

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том I

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1959

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ И ПРОНИЦАЕМОСТИ КРИСТАЛЛИЗУЩИХСЯ ПОЛИМЕРОВ

Г. П. Михайлов, Б. И. Сажин

1. Введение

Несмотря на то что кристаллизующиеся полимеры все более широко применяются в технике, их свойства и строение мало изучены. Так, в литературе отсутствуют систематические данные о диэлектрических потерях и проницаемости этих веществ.

В настоящее время еще остаются открытыми вопросы о структуре кристаллических образований и характере теплового движения в кристаллических полимерах, а также о влиянии кристаллизации на их некоторые физические свойства. Как показано в работах В. А. Каргина, для выяснения особенностей строения этих веществ, кроме данных структурного анализа, необходимо исследование всего комплекса их физических свойств.

Диэлектрические потери и поляризация тесно связаны со строением молекул и характером их теплового движения. Изучение диэлектрических свойств низкомолекулярных веществ и аморфных полимеров дало ряд важных сведений об особенностях структуры и теплового движения этих веществ. Например, было установлено, что для большинства аморфных полимеров характерно наличие двух видов диэлектрических потерь, связанных с различными видами теплового движения. Один из них легко обнаруживается в области стеклообразного состояния, а другой — в области высокоэластического состояния [1]. В дальнейшем наличие двух видов теплового движения было подтверждено результатами исследования динамических механических и других свойств. Это показывает, что диэлектрический метод может быть использован для изучения подвижности макромолекул полимеров.

Настоящая работа посвящена исследованию диэлектрических потерь и проницаемости кристаллизующихся полимеров с целью получения систематических данных об этих свойствах и выяснения некоторых закономерностей связанного с ними теплового движения.

2. Экспериментальные данные и их обсуждение

В данной работе были исследованы тангенс угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$ и диэлектрическая проницаемость ϵ' двенадцати кристаллизующихся полимеров (табл. 1).

Из естественных кристаллизующихся полимеров изучались цис-полиизопрен (натуральный каучук, НК) и транс-полиизопрен (гуттаперча, ГТ). Образцы 2 НК и ГТ были специально очищены от низкомолекулярных примесей горячим ацетоном и затем высушены до постоянного веса.

Исследовался как исходный полистилен, полученный полимеризацией при высоком давлении (ПЭ, образец 1), так и подвергавшийся специальной термической обработке (образец 2 ПЭ вальцевался 3 часа при 160°, а образец 3 — 4 часа). Из галоидопроизводных этилена был исследован политрифторметилен (Ф-3).

Таблица 1

Значения ϵ' и $\operatorname{tg} \delta$ в области максимума потерь среднечастотной релаксации и интервалов температур проявления релаксационных процессов

№ по под. посл.	Наименование полимера	Структурная формула моно- мерного звена	Сокращенное обозначение	$t_{\text{ст}}$, °C	Интервалы температур для диэлектрических потерь, °C			$\operatorname{tg} \delta_m \cdot 10^3$	ϵ'	Примечание
					$t < t_{\text{ст}}$		$t > t_{\text{ст}}$			
					в. ч. р.*	с. ч. р.**	и. ч. р.***			
1	Цис-полиизопрен, обр. 1 (натуальный каучук)		НК, обр. 1	-70	—	-50÷+20	—	6,6	2,5	Неочищенный
2	Цис-полиизопрен, обр. 2 (натуальный каучук)	»	НК, обр. 2	-70	—	-50÷+20	—	6,5	2,5	Очищенный горячим ацетоном
3	Транс-полиизопрен, обр. 1 (гуттаперча)		ГТ, обр. 1	-70	—	-50÷+30	—	23,0	2,7	Неочищенный
4	Транс-полиизопрен, обр. 2	»	ГТ, обр. 2	-70	—	-50÷+30	—	6,2	2,7	Очищенная горячим ацетоном
5	Полиэтилен, обр. 1	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	ПЭ, обр. 1	-70	-140÷+20	-20÷+40	20÷+95	0,3	2,3	Исходный
6	То же, обр. 2	»	ПЭ, обр. 2	-70	-140÷+20	-20÷+40	-20÷+95	3,0	2,3	Вальцевался 3 часа при 160°
7	То же, обр. 3	»	ПЭ, обр. 3	-70	-140÷+20	-20÷+40	-20÷+95	5,0	2,3	Вальцевался 4 часа при 160°
8	Политрифторметилен	$-\text{CF}_2-\text{CFCl}-$	Ф-3	+80	-30÷+160	100÷180	—	8	3,2	
9	Полиэтилентерефталат		ПЭТ	+80	-60÷+80	+90÷180	—	22	4,7	
10	Полиэтиленсебацинат		ПЭС	—	<0	-40÷+10	—	23	4,8	

Продолжение табл. 1

№ поп. нр.	Наименование полимера	Структурная формула мо- номерного звена	Сокращенное обозначение	t_{CT} , °C	Интервалы температур для диэлектриче- ских потерь, °C			$\text{tg}\delta_m \cdot 10^4$	ϵ'	Примечание
					$t < t_{CT}$		$t > t_{CT}$			
					в. ч. р.*	с. ч. р.**	и. ч. р.***	с. ч. р.**	с. ч. р.**	
11	Смешанный полиэфир этиленгликоля с терефталевой и себациновой кислотами 0,8:0,2	—	ПЭТ 0,8	—	<0	+60÷+100	—	42	5,0	
12	Смешанный полиэфир 0,6:0,4	—	ПЭТ 0,6	—	<0	-10÷+40	—	50	5,2	
13	То же, 0,4—0,6	—	ПЭТ 0,4	—	<0	-10÷+20	—	53	5,2	
14	То же, 0,2:0,8	—	ПЭТ 0,2	—	<0	-20÷+10	—	33	5,0	
15	Поликапролактам	$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-$	ПКЛ	47	<+5	20÷120	—	350	25	
16	Полигексаметиленадипинамид	$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{NH}-$ $-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-(\text{CH}_2)_4-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-$	Найлон	47	-50÷+10	90÷130	—	160	10	

* Высокочастотная релаксация; ** среднечастотная релаксация; *** низкочастотная релаксация.

Конденсационные полимеры в данной работе представлены шестью полиэфирами и двумя полиамидами: полиэфир этиленгликоля и терефталевой кислоты — полиэтилентерефталат (ПЭТ); полиэфир этиленгликоля и себациновой кислоты — полиэтиленсебацинат (ПЭС); четыре смешанных полиэфира этиленгликоля, терефталиевой и себациновой кислот, причем в ряде ПЭТ — смешанные полиэфиры — ПЭС концентрация бензольных колец в молекулярной цепи уменьшалась от максимальной до нулевой; поликапролактам (ПКЛ) и полигексаметиленадипинамид (нейлон). Для названных полиамидов характерно наличие водородных связей, образованных цептидными группами.

Большинство полимеров являлось технически чистыми продуктами; ϵ' и $\text{tg } \delta$ вышеприведенных полимеров изучались в интервале частот от 50 до 10^7 Гц и температур от $-100 \div 150^\circ$ до плавления полимеров. Погрешность измерений ϵ' и $\text{tg } \delta$ полярных полимеров не превышала 10%; для неполярных полимеров (исходный полиэтилен) она могла быть больше. Однако при изучении температурной зависимости $\text{tg } \delta$ при постоянной частоте погрешность не превышала вышеуказанного значения. Методика измерений малых диэлектрических потерь описана ранее [7].

На рис. 1 представлены температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ и диэлектрической проницаемости ϵ' для некоторых полимеров, полученные при постоянной частоте. Видно, что на кривых $\text{tg } \delta$ у НК и ГТ имеется один максимум $\text{tg } \delta$ (рис. 1), у Ф-З, полиэфиров и полиамидов — два максимума, и, наконец, у ПЭ — три максимума. Эти максимумы не могут быть связаны с какими-либо изменениями структуры полимера при нагревании или охлаждении, так как они проявляются в зависимости от частоты при постоянной температуре ($t = \text{const}$) (рис. 2). Положения максимумов смещаются в сторону высоких температур с повышением частоты. Зависимости логарифма частоты максимума $\text{tg } \delta$ от величины, обратной абсолютной температуре, для большинства полимеров могут быть представлены прямой (рис. 3).

В области максимума $\text{tg } \delta$ величина ϵ' у полярных полимеров заметно возрастает с температурой (см. рис. 1). Все это показывает, что максимумы $\text{tg } \delta$ на рис. 1 обусловлены потерями релаксационного характера.

Следовательно, у НК и ГТ наблюдается один вид диэлектрических потерь релаксационного характера, у полиэфиров, полиамидов и Ф-З — два вида и у ПЭ — три вида потерь.

Как известно, для большинства аморфных полимеров обнаружены два вида диэлектрических релаксационных потерь: дипольно-эластические и дипольно-радикальные потери [1]. Первые наблюдаются в области высокоэластического состояния полимеров ($t > t_{\text{ct}}$) и связаны с тепловым движением сегментов длинноцепочечных макромолекул полимеров, а вторые в области стеклообразного состояния ($t < t_{\text{ct}}$) и отображают тепловое движение небольших участков макромолекул типа отдельных монозвеньев или радикалов.

В табл. 1 представлены значения t_{ct} кристаллических полимеров и интервалы температур, в которых наблюдаются соответствующего вида релаксационные потери. Видно, что у большинства исследованных нами кристаллизующихся полимеров, так же как и у аморфных, диэлектрическая релаксация наблюдается как в области выше температуры стеклования $t > t_{\text{ct}}$, так и ниже при $t < t_{\text{ct}}$. Например, у ПЭТ $t_{\text{ct}} = 80^\circ$; а диэлектрические потери релаксационного характера обнаружены в интервале $-60 \div +80^\circ$ и $+90 \div +180^\circ$. Потери, наблюдающиеся у полиэфиров, полиамидов, Ф-З и ПЭ в области наиболее низких температур ($t_{\text{ct}} < t$) в дальнейшем будут называться потерями высокочастотной релаксации (в.ч.р.), а потери, обнаруженные при более высоких температурах, — потерями среднечастотной релаксации (с.ч.р.). Наконец, потери, наблюдающиеся у ПЭ в интервале наиболее высоких температур, были названы потерями низкочастотной релаксации (н.ч.р.).

Интересно отметить, что у НК и ГТ не обнаружено потерь в. ч. и. р., хотя в отдельных контрольных опытах температура достигала — 130—150°. Ранее было установлено [2], что у некристаллизующихся каучуков

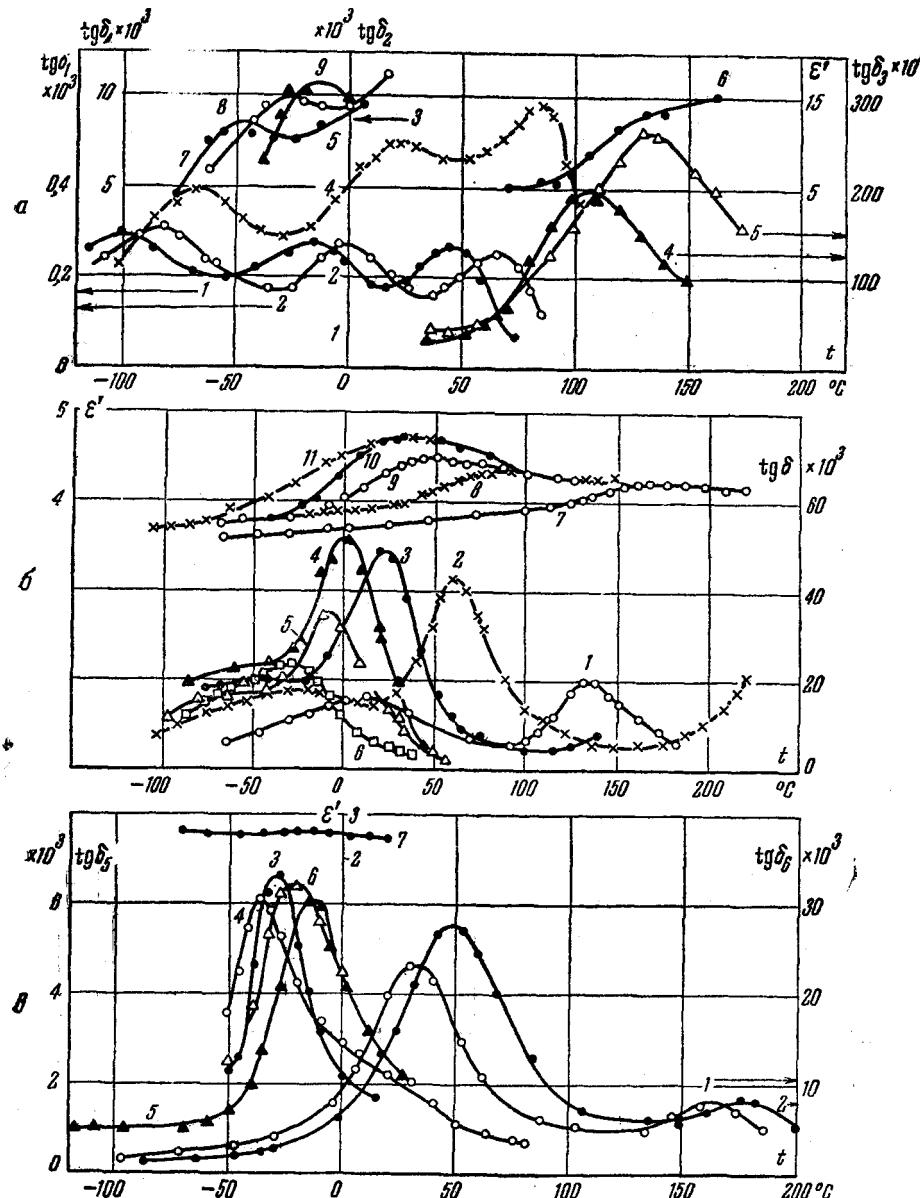


Рис. 1. Зависимость диэлектрической проницаемости ϵ' и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ кристаллизующихся полимеров от температуры при постоянной частоте
 а) 1 и 2 — $\text{tg } \delta_1(t)$ ПЭ, обр. 1 при 10^3 и 10^4 Гц; 3 — $\text{tg } \delta_2(t)$ ПЭ, обр. 3 при 10^5 Гц; 4 и 5 — $\text{tg } \delta_3(t)$ нейлона при $4,8 \cdot 10^3$ и $5 \cdot 10^4$ Гц; 6 — $\epsilon'(t)$ нейлона при $4,8 \cdot 10^3$ Гц; 7, 8 и 9 — $\text{tg } \delta_4(t)$ нейлона при
 б) 1 и 7 — $\text{tg } \delta$ и $\epsilon'(t)$ ПЭТ при $6 \cdot 10^4$ Гц; 2 и 8 — $\text{tg } \delta$ и $\epsilon'(t)$ ПЭТ 0,8 при $9 \cdot 10^4$ Гц; 3 и 9 — $\text{tg } \delta$ и $\epsilon'(t)$ ПЭТ 0,6 при $9 \cdot 10^4$ Гц; 4 и 10 — $\text{tg } \delta$ — $\epsilon'(t)$ ПЭТ 0,4 при $8 \cdot 10^4$ Гц; 5 и 11 — $\text{tg } \delta$ — $\epsilon'(t)$ ПЭТ 0,2 при 10^4 Гц; 6 — $\text{tg } \delta(t)$ — ПЭС при $7,5 \cdot 10^4$ Гц
 в) 1 и 2 — $\text{tg } \delta_5$, Ф-3 при $2 \cdot 10^3$ и $2 \cdot 10^4$ Гц; 3 и 7 — $\text{tg } \delta_6$ и $\epsilon'(t)$ НК, обр. 2 при $1,1 \cdot 10^4$ Гц; 4 — $\text{tg } \delta_7(t)$ ГТ, обр. 2 при $1,1 \cdot 10^4$ Гц; 5 и 6 — $\text{tg } \delta_8(t)$ НК, обр. 2 и ГТ, обр. 2, при $1,85 \cdot 10^4$ Гц

в интервале $t < t_{\text{ct}}$ также не наблюдается релаксационных диэлектрических потерь. Таким образом, как для кристаллизующихся, так и для некристаллизующихся диеновых полимеров характерно отсутствие диэлектрической релаксации в областях низких температур ($t < t_{\text{ct}}$), что, по-види-

димому, связано с очень малым дипольным моментом полярных групп макромолекул, сохраняющих подвижность при этих температурах, вследствие чего его не удается обнаружить. Вместе с тем, при изучении динамических механических свойств каучуков в области $t < t_{ct}$ наблюдаются механические релаксационные потери [3].

У ПЭ в интервале $t > t_{ct}$ установлено наличие двух видов релаксационных потерь — потери с.ч.р. и в.ч.р. Последние, как нами было показано ранее [4], не наблюдаются у расплавленных и закаленных образцов. Отметим, что у всех аморфных полимеров при $t > t_{ct}$ наблюдается лишь один вид релаксационных диэлектрических потерь. Наличие у ПЭ в этой области температур двух максимумов $\text{tg } \delta$ связано с неоднородностью строения этого полимера, его кристалличностью.

Потери в.ч.р. кристаллизующихся полимеров проявляются в области $t < t_{ct}$, когда подвижность значительных участков макромолекул ни-

Рис. 2. Зависимость $\text{tg } \delta$ от частоты при $t = \text{const}$ для полиэтилена (н.ч.р.) и политрифторметилена (в. ч. р.).

1 и 2 — ПЭ обр. 3, $t = 47$ и 69° ; 3 и 4 — ПЭ обр. 2, $t = 45$ и 74° ; 5 — Ф-3 $t = 18^\circ$

тожна. Поэтому они должны быть связаны с тепловым движением небольших наиболее подвижных участков макромолекул (отдельные радикалы и монозвенья). Потери с.ч.р. наблюдаются при $t > t_{ct}$ в интервале высокоэластического состояния аморфной фазы полимеров. Поэтому мы считаем, что среднечастотная релаксация в кристаллизующихся полимерах отображает тепловое движение сегментов макромолекул в аморфной фазе.

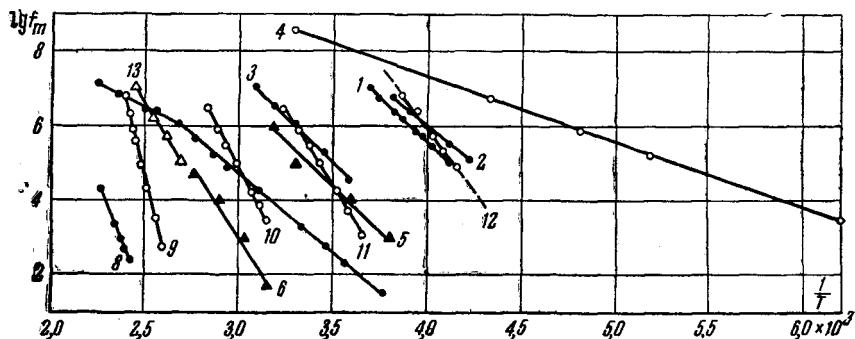


Рис. 3. Зависимость логарифма частоты максимума $\text{tg } \delta$ от обратной абсолютной температуры для кристаллизующихся полимеров.

1 — НК обр. 1 и 2, с. ч. р.; 2 и 3 — ГТ обр. 1 и 2; с. ч. р. 4, 5 и 6 — ПЭ в. ч. р., с. ч. р. и н. ч. р.; 7 и 8 — Ф-3; в. ч. р. и с. ч. р.; 9, 10, 11 и 12 — с. ч. р. ПЭТ; 0,8; ПЭТ 0,6 и ПЭС; 13 — найлон с. ч. р.

Постепенное изменение строения основной цепи макромолекулы в случае аморфных полимеров более существенно влияет на время релаксации дипольно-эластических потерь, чем дипольно-радикальных. Так, при переходе от поливинилэтила к поливинилоктилу температура максимума $\text{tg } \delta$ для первых потерь уменьшилась на 60° , а для вторых — всего на $20-25^\circ$ [5]. Аналогичное явление наблюдается и у кристаллизующихся полимеров. На рис. 4 дана зависимость температуры максимумов потерь в.ч.р. и с.ч.р. от состава полиэфиров в ряду ПЭТ — смешанные полиэфиры — ПЭС. Видно, что при переходе от ПЭТ и ПЭС температура максимума потерь с.ч.р. уменьшилась более резко, чем для потерь в.ч.р.

Следовательно, в.ч.р. кристаллических потерь аналогичны дипольно-радикальным потерям аморфных полимеров, а потери с.ч.р. — дипольно-эластическим. Таким образом, у кристаллических полимеров, как и у аморфных, при помощи измерения их диэлектрических свойств обнаруживаются два вида теплового движения — сегментальное тепловое движение в аморфной фазе и тепловое движение небольших участков макромолекул, сохраняющих подвижность даже при довольно низких температурах.

Отметим, что к аналогичному выводу приводят результаты изучения механических динамических свойств ПЭ, ПЭТ, Ф-3, ПКЛ и других кристаллизующихся полимеров [3]. Все это показывает, что тепловое движение макромолекул в аморфной фазе частично закристаллизованных полимеров и в аморфных полимерах имеет много общего.

Вместе с тем, кристаллизация полимеров существенно влияет на характер теплового движения молекулярных цепей. Обсуждению этого вопроса будет посвящена следующая наша работа.

3. Величина диэлектрических потерь в связи с химическим строением и составом

В табл. 1 представлены значения ϵ' и $\operatorname{tg}\delta_m$ кристаллизующихся полимеров в области максимума потерь с. ч. р. на частоте $f = 100 \text{ кгц}$. Видно, что величины ϵ' и $\operatorname{tg}\delta_m$ резко возрастают при переходе от неполярных полимеров к полярным. Например, у ПЭ (обр. 1) $\operatorname{tg}\delta_m = 3 \cdot 10^{-4}$ и $\epsilon' = 2,3$; а у полярных полиэфиров и Ф-3 $\operatorname{tg}\delta_m (80 - 500) \cdot 10^{-4}$ и $\epsilon' = 3 - 5$. Окисление полиэтилена, имеющее место при вальцевании в интервале $t = 130 - 160^\circ$, также сопровождается ростом диэлектрических потерь [4].

Таблица 2

Значения $\operatorname{tg}\delta$ и температуры в области максимума потерь среднечастотной релаксации

$f_m, \text{ мгц}$	НК, обр. 1 и 2		ГТ, обр. 2	
	$t_m, {}^\circ\text{C}$	$\operatorname{tg}\delta_m \cdot 10^4$	$t_m, {}^\circ\text{C}$	$\operatorname{tg}\delta_m \cdot 10^4$
0,11	-30	66	-36	62
0,25	-25	59	-32	60
0,57	-19	59	-25	62
1,85	-13	61	-21	66
5,80	-5	64	-10	74

ные связи обусловливают увеличение и соответствующий рост ϵ' и $\operatorname{tg}\delta$. Возможно, что повышенные значения ϵ' и $\operatorname{tg}\delta_m$ полиамидов по сравнению с другими полимерами также связаны с ростом дипольного момента при образовании водородных связей. Интересно отметить, что после очистки от низкомолекулярных примесей величина $\operatorname{tg}\delta_m$ ГТ уменьшилась почти в 4 раза (см. табл. 1). Причем, как это следует из данных рис. 3, у неочищенного обр. 1 ГТ максимум диэлектрических потерь наблюдается на частоте 1,85 мгц при $+30^\circ$, а у очищенного обр. 2 ГТ — при -30° . Это показывает, что у неочищен-

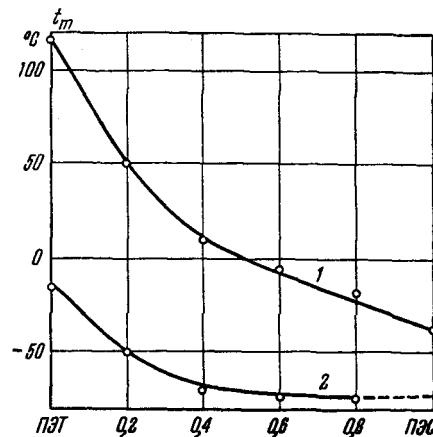


Рис. 4. Зависимость температуры максимума $\operatorname{tg}\delta$ полиэфиров от состава на частоте 10^4 Гц .

1 и 2 — потери с. ч. р. и в. ч. р.

Из табл. 1 видно, что наибольшие ϵ' и $\operatorname{tg}\delta_m$ наблюдаются у полиамидов; ϵ' в этом случае достигает значений порядка 10—20, а $\operatorname{tg}\delta_m = 0,1 \div 0,4$. Как отмечалось, для этих веществ характерно наличие водородных связей. Известно [6], что в случае низкомолекулярных веществ водородный эффективный дипольного момента

возможен, что повышенные значения ϵ' и $\operatorname{tg}\delta_m$ полиамидов по сравнению с другими полимерами также связаны с ростом дипольного момента при образовании водородных связей. Интересно отметить, что после очистки от низкомолекулярных примесей величина $\operatorname{tg}\delta_m$ ГТ уменьшилась почти в 4 раза (см. табл. 1). Причем, как это следует из данных рис. 3, у неочищенного обр. 1 ГТ максимум диэлектрических потерь наблюдается на частоте 1,85 мгц при $+30^\circ$, а у очищенного обр. 2 ГТ — при -30° . Это показывает, что у неочищен-

ной ГТ как величина потерь, так и время диэлектрической с.ч.р. связаны в основном с наличием полярных примесей. С другой стороны, очистка НК практически не повлияла ни на величину $\operatorname{tg} \delta_m$, ни на время с.ч.р. Вместе с тем, у обр. 2 ГТ и НК как величины $\operatorname{tg} \delta_m$, так и положения максимумов потерь в зависимости от температуры весьма близки (табл. 2), т. е. несмотря на различия в стереохимическом строении молекул и степени кристалличности сегментальное тепловое движение в аморфной фазе этих полимеров характеризуется весьма близкими значениями времени релаксации.

Выводы

1. Изучены температурно-частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь ($\operatorname{tg} \delta$) и диэлектрической проницаемости ϵ' двенадцати кристаллизующихся полимеров различного химического строения.

2. Показано, что у большинства исследованных кристаллизующихся полимеров, как и у аморфных, наблюдаются два вида диэлектрических потерь релаксационного характера, связанные с различными видами теплового движения.

Потери в.ч.р. аналогичны дипольно-радикальным потерям аморфных полимеров и отображают тепловое движение небольших участков молекул частично закристаллизованного вещества в аморфной фазе. Потери с.ч.р. аналогичны дипольно-эластическим потерям и связаны с сегментальным тепловым движением молекулярных цепей вещества в аморфной фазе.

3. Величины $\operatorname{tg} \delta$ и ϵ' кристаллизующихся полимеров возрастает при повышении полярности полимера.

В заключение считаем приятным долгом выразить глубокую благодарность В. В. Коршаку с сотрудниками за любезное предоставление полиэфиров, Н. В. Михайлову с сотрудниками за предоставление полиамидов, С. Г. Жаворонку за предоставление образцов натурального каучука и гуттаперчи, З. В. Архиповой и Л. В. Черешкевичу за предоставление полиэтилена и Ф-3.

Ленинградский политехнический
институт им. М. И. Калинина

Поступила в редакцию
26 VI 1957

ЛИТЕРАТУРА

- Г. П. Михайлов, Успехи химии, 24, 875, 1955.
- Г. П. Михайлов, Б. М. Файнштейн, ЖТФ, 22, 5, 1952; П. Ф. Веселовский, Труды Ленинградского политехнического института им. М. И. Калинина, Изд. Энергоиздат, т. 181, 1955.
- K. Schmiedek, K. Wolf, Kolloid-Zs., 134, 149, 1953.
- Г. П. Михайлов, А. М. Лобанов, Б. И. Сажин, ЖТФ, 24, 1553, 1954.
- П. Н. Шербак, И. М. Эрлих, ЖТФ, 25, 1575, 1955.
- Н. Д. Соколов, УФН, 42, 205, 1955; А. В. Командин, В. Л. Косоловский, ЖФХ, 28, 2215, 1954.
- Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, ЖТФ, 23, 2159, 1953.

A STUDY OF THE DIELECTRIC LOSSES AND DIELECTRIC CONSTANTS OF CRYSTALLIZING POLYMERS

G. P. Michailov, B. I. Sazhin

Summary

In the report the results of studies have been presented of the dielectric losses of natural rubber, polyethylene, polyethyleneterephthalate, polytrifluorochlorethylene and a number of other polymers of different degrees of crystallinity. It has been shown that crystallization of the polymers is accompanied by a decrease in dielectric losses of a relaxation character. In addition, for one type of loss, associated with the segmental heat motion in the amorphous regions, the relaxation time increases on crystallization.