

**ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЯДА СЛОЖНЫХ ПОЛИЭФИРОВ
С АРОМАТИЧЕСКИМИ ЯДРАМИ В ЦЕПИ**

Г. П. Михайлов, М. П. Эйдельнант

Введение

Гетероцепные сложные полиэфиры являются одним из важнейших классов высокомолекулярных соединений. Они применяются как диэлектрики, лаки, каучуки, синтетические волокна. Линейные алифатические полиэфиры известны давно. Они являются пленко- и волокнообразующими материалами, но вследствие низкой температуры плавления ($\sim 100^\circ$) гидрофильности и легкого омыления не имеют большого значения. В противоположность им полиэтилентерефталат негидрофилен и, наряду с высокой механической прочностью, обладает повышенной теплостойкостью. Так, например, температура плавления его соответствует 265° [1].

Сопоставление температур стеклования и плавления полиэтилентерефталата и линейных алифатических полиэфиров показывает, что введение ароматического ядра в цепь молекулы повышает температуру стеклования и плавления.

Поскольку с введением в цепь макромолекулы ароматических ядер повышаются температуры стеклования и плавления полиэфиров, синтез был направлен на получение новых сложных полиэфиров с большим количеством ароматических ядер в цепи на основе дикарбоновых ароматических кислот и ароматических гликолов [1, 2, 3].

Данные о диэлектрических свойствах сложных полиэфиров с ароматическими ядрами в цепи известны только для полиэтилентерефталата и ряда смешанных полиэфиров этиленгликоля, терефталевой и себациновой кислот [4, 5]. Было установлено по характеру изменения ϵ' и $\operatorname{tg} \delta$ с температурой и частотой наличие двух релаксационных процессов. Одна область температурно-частотного максимума $\operatorname{tg} \delta$ наблюдается при температурах выше температуры стеклования (T_c). Эти диэлектрические потери по своей природе и механизму могут быть отнесены к дипольноэластическим. Область температурно-частотного максимума $\operatorname{tg} \delta$, наблюдавшаяся при температурах ниже температуры стеклования, можно отнести к диэлектрическим потерям дипольнорадикального типа.

Данные о диэлектрических свойствах новых сложных полиэфиров с ароматическими ядрами в цепи в литературе отсутствуют. Поэтому, во-первых, представляло интерес восполнить этот пробел для этого класса полимеров; во-вторых, решить вопрос, относятся ли указанные полимеры к классу кристаллических полимеров; в-третьих, выяснить, как влияет повышение числа ароматических ядер в цепи на наблюдаемые дипольные диэлектрические потери, обусловленные релаксационными процессами.

Методика и объекты исследования

В табл. 1 приведены структурные формулы исследованных полиэфиров и методика приготовления образцов. Все образцы перед измерениями подвергали вакуумной сушке при 60 — 120° в течение нескольких суток

Таблица 1

Исследованные полиэфиры

Условное обозначение полиэфира	Наименование повторяю- щегося зве- на полиэфи- ра	Структурная формула	Метод приготовления образцов	Характеристика полиэфира
ПДС	Диансеба- цинат		Прессованием по- рошка в воздухе при 160° Из раствора в тетрахлорэтане	Аморфный, эластичный То же
ПДК	Дианкарбо- нат		Прессованием по- рошка в воздухе при 270° Из раствора в дихлорэтане	» » Частично кри- сталлический, хрупкий
ПДФ	Дианизо- фталат		Прессованием по- рошка в атмосфе- ре чистого азота при 280° Из раствора в тет- рахлорэтане	Аморфный, эластичный Частично кри- сталлический, хрупкий
ПДТ	Диантере- фталат		Прессованием по- рошка в атмосфе- ре чистого азота при 380°	То же

Измерения диэлектрической проницаемости ϵ' и $\operatorname{tg} \delta$ диэлектрических потерь были выполнены в диапазоне 400—60 000 Гц на мосте «Ульрихи», на частоте 50 Гц — на мостовой установке МДП и на частоте 1 мГц — на куметре КВ-1. Абсолютная погрешность в измерении ϵ' и $\operatorname{tg} \delta$ не превышала по ϵ' — 5%, по $\operatorname{tg} \delta$ — 10%; относительная погрешность измерения ϵ' и $\operatorname{tg} \delta$ в зависимости от температуры для ϵ' не превышала 0,5%, по $\operatorname{tg} \delta$ — 5%.

В качестве электродов использовали либо алюминиевую фольгу, либо электроды наносили путем вакуумного испарения серебра.

Экспериментальные данные и их обсуждение

На рис. 1 приведены зависимости ϵ' и $\operatorname{tg} \delta = \phi(t)$ на частоте 20 кГц для всех исследованных полиэфиров. Измерения были проведены на прессованных образцах. Из рисунка видно, что для всех полиэфиров наблюдаются две области, где $\operatorname{tg} \delta$ проходит через максимум и соответственно имеется изменение ϵ' .

Одна область максимума $\operatorname{tg} \delta$ наблюдается при температурах выше 20°. Эти диэлектрические потери по своей природе и механизму могут быть отнесены к дипольноэластическим потерям [12].

Область максимума $\operatorname{tg} \delta$, наблюдавшаяся при температуре ниже 20°, можно отнести к диэлектрическим потерям дипольнорадикального типа.

В табл. 2 приведены данные о значениях $\operatorname{tg} \delta_{\max}$, температурах максимумов для дипольноэластических и дипольнорадикальных потерь (t_{\max}) и концентрациях ароматических ядер в цепях макромолекул $n = a/b$, где a — среднее количество ароматических ядер в повторяющемся звене; b — среднее количество других групп там же.

Из табл. 2 видно, что с увеличением концентрации ароматических ядер

в цепи макромолекулы полимера температуры t_{\max} дипольноэластических потерь повышаются, т. е. время релаксации увеличивается.

Таблица 2

Значения $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ и t_{\max} ($^{\circ}\text{C}$) для дипольноэластических и дипольнорадикальных потерь при $f = 20 \text{ кГц}$

Обозначение полимера	Концентрация ароматических ядер в цепи, n	Дипольноэластические потери		Дипольнорадикальные потери	
		$\operatorname{tg} \delta_{\max} \cdot 10^2$	$t_{\max}, ^{\circ}\text{C}$	$\operatorname{tg} \delta_{\max} \cdot 10^2$	$t_{\max}, ^{\circ}\text{C}$
ПДС	0,154	3,1	47	3,0	-100
ПДК	0,500	2,65	174	0,6	-40
ПДФ	0,600	4,0	240	1,85	-9
ПДТ	0,600	1,0	260	1,30	-13
ПЭТ ¹ [5]	0,167	7,5	106	-	-13

¹ ПЭТ — полиэтилентерефталат.

Намечается прямолинейная зависимость между концентрацией ароматических ядер в цепи и температурами t_{\max} дипольноэластических потерь. Однако имеет место довольно большой разброс точек. Так, например, концентрация ароматических ядер у ПЭТ незначительно больше, чем у ПДС, а температура t_{\max} ПЭТ значительно выше, чем у ПДС; у ПДТ и ПДФ концентрация ароматических ядер в цепи одинакова, а температуры t_{\max} различны. Это объясняется тем, что ароматические ядра не единственное, что определяет время релаксации дипольноэластических потерь.

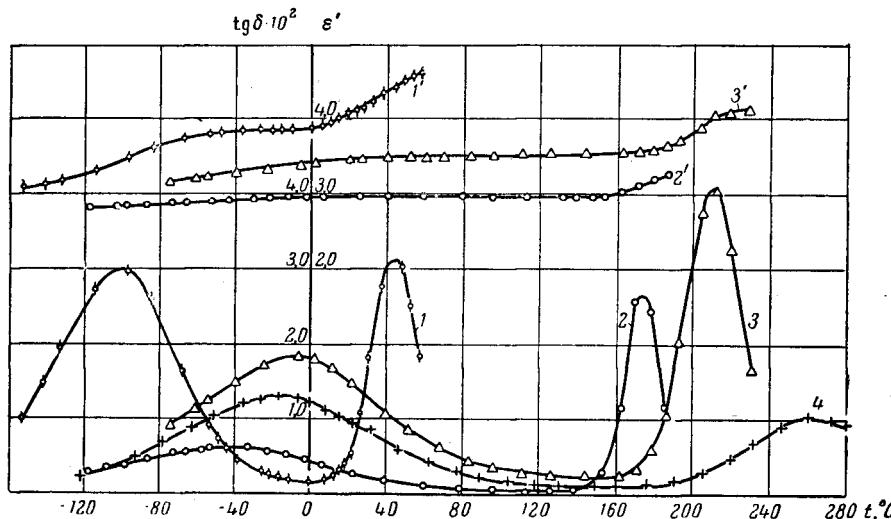


Рис. 1. Зависимости $\operatorname{tg} \delta = \phi(t)$ и $\epsilon' = \phi(t)$
1, 1' — $\operatorname{tg} \delta$ и ϵ' для ПДС; 2, 2' — то же для ПДК; 3, 3' — то же для ПДФ; 4 — $\operatorname{tg} \delta$ для ПДТ

На величину времени релаксации влияет кристалличность, концентрация полярных групп в цепи и их расположение [6, 11]. Значительно более высокая t_{\max} ПЭТ по сравнению с ПДС, вероятно, является следствием большей концентрации у него полярных групп. Различие в температурах t_{\max} дипольноэластических потерь ПДТ и ПДФ, имеющих одинаковую концентрацию ароматических ядер и одинаковую концентрацию полярных групп, по-видимому, является следствием различной кристалличности этих полимеров. На большом количестве полимеров [6] было показано, что увеличение степени кристалличности резко уменьшает $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ диполь-

ноэластических потерь и сдвигает области максимумов этих потерь в сторону более высоких температур. Поэтому более высокая t_{\max} и значительно меньшая величина $\tg \delta_{\max}$ у ПДТ по сравнению с ПДФ указывает на большую кристалличность первого. На это указывает также малая прозрачность образцов ПДТ.

Большая кристалличность ПДТ по сравнению с ПДФ находится в соответствии с их химической структурой: изосоединения кристаллизуются значительно труднее, так как их молекулы менее симметричны. Так, например, известно, что полиэтилентерефталат легко кристаллизуется при отжиге, а полиэтиленизофталат кристаллизуется лишь незначительно [7].

Рассматривая температуры t_{\max} , при которых наблюдаются максимумы $\tg \delta$ дипольнорадикальных потерь, видно, что здесь нет зависимости между t_{\max} и концентрацией ароматических ядер в цепи макромолекулы для полиэфиров ПДФ, ПДТ и ПЭТ (табл. 2), а наблюдается другая закономерность.

Приблизительно одинакова температура t_{\max} дипольнорадикальных потерь полиэфиров ПДТ, ПДФ и ПЭТ, т. е. у всех полиэфиров из ароматических кислот, где карбонильная группа присоединена непосредственно к кольцу. Несколько более низкая t_{\max} дипольнорадикальных потерь у ПДК и наименьшая t_{\max} у ПДС, у которого карбонильная группа присоединена к CH_2 -звеням. Следует отметить, что $\tg \delta_{\max}$ этих потерь ПДС находятся в том же интервале температур и частот, в котором Вильборн [10] наблюдал для полимеров, содержащих более четырех CH_2 в цепи, максимумы механических потерь.

Следовательно, для дипольнорадикальных потерь положение максимума $\tg \delta$ зависит от расположения карбонильных групп в цепи макромолекулы.

Нами был исследован ПДФ двух молекулярных весов с удельной вязкостью 0,5%-ного раствора в трикрезоле 0,17 и 0,4. Оказалось, что величина $\tg \delta_{\max}$ дипольнорадикальных потерь не зависит от молекулярного веса.

Независимость величины $\tg \delta_{\max}$ от молекулярного веса, значительная величина $\tg \delta_{\max}$ и зависимость температуры максимума $\tg \delta$ от химического строения кислоты позволяют заключить, что дипольнорадикальные потери сложных полиэфиров обусловлены движением участков цепей, содержащих сложноэфирные полярные группы COO , а не концевыми гидроксильными группами, как это предполагал Реддин [3] для полиэтилентерефталата.

Наибольший вклад в величину дипольного момента сложноэфирной группы вносит карбонильная группа, поэтому положение максимума дипольнорадикальных потерь определяется в основном подвижностью карбонильной группы.

Из сравнения величин $\tg \delta_{\max}$ дипольнорадикальных потерь (табл. 2) видно, что наибольшая величина $\tg \delta_{\max}$ наблюдается у ПДС. Это, возможно, является следствием того, что в этом полиэфире сложноэфирные полярные группы расположены друг от друга на наибольшем расстоянии и, следовательно, меньше корреляция полярных групп по цепи, обусловленная дипольным взаимодействием.

На рис. 2 представлены температурно-частотные зависимости величины $\tg \delta_{\max}$ дипольнорадикальных потерь. У каждой точки указана частота в гц , при которой наблюдалась $\tg \delta_{\max}$.

Для всех исследованных полиэфиров $\tg \delta_{\max}$ дипольнорадикальных потерь линейно растет с повышением температуры.

На рис. 3 изображены зависимости $\lg f_{\max} = \varphi(1/T)$, где f_{\max} — частота, при которой наблюдается $\tg \delta_{\max}$, а T — абсолютная температура. Для дипольнорадикальных потерь эти зависимости представляют собой прямые линии (кривые 1, 2, 2а, 3, 4). Следовательно, имеет место

экспоненциальная зависимость времени релаксации от температуры вида $\tau = \tau_0 e^{U/RT}$.

Величины энергий активаций U , определенные из угла наклона прямых, и предэкспоненциальных множителей τ_0 для дипольнорадикальных потерь, а также величины кажущейся энергии активации для дипольноэластических потерь U' приведены в табл. 3.

Существенно, что у полиэфиров ароматической кислоты и у полидианкарбоната наблюдаются близкие значения энергий активации; для полиэфира алифатической кислоты (ПДС) величина энергии активации меньше. Значения величин энергий активации и предэкспоненциальных множителей для дипольнорадикальных потерь исследованных полиэфиров получились того же порядка, как у дипольнорадикальных потерь аморфных полимеров, у которых эти потери обусловлены движением радикалов или небольших участков цепей.

Для дипольноэластических потерь (рис. 3, кривые 1', 2', 2'a, 3', 3'a, 4') в определенном интервале температур зависимости $\lg f_{\max} = \phi(1/T)$ также представляют собой прямые линии. Однако величины энергий активаций (см. табл. 3)

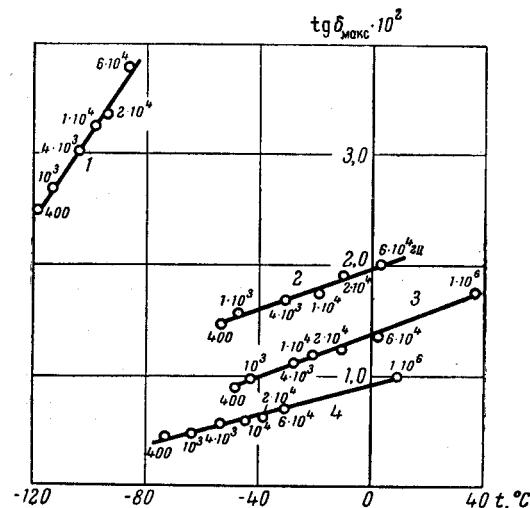


Рис. 2. Температурно-частотные зависимости
 $\text{tg } \delta_{\max} = \phi(t)$
1 — ПДС; 2 — ПДК; 3 — ПДФ; 4 — ПДТ

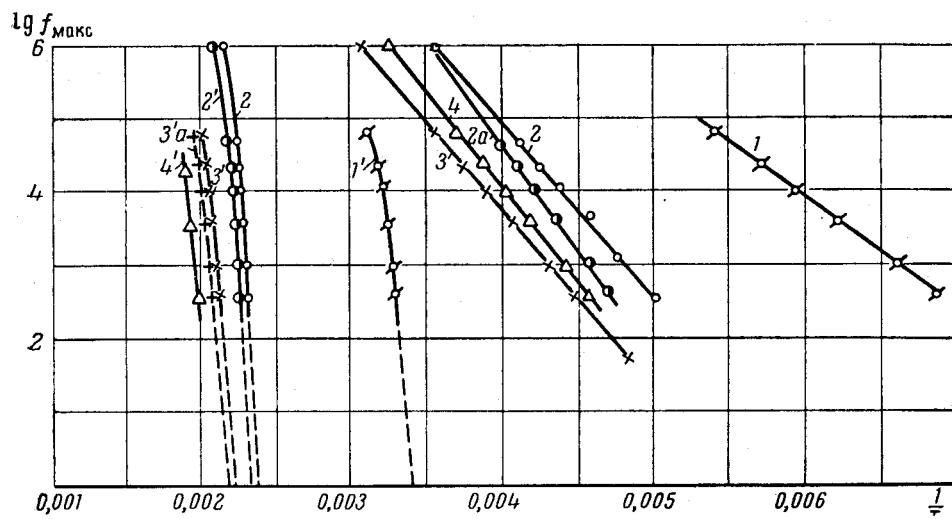


Рис. 3. Зависимость $\lg f_{\max} = \phi(1/T)$

1, 2, 2a, 3, 4 соответствуют дипольнорадикальным потерям ПДС, ПДК аморфного, ПДК частично кристаллитического, ПДФ и ПДТ, соответственно; 1', 2, 2', 3', 3'a, 4', соответствуют дипольноэластическим потерям ПДС, ПДК аморфного, ПДК частично кристаллического, ПДФ аморфного, ПДФ частично кристаллического и ПДТ

имеют аномально высокие значения, лишенные физического смысла, и являются лишь характеристиками температурных коэффициентов времени релаксации.

Интересно, что, если продолжить прямые $\lg f_{\max} = \phi(1/T)$ до пересечения с осью абсцисс при $f = 1$ гц, то при этом получаются температуры, близкие к температурам стеклования, так же как это наблюдалось для ряда полимеров в работе [5].

В табл. 4 приведены значения

Таблица 3

Величины энергий активации для дипольнорадикальных и дипольноэластических потерь

Условные обозначения полиэфиров	Дипольнорадикальные потери		Дипольноэластические потери U' , ккал/моль
	τ_0 , сек	U , ккал/моль	
ПДС	10^{-13}	7,0	60
ПДФ	10^{-13}	11,0	94
ПДТ	10^{-14}	12,0	120
ПДК	10^{-14}	9—13 ¹	137
ПЭТ [6]	10^{-15}	12,0	91

¹ 9 ккал — для аморфного образца;
13 ккал — для кристаллического образца.

ванным образцам, были непрозрачны как и прессованный образец, прозрачна и эластична. После закалки пленки ПДФ и ПДК становились прозрачными и эластичными. Непрозрачность и хрупкость пленок ПДФ и ПДК, полученных из раствора, указывает на повышенную кристалличность этих образцов по сравнению с прессованными образцами. Это отражено в табл. 1.

Поскольку ПДТ не растворяется в обычных растворителях, образцы с большей степенью кристалличности были изготовлены из него путем отжига прессованного образца в течение нескольких часов при температуре 320—350°. При этом образцы мутнели, темнели и становились хрупкими.

Зависимости $\operatorname{tg} \delta = \phi(t)$ для пленки ПДС из раствора и для прессованного образца совпадали. Это означает, что ПДС не кристаллизуется, что совпадает с данными, опубликованными в печати [8].

Кривые I и I' на рис. 4 соответствуют неотожженному и отожженному образцам ПДТ. Из кривых видно, что отжиг приводит к резкому сдвигу области максимума дипольноэластических потерь в сторону более высоких температур ~на 40°. Судить об изменении величины $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ дипольноэластических потерь в результате отжига по этим кривым нельзя, так как на кривой I' на дипольноэластические потери накладываются потери вследствие электропроводности образца. Величина $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ дипольнорадикальных потерь у отожженного образца несколько меньше. Возможно, что уменьшение величины $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ дипольноэластических потерь было бы больше, если бы удалось избежать частичной деструкции образца при отжиге. Сдвиг области максимума дипольноэластических потерь в сторону более высоких температур, а также уменьшение $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ дипольно-

температур стеклования (T_c) полиэфиров, определенные нами из температурной зависимости частоты дипольноэластических релаксаций и известные по литературе.

Значения T_c , полученные из температурной зависимости частоты дипольноэластической релаксации, находятся в хорошем согласии с данными, найденными статическими методами.

На рис. 4 представлены зависимости $\operatorname{tg} \delta = \phi(t)$ для образцов полиэфиров различной степени кристалличности, полученных прессованием, из раствора и отожженного образца.

Известно, что образцы с наибольшей степенью кристалличности можно получить из раствора при медленном испарении растворителя [9]. Пленки ПДФ и ПДК, полученные из растворов противоположность прессования и хрупки, пленка из ПДС, так же

как и прессованный образец, прозрачна и эластична. После закалки пленки ПДФ и ПДК становились прозрачными и эластичными. Непрозрачность и хрупкость пленок ПДФ и ПДК, полученных из раствора, указывает на повышенную кристалличность этих образцов по сравнению с прессованными образцами. Это отражено в табл. 1.

Таблица 4

Температуры стеклования полиэфиров

Условное обозначение полиэфира	T_c , °C	T_c , °C, литературные данные
ПДС	21	21,5 [8]
ПДК	145	149 [9]
ПДФ	178	—

радикальных потерь при отжиге убедительно свидетельствуют, что у полидиантерефталата в результате отжига степень кристалличности возрастает.

Кривые 2 и 2' (рис. 4) относятся к прессованному образцу ПДФ и образцу, полученному из раствора. Из кривых видно, что величина $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ дипольноэластических потерь у образца, полученного из раствора, в 4,1 раза меньше, чем у прессованного образца, и область максимума дипольноэластических потерь сдвинута на 13° в сторону более высоких температур.

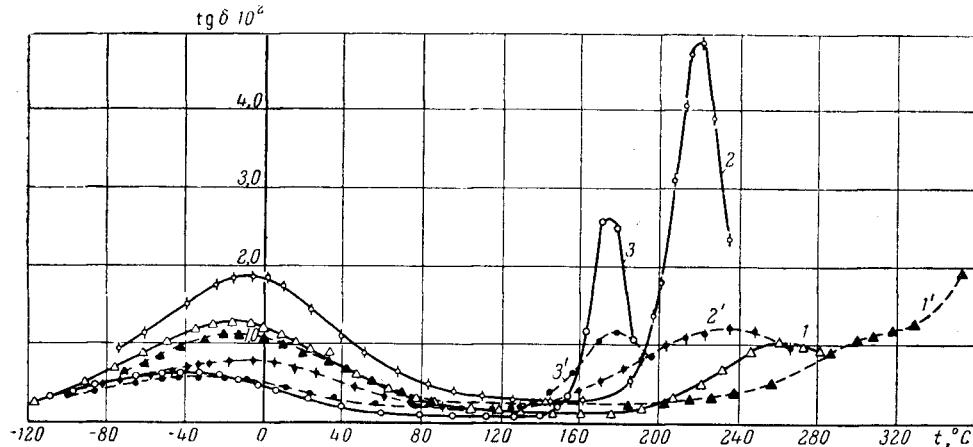


Рис. 4. Зависимости $\operatorname{tg} \delta = \phi(t)$ для образцов различной степени кристалличности 1, 1' — ПДТ неотожженный и отожженный; 2, 2' — ПДФ аморфный и частично кристаллический; 3, 3' — ПДК аморфный и частично кристаллический

Величина $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ дипольнорадикальных потерь у образца из раствора в 2,3 раза меньше, чем у прессованного образца. Такое изменение зависимости $\operatorname{tg} \delta = \phi(t)$ характерно для кристаллизующихся полимеров [6]. Следовательно, ПДФ является кристаллизующимся полиэфиром, и образцы, полученные из раствора, обладают большей степенью кристалличности, чем прессованные.

Кривые 3 и 3' (рис. 4) относятся к образцам ПДК: прессованному и полученному из раствора. Из кривых видно, что величина $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ дипольноэластических потерь у образца, полученного из раствора, в 2,3 раза меньше, чем у прессованного, а область максимума дипольноэластических потерь сдвинута на 4° в сторону более высоких температур. Величина $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ дипольнорадикальных потерь у образца, полученного из раствора меньше, чем у прессованного, и область максимума дипольнорадикальных потерь сдвинута \sim на 10° в сторону более высоких температур. Следовательно, ПДК так же как и ПДФ, является кристаллизующимся полиэфиром, причем образцы, полученные из раствора, обладают большей степенью кристалличности, чем прессованные.

В заключение считаем своим приятным долгом выразить глубокую благодарность за представление нам полиэфиры и ценные указания В. В. Коршаку и С. В. Виноградовой.

Выводы

1. Увеличение количества ароматических ядер в повторяющемся звене макромолекулы увеличивает время релаксации дипольноэластических потерь.
2. У всех сложных полиэфиров, в том числе и у полиэтилентерефталата, дипольнорадикальные потери обусловлены релаксацией сложноэфирных групп. Температуры, при которых наблюдаются максимумы дипольнорадикальных потерь, в основном определяются подвижностью

карбонильной группы; у полиэфиров ароматических кислот температура максимума дипольно-радикальных потерь на частоте 20 кгц лежит на 90° выше, чем у полиэфира себациновой кислоты.

3. Изучение $\text{tg } \delta = \Phi(t)$ закаленных и отожженных образцов показало, что полидиантерефталат, полиданизофталат и полидианкарбонат являются частично кристаллическими полимерами.

Ленинградский политехнический институт
им. М. И. Калинина

Поступила в редакцию
27 XI 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Гетероциклические полиэфиры, Изд. АН СССР, 1958.
2. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, стр. 637.
3. A. Copix, Industrie chimique Belge, 22, 1451, 1957.
4. W. Reddish, Trans. Far. Soc., 46, 459, 1950.
5. Г. П. Михайлов, Б. И. Сажин, Высокомол. соед., 1, 9, 1959.
6. Г. П. Михайлов, Б. И. Сажин, Высокомол. соед., 1, 29, 1959.
7. R. Hill, Chem. Ind., 36, 1083, 1954.
8. M. Levine, S. Temin, J. Polymer Sci., 28, 179, 1958.
9. H. Schnell, Angew. Chemie, 68, 633, 1956.
10. A. H. Willbourn, Trans. Faraday Soc., 54, 717, 1958.
11. Б. Крамер, Химия и технология полимеров, 1, 6, 1957.
12. Г. П. Михайлов, Успехи химии, 24, 875, 1955.

DIELECTRIC PROPERTIES OF SOME POLYESTERS WITH AROMATIC NUCLEI IN THEIR CHAINS

G. P. Mikhaylov, M. P. Eidelnant

S u m m a r y

In the investigation the temperature-frequency relation of the angle of dielectric losses and of the dielectric constant of four polyesters, namely, dianterephthalate, dianisophthalate diancarbonate and diansebacate has been presented.

In all the polyesters there are two regions where $\text{tg } \delta$ passes through a maximum. The losses belong either to the dipole-radical or to the dipole-elastic types.

The dipole radical losses have been shown to be due to relaxation of the ester groups.

The time of relaxation of dipole-radical losses or the temperature of the region $\text{tg } \delta_{\max}$ depends mainly upon the chemical structure of the acid.

The relaxation time of dipole-elastic losses has been found to increase with the aromatic nuclei in the polyester. Polydiancarbonate, polydianisophthalate and polydianterephthalate are crystallizing polymers.