$ для данных потерь к $1/T \rightarrow 0$ дает частоту $10^{13} \div 10^{14}$ гц, характерную для процессов, не связанных с изменением ближнего порядка. По величине наклона этих прямых определяется энергия активации д. р. релаксации, которая составляет $5 \div 12$ ккал/моль.

Все это позволяет заключить, что д. р. потери связаны с ориентацией небольших участков макромолекулы типа отдельных боковых радикалов или монозвена. Последнее имеет место, вероятно, при жестком соединении полярного радикала с цепью (ПВХ, Ф-3). У таких полимеров время релаксации д. р. потерь несколько изменяется при кристаллизации и пластификации¹³.

Д. э. потери проявляются в интервале высокоэластического состояния, когда цепи обладают высокой подвижностью. Зависимости $\lg f_m = \varphi(1/T)$ для данных потерь в широком интервале температур не прямолинейны (кривая 1 для ПМА на рис. 16). Аналогичные данные были получены и для других полимеров¹³, то есть по наклону зависимостей $\lg f_m = \varphi(1/T)$ нельзя определить энергию активации д. э. потерь. Ранее в работах Кобеко²⁶ было показано, что это характерно для процессов, связанных с перестройкой ближнего порядка. Таким образом, можно предполагать, что д. э. потери обусловлены тепловым движением значительных участков макромолекулы — сегментов.

Следует отметить, что иногда д. р. и д. э. потери тесно перекрываются. Типичным примером является ПММА, у которого разделить эти потери на температурных зависимостях $\lg \delta$ удалось лишь на очень низких частотах $10 \div 20$ гц. С другой стороны, у ПМА такое перекрывание наблюдается при повышенных температурах на сверхвысоких частотах. Так, из рис. 16 видно, что экспериментальные точки, соответствующие

максимумам $\lg \delta$ в области $10^8 \div 10^9$ гц могут быть отнесены как к зависимостям $\lg j_m = \varphi(1/T)$ для д. р., так и д. э. потерь.

4. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ПРОБОИ ПОЛИМЕРОВ

Если диэлектрическим потерям и поляризации полимеров посвящены сотни опубликованных исследований, то работ по электропроводности и пробой этих веществ в настоящее время имеется сравнительно немного.

Изучение электропроводности полимеров осложняется тем, что величина тока, текущего через образец при постоянном напряжении уменьшается со временем. Например, на рис. 17 дана зависимость логарифма силы тока, текущего через образцы ПЭ, ПС, Ф-3, Ф-4 и ПММА от логарифма времени выдержки под напряжением³². Видно, что эта зависимость может быть представлена прямой линией. За время выдержки от 10 до 1000 сек. значение тока уменьшается для ПММА, Ф-4 и Ф-3 примерно в тысячу раз, т. е. величина сопротивления образца, рассчитанная по обычной формуле

ле $R_t = \frac{U}{I_t}$, зависит от времени и не является определенной.

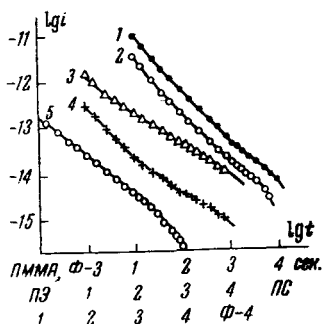


Рис. 17. Зависимость логарифма тока, текущего через полимер при $U = \text{const}$ от времени. 20° ³²
1, 2, 3, 4 и 5 — ПММА, Ф-3, полиэтилен высокого давления, полистирол и Ф-4

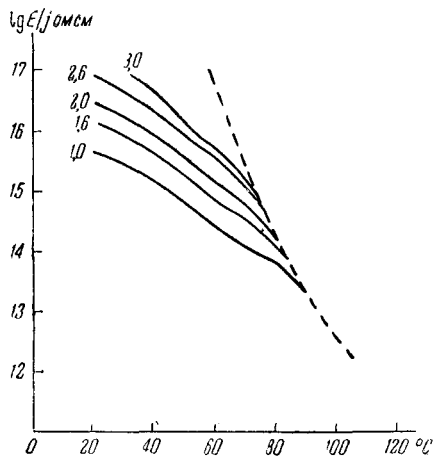


Рис. 18. Зависимость удельного объемного сопротивления ПВХ, пластифицированного 4,5% диоктилфталата, от температуры. Цифры на кривых показывают логарифм времени выдержки под напряжением³³

На рис. 18 даны зависимости удельного объемного сопротивления от температуры, полученные при различных временах выдержки для ПВХ, пластифицированного 4,5% диоктилфталата. Видно, что в области температур до 80° ρ_v резко возрастает при увеличении продолжительности выдержки под напряжением, а при более высоких температурах этого не наблюдается³³.

В работах Иоффе было показано³⁴, что эти явления связаны с возникновением при прохождении тока через образец э. д. с. высоковольтной поляризации, имеющей противоположное приложенному напряжению направление. С ростом температуры эта э. д. с. уменьшается из-за возрастания диффузии³⁴. Для многих низкомолекулярных диэлектриков было установлено, что истинное значение сопротивления образца, рассчитанное с учетом э. д. с. P высоковольтной поляризации из выражения:

$$R_t = \frac{U_t - P_t}{I_t}$$

не зависит от времени.

К сожалению, в настоящее время все имеющиеся данные об электропроводности полимеров получены без учета поляризации либо при использовании величины тока после 1 мин. выдержки под напряжением, либо по так называемому остаточному току. В первом случае получают условную величину, так как вместо выдержки в 1 мин., предложенной братьями Кюри, можно взять любую другую выдержку. Во втором случае, при расчете R по остаточному току, получаемая удельная электропроводность относится к максимально поляризованному образцу.

В литературе можно найти данные о влиянии на электропроводность полимеров времени выдержки под напряжением, силы поля, температуры и других факторов. Однако все они относятся лишь к условной

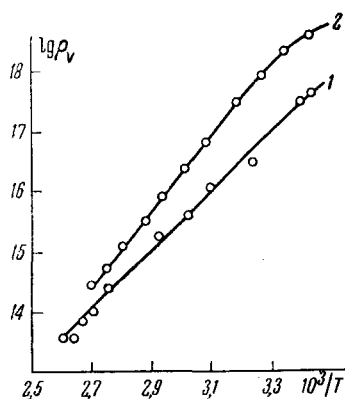


Рис. 19. Зависимость логарифма удельного сопротивления ПЭ_{н.д.} от $1/T$ ²⁹.

1 — ПЭ_{н.д.} с содержанием золы 0,30%; 2 — ПЭ_{н.д.} с содержанием золы 0,03%

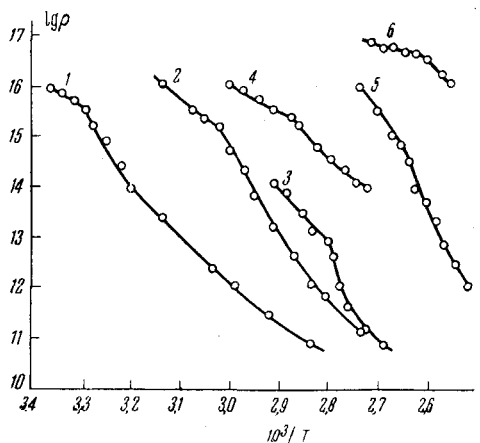


Рис. 20. Зависимость $\lg \rho_v = \varphi(1/T)$ соответственно: 1, 2, 3, 4, 5 и 6 — поливинил-ацетат, поливинилбутираль, поливинил-формаль, ПММА, поливинилэтилен и полистирол соответственно ³⁶.

электропроводности, определенной без учета э. д. с. поляризации. Имеющиеся в литературе данные получены не только на различных по происхождению материалах, но и при неодинаковых напряженностях электрического поля, временах выдержки и т. п. Все это затрудняет попытки сделать какие-либо обобщающие заключения.

Как известно, электропроводность вещества зависит от наличия в нем слабо связанных или свободных зарядов и от подвижности этих зарядов

$$\gamma = \sum_i n_i l_i x_i \quad (1)$$

где n_i — число однопольных ионов в 1 см³, l_i — их заряд, x_i — подвижность.

Следовательно, все факторы, изменяющие данные величины будут влиять на значения электропроводности. Например, состав и химическое строение полимера, так же как температура и ионизирующее излучение могут существенно влиять на концентрацию и подвижность носителей тока в полимерах. Так, установлено, что низкомолекулярные вещества, особенно вода и пластификаторы, резко увеличивают электропроводность ³⁵.

Как отмечалось, при получении полимеров на гетерогенных катализаторах необходима отмывка остатков этих катализаторов. Можно предполагать, что эти остатки могут уменьшить ρ_v .

На рис. 19 даны зависимости удельного сопротивления двух образцов одной партии полиэтилена низкого давления с различной степенью очистки. В первом образце содержится 0,3% остатков катализатора, во втором — 0,03%. Видно, что уменьшение содержания этих остатков сопровождается примерно таким же уменьшением электропроводности. Температура существенно влияет на значение ρ_v .

На рис. 20 дана зависимость удельного объемного электрического сопротивления некоторых полимеров от обратной абсолютной температуры³⁶. Видно, что при повышении температуры ρ_v уменьшается, причем в области $T_{ст.}$ кривые $\lg \rho_v = \varphi(1/T)$ имеют излом. В работе³⁷ было показано, что у низкомолекулярных веществ в области $T_{ст.}$ изменение кинетических свойств связано с резким возрастанием скорости молекулярных перегруппировок. Этим, вероятно, можно объяснить перегиб кривых электропроводности $\gamma(T)$ в интервале $T_{ст.}$, обнаруженный у многих полимеров.

На рис. 21 представлены зависимости $\lg \gamma \sim 1/T$ для образцов ПЭ и ПММА не облученных и подвергаемых облучению потоком рентгеновских лучей мощностью 7 рент/мин³⁸. Видно, что облучение полимеров ионизирующей радиацией резко увеличивает электропроводность. Так, у ПЭ при измерении при комнатной температуре γ возросла при облучении в 100 000 раз. Аналогичные данные получены для других полимеров³⁸. Интересно отметить, что ρ_v облучаемых образцов при выдержке под радиацией сначала резко уменьшается, а затем медленно возрастает^{39, 40}. Причем, при повторном облучении сразу же устанавливается значение электропроводности, которое он имел в конце первого облучения. Такая «тренировка» изоляторов связана, вероятно, с необратимыми изменениями структуры полимера под действием излучений и может представить практический интерес.

Изучение явления пробоя в полимерах еще в большей степени, чем для электропроводности, осложняется влиянием ряда факторов, не отражающих природу самого диэлектрика. Например, пробивная напряженность зависит от толщины и однородности диэлектрика, присутствия примесей, формы электродов, среды, частоты, формы и длительности приложения напряжения. Однако при выборе определенных условий исследования были получены значения пробивных напряженностей электрического поля, характеризующих полимеры. Эта величина $E_{пр}$ получила название электрической прочности.

С точки зрения установления связи $E_{пр}$ со строением полимера наибольший интерес представляет зависимость этой величины от температуры. Несомненно, эти данные имеют и большое практическое значение.

Вместе с тем в литературе удалось обнаружить лишь несколько работ^{41, 42, 43}, посвященных данному вопросу.

Нам представляется, что наиболее интересна работа Мезона⁴³. Результаты его работы представлены на рис. 22, где приведены зависимости $E_{пр}$ от температуры ряда кристаллических и аморфных полимеров. Измерения проводились на образцах со сферическим углублением и серебряными или аквадаговыми электродами. Предварительными опытами устанавливалось, что $E_{пр}$ не зависит от толщины образца, скорости возрастания E , радиуса углубления, полярности электродов, природы окружающей среды. Это позволило заключить, что $E_{пр}$ в этих опытах являлось внутренней электрической прочностью. Опыты производились при постоянном напряжении.

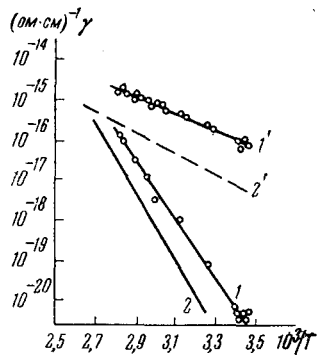


Рис. 21. Зависимость электропроводности полиэтилена (1) и ПММА (2) от $1/T$. Кривые, обозначенные цифрами со штрихом относятся к облучаемым образцам 8 рент/мин³⁸

Из рис. 22 видно, что при повышении температуры $E_{пр}$ слабо меняется до некоторой, так называемой «критической» температуры, после которой $E_{пр}$ резко уменьшается. Однако в ряде случаев (рис. 22, кривая 1) трудно выделить определенную температуру, при которой наблюдается излом кривой $E_{пр}$. Следует также отметить, что область температур, где видно резкое уменьшение $E_{пр}$, соответствует плавлению полимера (ПЭ, рис. 22,

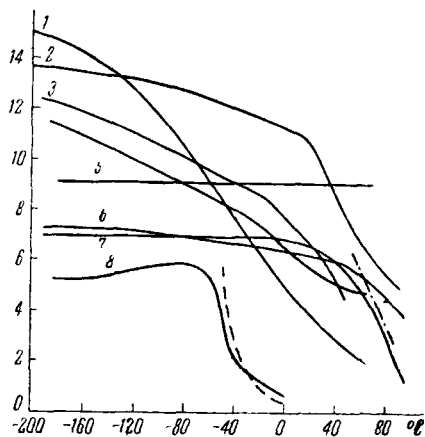


Рис. 22

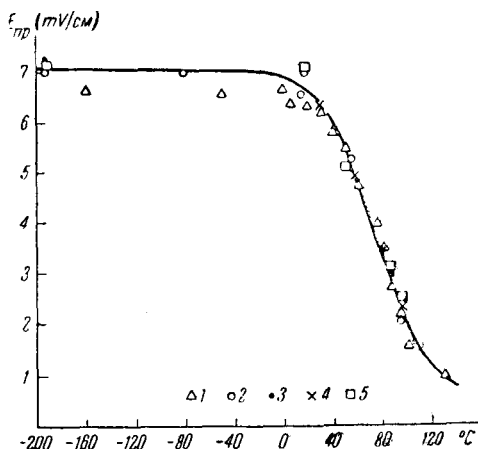


Рис. 23

Рис. 22. Зависимость $E_{пр}$ полимеров от температуры ⁴⁵. 1 — поливинилхлорид; 2 — ПММА; 3 — поливинилхлорид; 4 — ПЭ_{в.д.} хлорированный; 5 — слюда; 6 — полистирол; 7 — ПЭ_{в.д.}; 8 — полиизобутилен. По оси ординат $E_{пр}$ (мВ/см)

Рис. 23. Зависимость $E_{пр} \cdot ПЭ_{в.д.}$ от температуры ^{42,44-46}.
1, 2, 3, 4 — незакаленные образцы; 5 — закаленные образцы при 3300 мгц

кривая 7), либо температуре перехода полимера в высокоэластичное состояние. Для ПЭ и полиизобутилена было показано, что в области температур, где наблюдается резкое уменьшение $E_{пр}$, обнаружено подобное изменение модуля упругости. Более того, на рис. 22 пунктирными кривыми представлены зависимости $E_{пр}$ от температуры для ПЭ и полиизобутилена, рассчитанные по известным значениям модуля упругости, которые оказались близкими к найденным опытным данным. Было сделано заключение, что при высоких температурах уменьшение $E_{пр}$ возможно из-за механического разрушения полимеров под воздействием электростатических сил^{42,41}.

Отметим, что значения $E_{пр}$, полученные в данной работе, примерно на порядок выше величин, обычно определяемых при стандартных испытаниях¹⁶. Это, очевидно, связано как с качеством полимера, так и с различием методов и условий испытания.

Из рис. 22 также видно, что $E_{пр}$ у полярных полимеров выше, чем у неполярных. Наиболее детально влияние наличия полярных групп в цепи полимолекулы изучено на примере полиэтилена, легко поддающегося хлорированию. Как видно из рис. 22 (кривая 4,7), при введении в полиэтилен 8% хлора почти вдвое увеличивается $E_{пр}$ при низких температурах. Однако при высоких температурах это различие нивелируется.

На рис. 23 представлена температурная зависимость $E_{пр} \cdot ПЭ_{в.д.}$ по данным ряда работ^{42,44-46}. Из рисунка видно, что для «закаленных» и медленно охлажденных образцов ПЭ_{в.д.} получены одинаковые значения $E_{пр}$, т. е. уменьшение степени кристалличности ПЭ_{в.д.} от 60 до 50% при закалке не влияет на $E_{пр}$. Однако из сопоставления температурных зависимостей степени кристалличности и $E_{пр}$ следует, что эти зависимости имеют сходный характер. Поэтому при значительном изменении степени кристалличности можно ожидать соответствующего изменения $E_{пр}$.

Интересно отметить, что, как видно из рис. 23, значения $E_{пр}$, полученные на частоте $3,3 \cdot 10^9$ гц и при постоянном токе укладываются на одну кривую.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. Михайлов, Л. Л. Бурштейн, ЖТФ, **27**, 694 (1957).
2. O. Bröens, F. H. Müller, Kolloid Ztschr., **140**, 121 (1955).
3. П. Л. Сульженко, Высокомол. соед. в печати.
4. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, Ю. Н. Марченко, Высокомол. соед., **1**, 94 (1959).
5. Г. П. Михайлов, С. П. Кабин, Т. А. Крылова, ЖТФ, **27**, 2050 (1957).
6. Г. П. Михайлов, С. П. Кабин, Т. А. Крылова, ЖТФ, **27**, 205 (1957).
7. J. Resear. Nat. Bur. Stand., **51**, 4, 185 (1953).
8. A. H. Willbourn, Trans. Faraday Soc., **54**, 717 (1958).
9. М. В. Волькенштейн, Строение и физические свойства молекул, Изд. АН СССР, 1957 г.
10. V. L. Janza, D. B. Hermann, J. Polymer. Sci., **28**, 622 (1958).
11. E. W. Anderson, D. W. McCall, J. Polymer Sci., **31**, 241 (1958).
12. E. B. Yellton, Trans. Electrochem. Soc., **90**, 331 (1946).
13. Г. П. Михайлов, Makromolek. Chemie, **35**, 26 (1960).
14. C. S. Myers, Ind. Eng. Chem., **44**, 1095 (1952).
15. Б. И. Сажин, И. А. Марахонов, А. Л. Гольденберг, И. Н. Андреева, Пластические массы, **1959**, № 4, 3.
16. Брошюра — Полиэтилен низкого давления, Ред. Н. М. Егоров, Химиздат, 1958.
17. Г. П. Михайлов, С. П. Кабин, Б. И. Сажин, ЖТФ, **25**, 590 (1955).
18. К. З. Фаттахов, ЖТФ, **22**, 313 (1952).
19. R. Fuoss, J. Am. Chem. Soc., **63**, 378 (1941).
20. Г. П. Михайлов, Б. И. Сажин, ЖТФ, **26**, 1723 (1956).
21. Г. П. Михайлов, Б. И. Сажин, ЖТФ, **25**, 1606 (1955).
22. Г. П. Михайлов, Б. И. Сажин, Высокомол. соед. **1**, 9 (1959).
23. W. Reddish, Trans. Faraday Soc., **46**, 459 (1950).
24. Г. П. Михайлов, М. П. Эйдельнанд, Высокомол. соед., **2**, 287 (1960).
25. Г. П. Михайлов, Б. И. Сажин, Высокомол. соед., **1**, 29 (1959).
26. П. П. Кобеко, Аморфные вещества, Изд. АН СССР, 1951.
27. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Высокомол. соед. **1**, 563 (1959).
28. Б. И. Сажин, Пластические массы, 1960, в печати.
29. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Д. А. Дмитроченко, ЖТФ, **26**, 1924 (1956).
30. K. Huff, F. H. Muller, Kolloid-Ztschr., **153**, 5 (1957).
31. Г. П. Михайлов, ЖТФ, **21**, 1395 (1951).
32. R. J. Munick, J. Appl. Phys., **27**, 1114 (1956).
33. W. Reddish, Silver Jubilee Symposium on the Physical Properties of Polymers, London, 1958.
34. А. Ф. Иоффе, Физика кристаллов, ГИЗ, 1929.
35. Е. В. Кувшинский, ЖТФ, **3**, 634 (1933).
36. Н. И. Шишкин, В. В. Вершинина, Физика твердого тела, **1**, 5 (1959).
37. Н. И. Шишкин, ЖТФ, **26**, 1461 (1956).
38. J. E. Fowler, F. T. Farmer, Nature, **173**, 313 (1954); **174**, 137 (1954); **175**, 590 (1955); **161**, 728 (1953); **175**, 648 (1955); **175**, 516 (1955); **174**, 800 (1954).
39. J. H. Coleman, D. Bohn, J. Appl. Phys., **24**, 497 (1953).
40. A. I. Warner, J. Appl. Phys., **25**, 151 (1954).
41. С. Уайтхед, Пробой твердых диэлектриков, Госэнергоиздат, 1957.
42. W. G. Oakes, Proc. Inst. Electr. Eng., Part I, **69**, 36 (1949).
43. J. H. Masson, Electrical Energy, **1**, 68 (1956).
44. E. H. Anstien, H. Pelzer, J. Inst. Electr. Eng., **66**, 525 (1946).
45. D. W. Bird, H. Pelzer, там же, **69**, 44 (1949).
46. H. Farber, G. W. E. Griemsmann, J. Appl. Phys., **28**, 9 (1957).

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР

и

Научно-исследовательский институт
полимеризационных пластмасс
Ленинград