

**О ВЛИЯНИИ СТРОЕНИЯ ПОЛИЭФИРОВ НА ТЕМПЕРАТУРЫ  
ОБЛАСТЕЙ МАКСИМУМОВ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ**

**Г. П. Михайлов, М. П. Эйдельманн**

**Введение**

В работе [1] в результате исследования диэлектрической проницаемости и  $\tg \delta$  диэлектрических потерь ряда сложных полиэфиров на основе ароматического спирта (диана) и различных кислот было установлено, что у этих полиэфиров наблюдается два типа дипольных потерь: дипольноэластические (д. э.) и дипольнорадикальные (д. р.). Причем оба типа потерь обусловлены полярными сложно-эфирными группами COO. Как следует из самого определения, д. э. потери имеют место в области температур, где становятся подвижными большие участки макромолекул. Температуры, при которых наблюдается область максимума этих потерь на данной частоте, понижаются с уменьшением количества ароматических ядер в цепи.

Д. р. потери связываются в основном с релаксацией сложно-эфирных групп [1, 2]. Температуры  $\tg \delta_{\max}$  д. р. потерь понижаются при переходе от полиэфиров ароматической кислоты к полиэфирам алифатической кислоты [1].

Так как дипольный момент COO-группы в основном определяется частным дипольным моментом карбонильной группы CO, можно было ожидать, что увеличение числа метиленовых групп в спирте полиэфира должно меньше понижать температуру области максимума д. р. потерь, чем увеличение числа метиленовых групп в кислоте.

В связи с последним представляло интерес получить непосредственные данные, доказывающие правильность отмеченного выше заключения о влиянии строения алифатического спирта сложных полиэфиров терефталевой кислоты.

**Экспериментальная часть**

Методика измерения  $\tg \delta$  в настоящей работе была использована та же, что и в предыдущих работах [1].

Некоторые данные об исследованных полиэфирах приведены в таблице.

**Исследованные полиэфиры**

Название и обозначение полиэфира	Строение элементарного звена	Тпл. °C	Методика приготовления образцов	Примечание
Гексаметилен-терефталат (6 МТ)		150 [3]	Прессование порошка при 180° Из раствора в тетрахлорэтане	Эластичный Хрупкий
Декаметилен-терефталат (10 МТ)		126 [3]	Прессование порошка при 150° Из раствора в тетрахлорэтане	Эластичный Хрупкий

Образцы, полученные из раствора, были непрозрачны и хрупки; это, по всей вероятности, указывает на большую степень кристалличности образцов из раствора по сравнению с прессованными образцами.

### Результаты

На рис. 1 представлены зависимости  $\operatorname{tg} \delta = \varphi(t)$  для прессованных образцов и образцов из раствора на частоте 1 кгц.

Из рисунка видно, что для 6 и для 10 МТ  $\operatorname{tg} \delta$  дважды проходит через максимум.

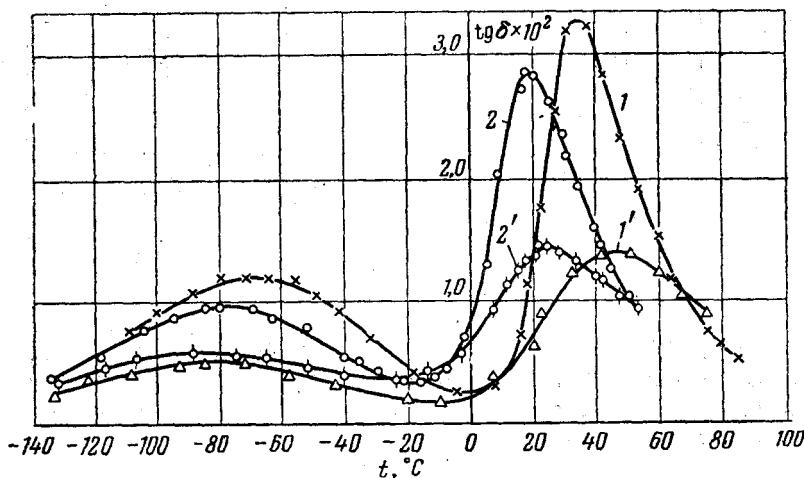


Рис. 1. Зависимости  $\operatorname{tg} \delta = \varphi(t)$  для полиэфиров различной степени кристалличности на частоте 1000 гц:

1 и 1' — гексаметилтерефталат, соответственно для прессованного образца и образца из раствора; 2 и 2' — то же для декаметилтерефталата

Первая область максимума  $\operatorname{tg} \delta$  (при низких температурах) относится к диэлектрическим потерям д. р. типа, вторая — к потерям д. э. типа. Обе области максимума  $\operatorname{tg} \delta$  у 6 МТ лежат при более высоких температурах, чем у 10 МТ. Следовательно, увеличение числа метиленовых групп в спирте полиэфира понижает температуры областей максимумов д. э. и д. р. потерь.

Рассматривая кривые  $\operatorname{tg} \delta$  для прессованных образцов и образцов из раствора, видно, что  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  д. э. и д. р. потерь у образцов из раствора значительно меньше, чем у прессованных образцов. Это может указывать на большую кристалличность образцов из раствора, чем у прессованных образцов.

Кроме того,  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  д. э. потерь для образцов из раствора лежит при более высокой температуре, чем для прессованных образцов.

Следовательно, в данных полимерах кристаллизация увеличивает время релаксации д. э. потерь так же, как это имело место для других полимеров [1,4].

Температуры областей максимумов д. р. потерь для 10 МТ при кристаллизации не изменяются, а для 6МТ несколько понижаются. Величины энергий активаций для д. р. потерь, определенные из зависимостей  $\lg f_{\max} = \varphi / T_{\max}$  (рис. 2), равны 12 и 11,5 ккал/моль для 6 и 10 МТ соответственно. Следовательно, энергии активации д. р. потерь приблизительно одинаковы для всех полиэфиров терефталевой кислоты и лежат в пределах 11—12,5 ккал/моль [1]. Кажущиеся величины энергий активаций д. э. потерь равны 60 и 65 ккал/моль для 6 и 10 МТ соответственно.

Интересно сравнить влияние увеличения числа метиленовых групп в кислоте и в спирте на температуры областей максимумов д. р. и д. э. потерь.

На рис. 3 приведены температуры областей максимумов д. р. потерь ( $t_{\max}$ ) в зависимости от количества метиленовых групп в спирте поли-

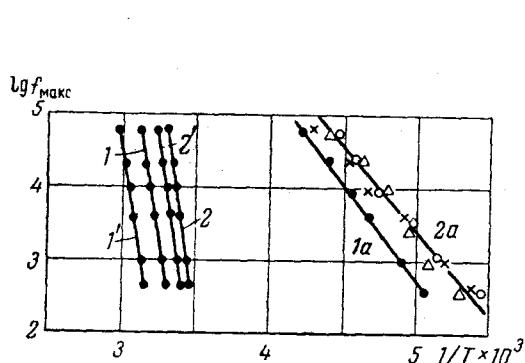


Рис. 2

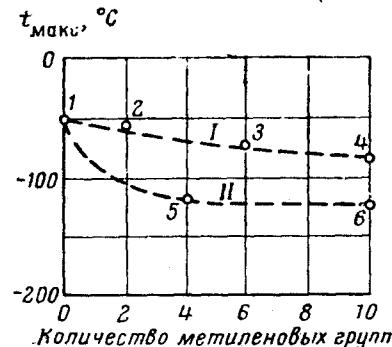


Рис. 3

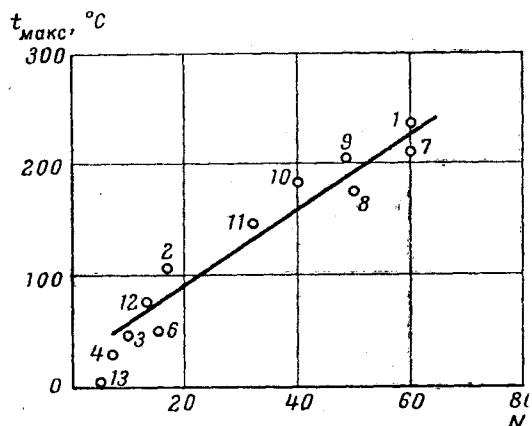
Рис. 2. Зависимости  $\lg f_{\max} = \phi(1/T)$ :

1 и 1' — д. з. потери гексаметилентерефталата соответственно для прессованного образца и образца из раствора; 2 и 2' — то же для декаметилентерефталата; 1a — д. р. потери для прессованного образца гексаметилентерефталата; 2a — д. р. потери декаметилентерефталата, точки  $\Delta$  — прессованный образец,  $\circ$  — образец из раствора;  $\times$  — образец из раствора гексаметилентерефталата

Рис. 3. Зависимость  $t_{\max}$ , температуры области максимума  $\text{tg } \delta$  д. р. потерь, от количества метиленовых групп в спирте полиэфира (I) и в кислоте полиэфира (II);  $j = 400 \text{ кг}$ .

Точки на кривых соответствуют полиэфирам: 1 — ДТ — диантентерефталат; 2 — ЭТ — этилентерефталат, 3 — БМТ — гексаметилентерефталат; 4 — 10МТ — декаметилентерефталат; 5 — ДА — дианадипинат; 6 — ДС — диансебацинат

эфира (полиэфиры терефталевой кислоты и спиртов: этиленгликолья, гексаметиленгликолья и декаметиленгликолья — кривая I) и от количества метиленовых групп в кислоте полиэфира (кривая II — полиэфиры диана и кислот терефталевой, адипиновой и себациновой).

Рис. 4. Зависимость температуры области максимума д. э. потерь  $t_{\max}$  от количества ароматических ядер  $N$ , приходящихся на 100 алифатических групп в основной цепи макромолекулы полиэфира,  $j = 20 \text{ кг}$ .

Точки соответствуют следующим полиэфирам: 1 — ДТ; 2 — ЭТ; 3 — БМТ; 4 — 10МТ; 5 — ДС (те же что и на рис. 3); 6 — ДИ — дианизофталат; 7 — ДА — дианкарбонат. Состав смешанных полиэфиров: 8 — ТАД — 80%; 9 — ТАД — 60%; 10 — ТСД — 60%; 11 — ТСЭ — 90% и 12 — ТСЭ — 50% приведен в работе [2].

Как видно из рис. 3, при увеличении числа метиленовых групп температуры областей максимумов д. р. потерь понижаются. Однако кривая I (для полиэфиров ароматической кислоты) значительно более полога, чем кривая II (для полиэфиров ароматического спирта), т. е. увеличение числа метиленовых групп в кислоте значительно сильнее понижает  $t_{\max}$  д. р. потерь, чем увеличение числа метиленовых групп в спирте полиэфира.

При этом увеличение числа метиленовых групп свыше четырех мало влияет на  $t_{\max}$  д. р. потерь.

Все это подтверждает наше заключение о том, что д.р. потери обусловлены движением сложно-эфирных групп.

На рис. 4 представлена зависимость температуры области максимума д. э. потерь ( $t_{\max}$ ) от концентрации ароматических ядер в цепи макромолекулы  $N$  для ряда полиэфиров ( $N$  — число ароматических ядер, приходящихся на 100 алифатических атомных групп в цепи макромолекулы). Как следует из рис. 4, температуры  $t_{\max}$  линейно возрастают при увеличении концентрации ароматических ядер в цепи макромолекулы  $N$  вне зависимости от того, ароматическая ли кислота или спирт.

Последнее подтверждает наше заключение о том, что д. э. потери всех сложных полиэфиров обусловлены релаксацией больших участков молекул, т. е. сегментальным движением цепи.

В заключение авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность В. В. Коршаку и С. В. Виноградовой за предоставление материалов для исследования.

### Выводы

1. Температуры областей максимумов  $\tg \delta$  д. э. потерь сложных полиэфиров линейно зависят от концентрации ароматических ядер в цепи макромолекулы. При этом безразлично, изменяется ли концентрация ароматических ядер в спирте или в кислоте, из которых синтезирован полиэфир.

2. Температуры областей максимумов  $\tg \delta$  д. р. потерь зависят главным образом от строения кислоты. А именно,  $\tg \delta_{\max}$  д. р. потерь полиэфиров на основе ароматической кислоты лежат при более высоких температурах, чем для полиэфиров на основе алифатических кислот.

Ленинградский политехнический  
институт им. М. И. Калинина

Поступила в редакцию  
3 VI 1960

### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. Михайлов, М. П. Эйдельнант, Высокомолек. соед., 2, 287, 1960.
2. Г. П. Михайлов, М. П. Эйдельнант. Высокомолек. соед., 2, 295, 1960.
3. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. И. Беляков, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 730.
4. Г. П. Михайлов, Б. И. Сажин, Высокомолек. соед., 1, 29, 1959.

### EFFECT OF THE STRUCTURE OF POLYESTERS ON THE TEMPERATURE REGION OF DIELECTRIC LOSS MAXIMA

*G. P. Mikhailov, M. P. Eidelnant*

#### S u m m a r y

The temperature - frequency function of  $\tg \delta$  of the dielectrical losses of two polyesters, hexamethyleneterephthalate and decamethyleneterephthalate has been presented. The temperatures ( $t_{\max}$ ) of the regions of  $\tg \delta$  maxima have been correlated with the structure of the macromolecules of the above and of a number of other polyesters. It has been shown that  $t_{\max}$  of the dipole-elastic losses depends linearly upon the concentration of the aromatic nuclei in the macromolecular chain. The  $t_{\max}$  of the dipole-radical losses depends mainly upon the structure of the acid, the value of  $t_{\max}$  of the dipole-radical losses for polyesters with aromatic acids being higher than for those with aliphatic acids. On the basis of the experimental data it has been concluded that the losses of polyesters are due to relaxation of the COO groups.