

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ И ПОГЛОЩЕНИЯ УЛЬТРАЗВУКА В ПОЛИПРОПИЛЕНЕ

Б. И. Сажин, В. С. Скурихина, Ю. А. Ильин

Введение

Полипропилен (ПП) является одним из первых изотактических полимеров, получивших практическое применение. В нем сочетаются такие ценные свойства, как механическая и диэлектрическая стойкость к действию растворителей, высокая теплостойкость, возможность изготовления изделий несложными методами и т. п.

Все это позволяет предполагать, что ПП будет широко применяться в различных областях техники и быта, в частности он может быть использован как высокочастотный диэлектрик. Вместе с тем его диэлектрические свойства исследованы слабо. Имеются отдельные указания, что по этим свойствам ПП близок к полиэтилену [1], а также недавно опубликованы некоторые сведения о зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg}\delta$ ПП от частоты [2]. Однако эти данные относятся лишь к комнатной температуре.

Для более полной характеристики ПП нами были исследованы температурно-частотные зависимости $\operatorname{tg}\delta$ в области $-100-+160^\circ$ и частотах $5-10^{10}$ Гц, и проведены измерения объемного удельного электрического сопротивления при $20-150^\circ$. Эти данные совместно с выполненным изучением поглощения ультразвука интересны для выяснения некоторых закономерностей теплового движения молекул ПП.

Свойства полипропилена существенно зависят от соотношения между атактической и изотактической составляющими, а также от тепловой обработки образцов. В связи с этим изучался ПП различного состава, причем одни образцы были медленно охлаждены из расплава, а другие более резко.

Образцы и методика измерений

В таблице представлены некоторые данные об исследованных нами образцах ПП. Были изучены четыре образца технически чистого ПП с молекулярным весом порядка 100 000. Все образцы содержали 7—10% низкомолекулярной составляющей, а содержание атактической составляющей уменьшалось от 19% (образец 1) до 2% (образец 4).

Как видно из таблицы, при этом увеличивалась плотность d образцов и их модуль упругости при изгибе. Повышение плотности от 0,893 до 0,907 г/см³ соответствует, согласно [3], увеличению степени кристалличности от 44 до 65%.

Образцы для измерений приготавливали прессованием при 180° и выдержке в 10'. «Закаленные» образцы получали резким погружением расплава в спирт при -40° или в воду при 0° . Отжиг образцов для измерений диэлектрических потерь производили в вакууме при $110-120^\circ$ в течение 8 час., так как такая выдержка тонких пленок на воздухе сопровождается некоторым окислением образца, заметно влияющим на величину $\operatorname{tg}\delta$.

Образцы полипропилена и их некоторые характеристики

№ образца	Соотношение изотактической и атактической составляющих, %	$d, 30^\circ\text{C}, \text{г/см}^3$	$E, \text{нэ/см}^2$	Степень кристалличности ¹ , %	Диэлектрические потери		Поглощение ультразвука		
					$f_m, \text{гц}$	$t_m, ^\circ\text{C}$	$f_m, \text{гц}$	$t_m, ^\circ\text{C}$	$\alpha_m, \text{неп/см}$
1	72 : 19	0,893	4400	44	$7,5 \cdot 10^4$	28	$1 \cdot 10^6$	45	1,73
					$7,0 \cdot 10^5$	47	$2 \cdot 10^6$	48	3,39
2	82 : 10	0,895	7600	48	$7,5 \cdot 10^4$	36	$1 \cdot 10^6$	43	1,45
					$7,0 \cdot 10^5$	50	$2 \cdot 10^6$	50	3,19
3	80 : 10	0,895	—	48	$7,5 \cdot 10^4$	35	$1 \cdot 10^6$	48	1,52
					$7,5 \cdot 10^5$	50	$2 \cdot 10^6$	50	3,26
4	91 : 2	0,907	11400	65	$7 \cdot 10^5$	56	$1 \cdot 10^6$	50	1,24
							$2 \cdot 10^6$	56	2,66

¹ Степень кристалличности определена на плотности, согласно [3].

Плотность образцов при 30° определяли методом гидростатического взвешивания, а плотность (d) пленок — с помощью трубы с градиентом плотности [4]. Погрешность определения d не превышала 0,1 %. В интервале 30 — 170° плотность измеряли с погрешностью 1 % взвешиванием в силиконовом масле. Методика измерений тангенса угла диэлектрических потерь описана ранее [5].

Удельное объемное электрическое сопротивление измеряли при напряжении 900 в, толщина образца составляла 1—2 мм, время выдержки под напряжением 1 мин., чувствительность схемы по току достигала 10^{-14} а/дел.

Амплитудный коэффициент α затухания продольных ультразвуковых колебаний определяли на частотах 0,5; 1 и 2 мг импульсным методом с погрешностью 5 % [6]. Скорость V распространения данных колебаний измели по сдвигу фазы стоячей волны на приемном кварце. Погрешность составляла 15—20 %. В качестве передающей жидкости при -50 — 20° использовали этиловый спирт; $+10$ — $+80^\circ$ — воду, $+70$ — $+130^\circ$ — силиконовое масло.

Экспериментальные данные и их обсуждение

На рис. 1, а и б представлены зависимости $\operatorname{tg} \delta$ ПП-З и α от температуры, полученные при разных частотах. Видно, что в интервале -30 — $+160^\circ$ на этих кривых наблюдается максимум. Аналогичные данные получены и для других представленных в таблице образцов. В области максимума величина $\operatorname{tg} \delta$ достигает значения 5 — $8 \cdot 10^{-4}$, а вдали от него составляет 2 — $4 \cdot 10^{-4}$. По структуре мономерного звена ПП — неполярный полимер. Поэтому обнаруженные у ПП диэлектрические потери следует связать либо с наличием примесей, либо с окислением материала в процессе полимеризации и приготовления образцов. Действительно, при окислении ПП на вальцах при 170° в течение 10 мин. значение $\operatorname{tg} \delta$ в области максимума возрастает до 17 — $20 \cdot 10^{-4}$ (рис. 1, а), а после 20 мин. вальцевания — до 28 — $30 \cdot 10^{-4}$ (рис. 2). Этого возрастаания $\operatorname{tg} \delta$ можно избежать при введении в ПП антиоксидантов. В работе [2] предполагается, что величина диэлектрических потерь ПП связана со значительной ненасыщенностью (до 1 %) атактического ПП. Однако имеющиеся в настоящее время данные свидетельствуют об исключительно сильном влиянии окисления на величину $\operatorname{tg} \delta$. На примере полиэтилена показано, что концентрация С = О-групп в 0,01 % может соответствовать значению $\operatorname{tg} \delta$ порядка $5 \cdot 10^{-4}$, как это и наблюдается у ПП.

Из рис. 1, а видно, что максимумы $\operatorname{tg} \delta$ сдвигаются по оси температур при изменении частоты, т. е. соответствующие потери имеют релаксацион-

ный характер. Так, на частоте 400 гц максимум имеет место вблизи 0°, а на частоте $f = 3 \cdot 10^9$ гц — при 140°. При комнатной температуре данный максимум наблюдается на частоте 5—10 кгц, как это следует из рис. 2, на котором представлена частотная зависимость $\operatorname{tg} \delta$ окисленного ПП.

Из рис. 2 видно, что величина диэлектрической проницаемости ПП-2 составляет 2,25 и не зависит от частоты.

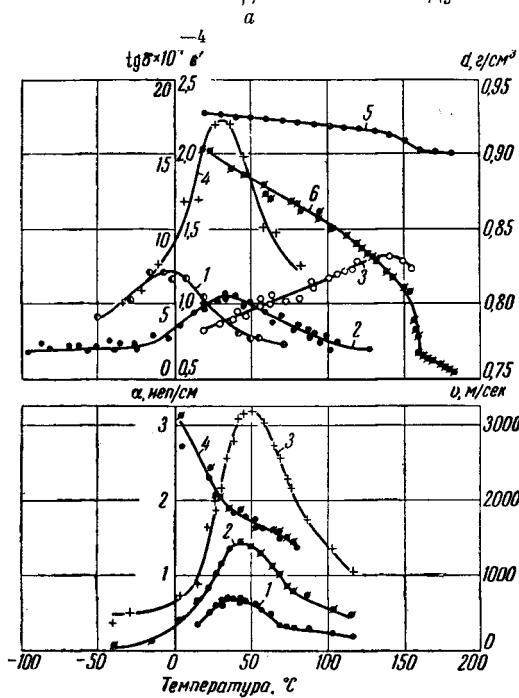


Рис. 1. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$, диэлектрической проницаемости ϵ' , плотности d , коэффициента α поглощения продольных ультразвуковых колебаний и скорости V распространения этих колебаний в полипропилене от температуры

$a: 1, 2$ и $3 - \operatorname{tg} \delta$ при $f = 400, 7,5 \cdot 10^4$ и $3 \cdot 10^9$ Гц; $4 - \operatorname{tg} \delta$ ПП-3 после 10 мин. вальцевания при $t = 170^\circ$ на $f = 7,5 \cdot 10^4$ Гц; $\delta - \epsilon'$ расчет по (1); $6 -$ плотность ПП-2; $b: 1, 2$ и $3 - \alpha$ ПП-2 при $f = 0,5, 1, 2$ мгц; $4 - V$ ПП-2 при $f = 0,5, 1$ мгц

9

Следует отметить, что расчет квадрата показателя преломления по формуле Клаузиуса — Мосотти по величинам рефракций связей, приведенным в [7], дает величину 2,26, т. е. ϵ' ПП, как и в случае других неполярных веществ, может быть рассчитана из известной плотности.

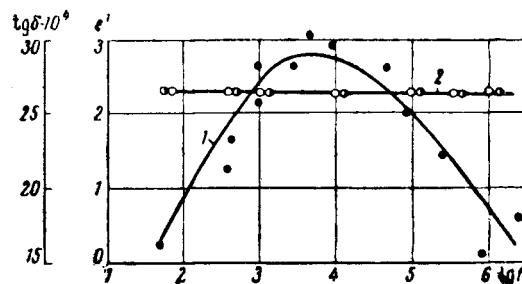


Рис. 2. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости полипропиленена от частоты при 20°

1 — $\operatorname{tg} \delta$ ПП-3 после 20 мин. вальцевания при 170° ; 2 — ϵ' ПП-2

Соответствующая формула, полученная из уравнения для молекулярной поляризации, имеет следующий вид:

$$\epsilon' = \frac{1 + 0,662d}{1 - 0,331d}. \quad (1)$$

На рис. 1,а кривая 5 представляет температурную зависимость ϵ' ПП, рассчитанную из приведенной выше формулы (1) по зависимости плотности от температуры, приведенной на этом же рисунке (кривая 6). Видно, что ϵ' ПП уменьшается при нагревании от 20 до 100° с 2,26 до 2,18. Такое же уменьшение ϵ' будет иметь место в области комнатной температуры при переходе к ПП с $d = 0,85 \text{ г/см}^3$.

На рис. 3,а и б дана зависимость удельного объемного электрического сопротивления ПП и $\lg f_{\max}$ от величины обратной абсолютной температуры

ры. Из этих данных следует, что при $50-150^\circ$ значения ρ_v ПП с различным содержанием атактической составляющей, стабилизированных и нестабилизированных, окисленных и исходных уменьшаются при нагревании согласно выражению:

$$\rho_v = A e^{\frac{U}{RT}}$$

При температуре 50° ρ_v различных образцов ПП составляет $2 \cdot 10^{16} - 3 \cdot 10^{17} \text{ ом} \cdot \text{см}$, а при $150^\circ - 10^{14}-10^{15} \text{ ом} \cdot \text{см}$.

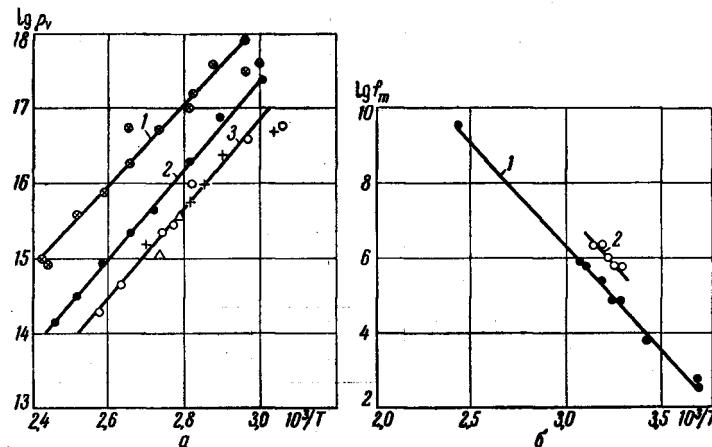


Рис. 3. Зависимость логарифма удельного объемного электрического сопротивления $\lg \rho_v$, логарифма частоты максимума $\lg f_m$ тангенса угла диэлектрических и механических потерь $\tan \delta$ диэл и $\tan \delta_{\text{мех}}$ от величины обратной абсолютной температуры $1/T$.

а: 1— $\lg \rho_v$ ПП, содержащего 16%; 2— $\lg \rho_v$ ПП-4—2%; 3— $\lg \rho_v$ ПП-3—10% атактической составляющей; ○—нестабилизированный, после 20 мин. вальцевания при 170°C ; ×—исходный, стабилизированный, после 10 мин. вальцевания; Δ—стабилизированный, 1,5 часа вальцевания;
б: 1— $\lg f_m$ ПП-2 и ПП-3 для $\tan \delta$ диэл; 2—то же для $\tan \delta$ мех.

На рис. 1, б даны зависимости амплитудного коэффициента затухания ультразвука от температуры для ПП-2, полученные на частотах 0,5 1 и 2 мгц , а также температурные зависимости скорости распространения ультразвука. Видно, что a при повышении температуры проходит через максимум, причем величина a в области максимума возрастает при повышении частоты, а положение, как и для $\tan \delta$, сдвигается в сторону высоких температур. Так, a_{\max} ПП-2 на частоте 0,5 мгц составляет 0,7, а на частоте 2,0 мгц — 3,15. Соответствующие температуры максимумов a равны 40° и 50° . В области максимума коэффициента поглощения скорость уменьшается примерно одинаково на всех частотах от значений 3000 м/сек при 0° до 1500 м/сек при 80° . Аналогичные данные о зависимостях a и V от частоты и температуры были получены для других исследованных образцов ПП (таблица).

Таким образом, у ПП в интервале $0-160^\circ$ наблюдаются диэлектрические и механические потери релаксационного характера. На рис. 3, б представлена зависимость логарифма частоты максимума тангенса угла диэлектрических и механических потерь $\tan \delta$ и $\tan \delta_{\text{мех}}$ от величины обратной абсолютной температуры. Значение $\tan \delta_{\text{мех}}$ рассчитывалось по формуле:

$$\tan \delta_{\text{мех}} = \frac{a}{\pi} \cdot \frac{V}{f_m},$$

где f_m — частота.

Кривые $\operatorname{tg} \delta_{\text{мех}} = \varphi(t)$ представлены на рис. 4.

Из рис. 3, б видно, что зависимости $\lg f_m = \varphi(1/T)$ прямолинейны, энергия активации составляет в обоих случаях 24 ± 1 (ккал/моль).

При экстраполяции этих зависимостей к $\lg f_m = 0$, соответствующему времени релаксации в 1 сек., получают при пересечении с осью абсцисс для диэлектрических потерь температуру -35° , а для механических -45° . Эти значения t близки к температуре стеклования T_c ПП, которая, согласно [8], для образцов различного состава составляет $-(35 \pm 2)^\circ$.

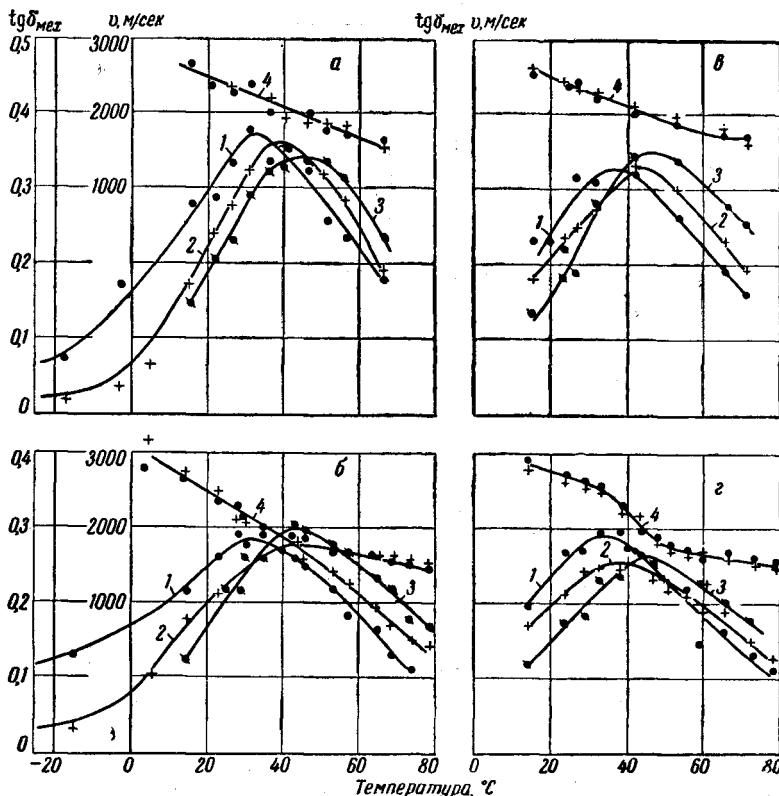


Рис. 4. Зависимость тангенса угла механических потерь $\operatorname{tg} \delta_{\text{мех}}$ и скорости V распространения продольных ультразвуковых колебаний в полипропилене от температуры

a — ПП-1, b — ПП-2; c — ПП-3; d — ПП-4; a, b, c, d — кривые 1, 2 и 3 — $\lg \delta_{\text{мех}}$ при $f = 0,5$; 1 и 2 мез; кривая 4 — V при $f = 0,5$ (●) 1 и (+) мез

т. е. обнаруженные нами механическая и электрическая релаксации имеют место при $t > T_c$ и, как у других кристаллических полимеров [9], могут быть связаны с подвижностью сегментов в аморфных областях.

Последнее заключение подтверждается результатами изучения поглощения ультразвука и $\operatorname{tg} \delta$ у образцов ПП с различной степенью кристалличности. Уменьшение степени кристалличности имеет место при повышении содержания атактической составляющей и после резкого охлаждения расплавленного ПП.

На рис. 5, а, б даны зависимости α и $\operatorname{tg} \delta$ от температуры для образцов различной плотности. Из этого рисунка и данных рис. 4 следует, что при уменьшении плотности, т. е. с падением степени кристалличности, максимальные значения диэлектрических и механических потерь возрастают. Так, на частоте $2 \cdot 10^6$ Гц при переходе от ПП-4 с $d = 0,907 \text{ г}/\text{см}^3$ к ПП с $d = 0,893 \text{ г}/\text{см}^3$ α возрастает от значения 2,66 до 3,39 $\text{nep}/\text{см}$ (таблица),

а максимальное значение $\operatorname{tg} \delta_{\text{мех}}$ от 0,26 до 0,34. У образцов ПП, резко охлажденных из расплава, тангенс угла диэлектрических и механических потерь в области максимума также имеет повышенные значения (рис. 5).

Так как возрастание диэлектрических и механических потерь имеет место при уменьшении степени кристалличности, то соответствующую релаксацию следует связать с тепловым движением участков молекулы ПП в аморфных областях.

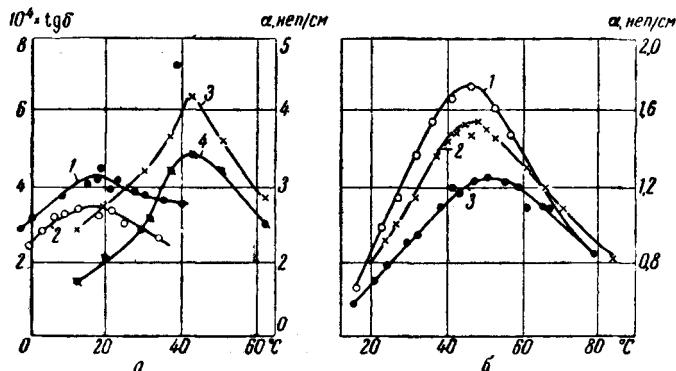


Рис. 5. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$ и коэффициента α поглощения продольных ультразвуковых колебаний в полипропиленах различной плотности от температуры:

а: 1 и 2 — $\operatorname{tg} \delta$ ПП-4, закаленного с $d_{30^\circ} = 0,9010 \text{ г/см}^3$ и отожженного с $d_{30^\circ} = 0,9155 \text{ г/см}^3$ при $f = 1 \text{ кГц}$; 3 и 4 — α ПП, закаленного с $d_{30^\circ} = 0,865 \text{ г/см}^3$ и исходного с $d_{30^\circ} = 0,878 \text{ г/см}^3$ при $f = 2 \text{ мГц}$;
б: 1, 2 и 3 — α ПП-1 с $d_{30^\circ} = 0,893 \text{ г/см}^3$; ПП-3 с $d_{30^\circ} = 0,895 \text{ г/см}^3$,
ПП-4 с $d_{30^\circ} = 0,907 \text{ г/см}^3$ при $f = 1 \text{ мГц}$.

Интересно, что энергия активации, определенная по зависимости $\lg \rho_v = \phi(1/T)$ составляет 24 ккал/моль. Возможно, что уменьшение ρ_v с температурой в основном определяется увеличением подвижности молекулярных цепей.

Следует отметить, что в отличие от большинства других кристаллических полимеров у ПП не обнаружено максимумов диэлектрических и механических потерь при температурах ниже T_c . Это подтверждается данными Уилборна [10], который показал, что у полимеров с молекулами, содержащими $(-\text{CH}_2-)_n$ участки, механические потери ниже t_{ct} наблюдаются лишь при $n \geq 3-4$.

Турн и Вольф в случае полярных аморфных полимеров обнаружили, что времена релаксации, определенные из температурных зависимостей тангенса угла диэлектрических ($\operatorname{tg} \delta_{\text{диэл}}$) и механических ($\operatorname{tg} \delta_{\text{мех}}$) потерь не совпадают, причем $\operatorname{tg} \delta_{\text{диэл}} > \operatorname{tg} \delta_{\text{мех}}$ [11]. По их предположению, это связано с тем, что дипольное взаимодействие более существенно препятствует повороту участков молекул в электрическом поле, чем при перемещении частей макромолекулы под действием механических сил. С другой стороны, известно [12], что у неполярных полимеров наблюдается совпадение $\operatorname{tg} \delta_{\text{мех}}$ и $\operatorname{tg} \delta_{\text{диэл}}$. Это, казалось бы, подтверждает правильность предположения Турна и Вольфа. Как следует из рис. 3 б, в случае ПП $\operatorname{tg} \delta_{\text{диэл}} > \operatorname{tg} \delta_{\text{мех}}$, причем при одной и той же частоте максимум диэлектрических потерь наблюдается при температуре на 10—20° более высокой, чем максимум $\operatorname{tg} \delta_{\text{мех}}$.

ПП — неполярный полимер, и это различие не может быть связано с дипольным взаимодействием. Для выяснения этого вопроса интересно сопоставить диэлектрические и механические потери других изотактических полимеров — полярных и неполярных.

В заключение выражаем благодарность Е. М. Антокольской за участие в приготовлении образцов, Д. А. Дмитренко и А. М. Лобанову за помощь при монтаже ультразвуковой установки, а Н. С. Колидоровой, Л. И. Григорьевой, Б. Ф. Филиппову и Н. Н. Кирилловой за участие в измерениях.

Выводы

1. У ПП в интервале температур выше $T_c = 35^\circ$ обнаружен один вид диэлектрических и механических потерь релаксационного характера. Эти потери связаны с тепловым движением макромолекул в аморфных областях.

2. Величина тангенса угла диэлектрических потерь ПП составляет в области максимума $5-8 \cdot 10^{-4}$, а вдали от этой области — $2-4 \cdot 10^{-4}$. Значения $\operatorname{tg} \delta$ резко возрастают при окислении.

3. Диэлектрическая проницаемость ПП с плотностью $0,90 \text{ г/см}^3$ составляет при $20^\circ 2,25 \pm 0,04$ и не изменяется с частотой. Зависимость ϵ' от плотности и температуры можно рассчитывать из известных рефракций связей.

4. Величина удельного объемного электрического сопротивления в интервале $50-150^\circ$ уменьшается с температурой по экспоненциальному закону.

5. Измерения поглощения продольных ультразвуковых колебаний могут быть использованы для определения степени кристалличности ПП.

Научно-исследовательский
институт полимеризационных
пластмасс

Поступила в редакцию
23 VI 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Bosoni, J. Gusetta, Sabbioni, Materie Plastiche, **12**, 1022, 1955 (Перевод в сборнике Химия и технология полимеров. № 3, 131, 151, 1957)
2. E. W. Anderson, D. W. Mosall, J. Polymer Sci., **31**, 241, 1958.
3. P. W. O. Wijsga, Structure and Properties of Polypropylene, Silver Jubilee Symposium on the Physical Properties of Polymers, 15-17 апреля 1958, Лондон; (Перевод в сборнике: Пластмассы за рубежом, июль, 90-109, 1958).
4. R. F. Boyer, R. S. Snenzer, R. M. Wiley, J. Polymer Sci., **1**, 249, 1946.
5. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Ж. техн. физ., **23**, 2159, 1953; Г. П. Михайлов, А. М. Лобанов, **28**, 257, 1958.
6. Б. Б. Кудрявцев, Применение ультраакустических методов в практике физико-химических исследований ГИТТИ, М.—Л., 1952.
7. М. В. Волькенштейн, Строение и физические свойства молекул, Изд. АН СССР, Л., 1955.
8. G. Natta, F. Danusso, G. Moraglio, J. Polymer Sci., **25**, 119, 1959.
9. Г. П. Михайлов, В. И. Сажин, Высокомолек. соед., **1**, 9, 1959.
10. A. H. Willbourn, Trans. Faraday Soc., **54**, 717, 1958.
11. O. Fuchs, H. Thürg, K. Wolf, Kolloid-Z., **27**, 156, 1958.
12. Г. П. Михайлов, С. П. Кабин, А. Л. Смолянский, Ж. техн. физ., **25**, 2180, 1955; С. П. Кабин, Г. П. Михайлов, там же, **26**, 511, 1956.

AN INVESTIGATION INTO THE DIELECTRIC LOSSES AND ULTRASONIC WAVE ABSORPTION IN POLYPROPYLENE

B. I. Sazhin, V. S. Skurikhina, Yu. A. Il'in

S u m m a r y

In the paper the results are presented of measurement of the slope $\frac{d}{dt}$ of dielectric losses at temperatures ranging from -100 to 150°C and frequencies 400 to 10^{10} Hz and of the attenuation coefficient of longitudinal ultrasonic waves in propylenes of varying densities.

The data show that the observed dielectric and mechanical relaxation losses are associated with segment mobility in the amorphous phase of polypropylene.