

## ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том II

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 2

1960

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНО-ЧАСТОТНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ  
УГЛА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ НЕКОТОРЫХ  
СМЕШАННЫХ СЛОЖНЫХ ПОЛИЭФИРОВ**

**Г. П. Михайлов, М. П. Эйдельманн**

**Введение**

В работе [1] было показано, что в сложных полиэфирах наблюдаются два типа дипольных потерь — дипольноэластические и дипольнорадикальные. Оба типа потерь обусловлены сложноэфирными группами COO.

Дипольноэластические потери обычно связываются с движением сегментов макромолекул. Температуры, при которых наблюдается прохождение  $\tan \delta$  через максимум, зависят от гибкости цепи. Так, например, при увеличении алифатической части в макроцепи гибкость ее возрастает и области  $\tan \delta_{\max}$  сдвигаются к более низким температурам.

Было показано [1], что дипольнорадикальные потери обусловлены движением сложноэфирных групп. Карбонильная группа вносит основной вклад в величину дипольного момента сложноэфирной группы. Поэтому интервал температур, в котором наблюдаются эти дипольные потери, зависит основном от подвижности карбонильной группы, т. е. от того, присоединена ли карбонильная группа непосредственно к ароматическому ядру или к звеньям  $\text{CH}_2$ .

Если дипольнорадикальные потери соответствуют отмеченному выше механизму, то для смешанных полиэфиров ароматической и алифатической кислот зависимость этих потерь от температуры должна представлять собой наложение двух областей  $\tan \delta_{\max}$  дипольнорадикальных потерь.

Вместе с тем, поскольку дипольноэластические потери связываются с релаксацией сегментов макромолекул, т. е. участков цепи, содержащих ряд монозвеньев, то для этих потерь следует ожидать лишь одну область, в которой  $\tan \delta$  проходит через максимум.

Наблюдению этих явлений и посвящается настоящая работа.

Кроме того, исследование диэлектрических потерь смешанных полиэфиров представляет и практический интерес, так как некоторые из исследованных смешанных полиэфиров могут представлять интерес как теплостойкие диэлектрики.

Данные о синтезе исследованных смешанных полиэфиров, а также ряд данных о физических свойствах этих полиэфиров имеются в работах Коршака и его сотрудников [4, 5].

Таблица 1  
Состав смешанных сложных полиэфиров

Условные обозначения	Концентрация в молях				
	Кислота		Спирт		
	теребла- леван	себацино- ван	алицино- ван	диан	стилен- гликоль
ТАД-80	0,8	—	0,2	1	—
ТАД-60	0,6	—	0,4	1	—
ТСД-60	0,6	0,4	—	1	—
ТСЭ-90	0,9	0,1	—	—	1
ТСЭ-50	0,5	0,5	—	—	1

Смешанные полиэфиры являются продуктами совместной конденсации. Состав полиэфиров приведен в табл. 1.

Образцы из полиэфиров были изготовлены прессованием порошков.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены зависимости  $\operatorname{tg} \delta = \varphi(t)$  для всех исследованных полиэфиров на частоте 400 Гц. Эти зависимости для других частот имеют аналогичный характер. Однако на частоте 400 Гц яснее, чем на более высоких частотах, видно наличие двух областей дипольнорадикальных потерь, где  $\operatorname{tg} \delta$  проходит через максимум.

Из рисунка следует, что у всех смешанных полиэфиров, как и у однокомпонентных сложных полиэфиров, наблюдается при низких температурах область дипольнорадикальных потерь и при высоких температурах область дипольноэластических потерь. Для полиэфиров ТАД-80 и ТАД-60 в интервале температур 160—200° наблюдается рост потерь, который обусловлен электропроводностью.

Характерной особенностью дипольноэластических потерь является относительно узкий интервал температур, охватываемый областью максимума, и значительная величина  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  по сравнению с соответствующими величинами для дипольнорадикальных потерь.

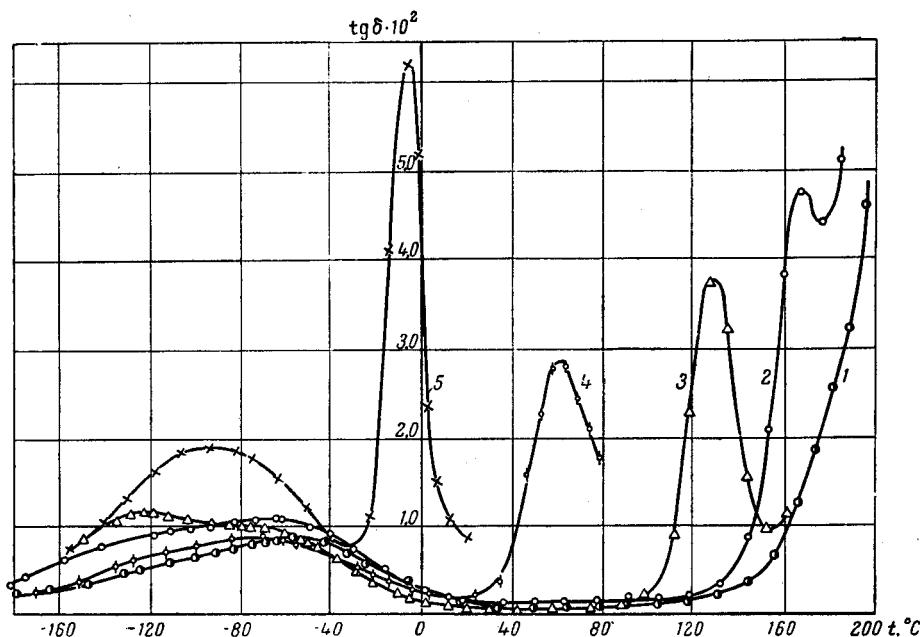


Рис. 1. Зависимости  $\operatorname{tg} \delta = \varphi(t)$  для смешанных полиэфиров на частоте 400 Гц  
1 — ТАД-80; 2 — ТАД-60; 3 — ТСД-60; 4 — ТСЭ-90; 5 — ТСЭ-50

Как видно из рисунка, для всех смешанных полиэфиров в интервале температур выше  $-10^{\circ}$  наблюдается лишь одна область максимума, соответствующая дипольноэластическим потерям. Поскольку на частоте 400 Гц (рис. 1) на дипольноэластические потери накладываются потери вследствие электропроводности, то анализ этих потерь целесообразнее провести, используя результаты измерений на 60 кГц. Эти данные приведены в табл. 2.

В табл. 2  $n = a/b$ , где  $a$  — среднее количество ароматических ядер в цепи;  $b$  — среднее количество других групп в цепи.

Эти величины рассчитаны по молярным концентрациям компонент в смешанном полиэфире.

Из данных таблицы видно, что с уменьшением  $n$  (концентрации ароматических ядер в цепи макромолекулы) температуры максимумов дипольно-эластических потерь поникаются.

Из сравнения величин  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  ТАД-80 и ТАД-60 видно, что  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  первого более чем в два раза меньше второго. Это, вероятно, является следствием большей кристалличности ТАД-80 по сравнению с ТАД-60. Известно, что дианадипинат не кристаллизуется, а диантерефталат кристаллизуется [1, 2]. Так как во втором полиэфире последнего меньше, то он должен обладать меньшей степенью кристалличности, чем первый.

Значительно меньшее значение  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  ТСЭ-90 по сравнению с ТСЭ-50 обусловлено большей кристалличностью ТСЭ-90.

Для закаленного образца ТСЭ-90, обладающего меньшей степенью кристалличности, чем исходный образец,  $\operatorname{tg} \delta_{\max} = 7 \cdot 10^{-2}$ .

Из рассмотрения зависимостей  $\operatorname{tg} \delta = \phi(t)$  (рис. 1) для области низких температур, где наблюдаются дипольнорадикальные потери, видно, что для некоторых полиэфиров  $\operatorname{tg} \delta$  дважды проходит через максимум (кривые 2, 3, 4 на рис. 1). Менее очевидно это для полиэфиров ТСЭ-50 и ТАД-80 (кривые 5, 1). Для доказательства того, что и в этом случае дипольнорадикальные потери являются наложением двух областей, где  $\operatorname{tg} \delta$  проходит через максимум, были проделаны измерения и на других частотах. Они показали, что и для этих полиэфиров область максимума дипольнорадикальных потерь представляет собой наложение двух областей максимумов.

Мы попытались разделить дипольнорадикальные потери смешанных полиэфиров ТСД-60, ТАД-60 и ТАД-80 на дипольнорадикальные потери компонент этих полиэфиров, исходя из предположения, что дипольнорадикальные потери смешанного полиэфира представляют собой сумму дипольнорадикальных потерь компонент.

При этом не учитывались возможные изменения эффективного дипольного момента  $\mu_{eff}$  при переходе от однокомпонентных полиэфиров к смешанным.

Такое разделение  $\operatorname{tg} \delta$  дипольнорадикальных потерь смешанных полиэфиров на дипольнорадикальные потери компонент является, конечно, лишь первым приближением. Однако оно позволило нам сделать ряд выводов.

На рис. 2 показано разделение дипольнорадикальных потерь для полиэфиров ТСД-60, ТАД-60 и ТАД-80.

Смешанный полиэфир ТСД-60 состоит из двух компонент: диантерефталата и диансебацината, причем первый компонент кристаллизуется, а второй не кристаллизуется. Величина  $\operatorname{tg} \delta$  дипольнорадикальных потерь кристаллического компонента зависит от степени кристалличности. Степень кристалличности однокомпонентного полиэфира и этого компонента в смешанном полиэфире может быть различна. Последнее и является причиной того, что разделение потерь ТСД-60 нами выполнено вычитанием из кривой  $\operatorname{tg} \delta$  для смешанного полиэфира (кривая 1 на рис. 2, a) значений  $\operatorname{tg} \delta = \phi(t)$  для диансебацината по данным нашей первой работы [1]. Значения  $\operatorname{tg} \delta = \phi(t)$  для диансебацината (кривая 3) были вы-

Таблица 2

Значения  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ , температуры максимума  $T_{\max}$  дипольно-эластических потерь при  $f = 60 \text{ кГц}$ , и концентрации ароматических ядер  $n$

Обозначение полиэфира	Концентрация ароматических ядер в цепи, $n$	$\operatorname{tg} \delta_{\max} \cdot 10^2$	$T_{\max}, ^\circ\text{K}$
ТАД-80	0,483	1,50	485
ТАД-60	0,394	3,35	461
ТСД-60	0,317	3,45	424
ТСЭ-90	0,132	3,20	352
ТСЭ-50	0,050	7,40	283

числены исходя из его концентрации в 1 см<sup>3</sup> смешанного полиэфира, т. е. умножением на 0,45 значений  $\operatorname{tg} \delta = \varphi(t)$  для полидиансебацината. При этом получается второй максимум, соответствующий дипольнорадикальным потерям диантрефталата (кривая 2).

Величина  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  второго максимума примерно в 1,4 раза больше, чем это можно было ожидать, исходя из дипольнорадикальных потерь полидиантрефталата [1], учитывая его концентрацию в 1 см<sup>3</sup> смешанного полиэфира. Из работы [1] известно, что величина  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  дипольнорадикальных потерь увеличивается при уменьшении степени кристалличности полиэфира.

Поэтому большая величина дипольнорадикальных потерь у диантрефталата в смешанном полиэфире указывает, по-видимому, на меньшую кристалличность диантрефталата в смешанном полиэфире по сравнению с полидиантрефталатом, что обусловлено статистикой в распределении звеньев диантрефталата в макромолекулах смешанного полиэфира. Последнее вытекает из наблюдения лишь одной области  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ , обусловленной дипольноэластической релаксацией.

Смешанный полиэфир ТАД-60 состоит из диантрефталата и дианадипината не кристаллизуется. Дан-

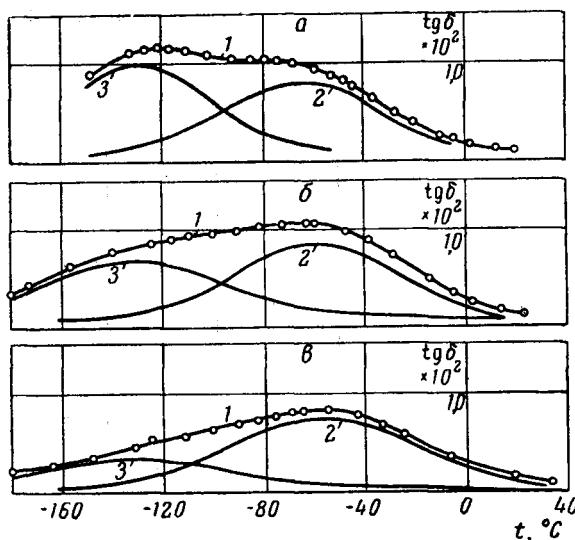
Рис. 2. Зависимости  $\operatorname{tg} \delta = \varphi(t)$  дипольнорадикальных потерь для смешанных полиэфиров;  $f = 400$  гц  
кривые 1: а — ТСД-60, б — ТАД-60; в — ТАД-80; кривые 2: диантрефталат; кривые 3: а — диансебацинат, б и в — дианадипинат

та, причем известно, что полидианадипинат о дипольнорадикальных потерях дианадипината мы не имеем. Поэтому разделение потерь для ТАД-60 нами проделано вычитанием из  $\operatorname{tg} \delta = \varphi(t)$  дипольнорадикальных потерь смешанного полиэфира (кривая 1 на рис. 2, б) значений  $\operatorname{tg} \delta = \varphi(t)$  для диантрефталата. При этом мы использовали значения  $\operatorname{tg} \delta = \varphi(t)$  для диантрефталата, полученные нами при разделении потерь в смешанном полиэфире ТСД-60. Это нам кажется обоснованным, так как в смешанном полиэфире ТСД-60 и ТАД-60 модлярные концентрации диантрефталата одинаковы и поэтому можно ожидать и одинаковой степени кристалличности этого компонента.

В результате вычитания из кривой  $\operatorname{tg} \delta = \varphi(t)$  дипольнорадикальных потерь смешанного полиэфира  $\operatorname{tg} \delta = \varphi(t)$  дипольнорадикальных потерь диантрефталата мы получаем  $\operatorname{tg} \delta = \varphi(t)$  дипольнорадикальных потерь дианадипината (кривая 3 на рис. 2, б).

Из рассмотрения дипольнорадикальных потерь дианадипината видно, что  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  лежит почти при той же температуре, как и у диансебацината (кривая 3 рис. 2, а), но величина  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  меньше, чем у диансебацината, несмотря на большую концентрацию диполей у дианадипината. Это, вероятно, является следствием большей корреляции диполей у дианадипината, чем у диансебацината, так как у последнего диполи находятся на вдвое большем расстоянии друг от друга.

Для смешанного полиэфира ТАД-80, который состоит на 80 % из диантрефталата и на 20 % из дианадипината, разделение потерь выполнено вычитанием из значений  $\operatorname{tg} \delta = \varphi(t)$  для смешанного полиэфира (кривая 1



на рис. 2, в) значений  $\operatorname{tg} \delta = \varphi(t)$  соответствующих дипольнорадикальным потерям дианадипината, вычисленных нами по данным, полученным для дипольнорадикальных потерь дианадипината в смешанном полиэфире ТАД-60 (кривая 3).

Получившийся при этом второй максимум (кривая 2, рис. 2, в) соответствует дипольнорадикальным потерям диантерефталата. Величина  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ , соответствующая дипольнорадикальным потерям диантерефталата в ТАД-80, несколько меньше, чем в ТАД-60, несмотря на то, что концентрация диантерефталата в ТАД-80 больше, чем в ТАД-60. Это, возможно, является следствием большей кристалличности ТАД-80 по сравнению с ТАД-60, на что уже указывалось ранее.

Наличие двух областей дипольнорадикальных потерь смешанных полиэфиров указывает на то, что дипольнорадикальные потери обусловлены движением небольших участков макромолекул, меньших по размеру, чем монозвено компонент. Для дипольноэластических потерь (как уже указывалось выше) наблюдается лишь одна область, где  $\operatorname{tg} \delta$  проходит через максимум, причем эта область наблюдается при температуре, промежуточной между температурами  $t_{\max}$  компонент смешанного полимера, и зависит от молярной концентрации компонент.

В табл. 3 приведены температуры  $t_{\max}$ , при которых наблюдаются  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  дипольноэластических потерь для полиэфиров диантерефталата, диансебацината и смешанного полиэфира ТСД-60, в состав которого входят оба полиэфира.

Наличие одной области максимума  $\operatorname{tg} \delta$  дипольноэластических потерь смешанного полиэфира, которая находится при температуре, промежуточной между температурами  $t_{\max}$  соответствующих компонент, указывает на то, что в данном случае молекулы смешанного полиэфира состоят из расположенных в статистическом беспорядке звеньев или небольших участков цепей диансебацината и диантерефталата, а также на то, что дипольноэластические потери обусловлены движением участков цепей макромолекул, по размеру больших, чем монозвено полимера.

Нами была исследована кристаллизуемость смешанного полиэфира ТСД-60. Образцы с различной степенью кристалличности были изготовлены прессованием порошка и из раствора в тетрахлорэтане. На различную кристалличность образцов, полученных прессованием и из раствора, указывает уже внешний вид образца. Прессованный образец прозрачен и эластичен.

Образец из раствора непрозрачен и хрупок. Следовательно, образец из раствора обладает большей степенью кристалличности, чем прессованный образец.

На рис. 3 представлены зависимости  $\operatorname{tg} \delta = \varphi(t)$  для прессованного образца (кривая 1) и образца из раствора (кривая 2).

Из рис. 3 видно, что увеличение степени кристалличности приводит к изменению формы кривой дипольнорадикальных потерь смешанного полиэфира. У образца с большей степенью кристалличности (кривая 2)  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ , соответствующий диантерефталату ( $t_{\max} = -60^\circ$ ), уменьшился, а небольшое уменьшение  $\operatorname{tg} \delta$  при  $-130^\circ$  обусловлено лишь уменьшением  $\operatorname{tg} \delta$  диантерефталата; величина  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  диансебацината не изменилась. Следовательно, кристаллизация ТСД-60 происходит за счет участков, содержащих звенья диантерефталата, что и следовало ожидать, так как диансебацинат не кристаллизуется.

Таблица 3  
Значения температур  $t_{\max}$ , при которых наблюдаются дипольноэластические потери на частоте 20  $\text{кГц}$

Название полимера	$t_{\max}$ , $^\circ\text{C}$
Диантерефталат	260
Диансебацинат	47
ТСД-60	145

В области дипольноэластических потерь кристаллизация привела к уменьшению  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  в 2 раза и к снижению температуры  $t_{\max}$  на  $17^\circ$ .

Уменьшение величины  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  дипольноэластических потерь при кристаллизации смешанного полиэфира находится в соответствии с результатами, полученными ранее для других кристаллизующихся полимеров [3]. Снижение же  $t_{\max}$  дипольноэластических потерь является фактом, противоположным тому, что обычно наблюдается для гомополимеров,

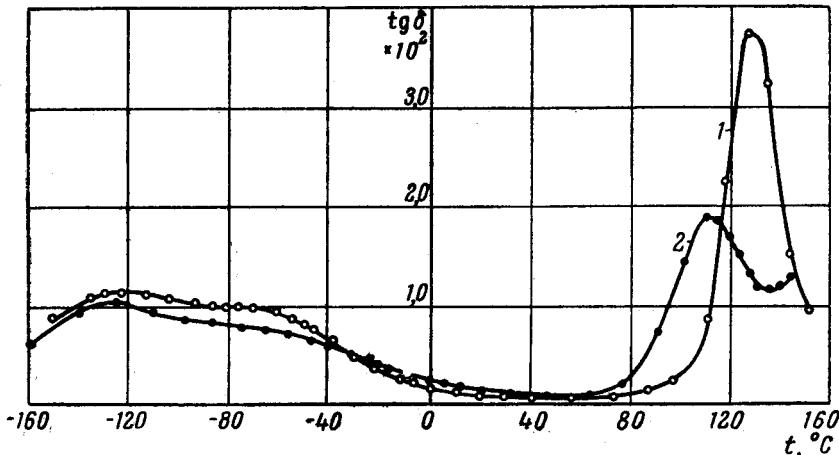


Рис. 3. Зависимости  $\operatorname{tg} \delta = \phi(t)$  на частоте 400 Гц смешанного полиэфира ТСД-60

1 — аморфный образец (прессованный); 2 — кристаллический образец (из раствора)

у которых с увеличением степени кристалличности максимумы дипольноэластических потерь сдвигаются в сторону более высоких температур [1, 3]. Нам представляется, что снижение  $t_{\max}$  дипольноэластических потерь

ТСД-60 при кристаллизации можно объяснить структурой смешанного полиэфира, предположив, что участки молекул, перешедшие в кристаллы, не принимают участия в рассматриваемом релаксационном процессе, отражающем движение сегментов макромолекул в аморфной части полимера. Вместе с тем кристаллизация ТСД-60 происходит за счет участков, содержащих звенья диантрафталата, поэтому в участках макромолекул, находящихся в аморфной части полиэфира, с увеличением степени кри-

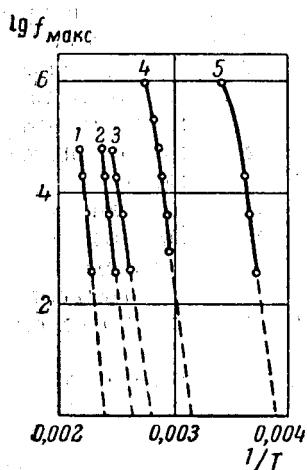


Рис. 4. Зависимости  $\operatorname{lg} f_{\max} = \phi(1/T)$  дипольноэластических потерь для смешанных полиэфиров

1 — ТАД-60; 2 — ТСД-60 (аморфный); 3 — ТСД-60 (кристаллический); 4 — ТСЭ-90; 5 — ТСЭ-50

сталичности уменьшается концентрация ароматических ядер. Это приводит к тому, что область  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  сдвигается к более низкой температуре. Последнее согласуется с закономерностями, наблюдаемыми нами на целом ряде полиэфиров.

На рис. 4 изображены зависимости  $\operatorname{lg} f_{\max} = \phi(1/T)$ , где  $f_{\max}$  — частота, при которой наблюдается  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  дипольноэластических потерь,  $T$  — абсолютная температура.

Эти зависимости в небольшом интервале температур представляют

собой прямые. Однако величины энергий активаций, вычисленные из угла наклона этих прямых, имеют аномально высокие значения (табл. 4) и характеризуют температурный коэффициент времени релаксации.

Продолжив прямые  $\lg f_{\max} = \varphi(1/T)$  до пересечения с осью абсцисс, можно определить температуры стеклования смешанных полиэфиров. Величины температур стеклования приведены в табл. 4.

Таблица 4

Температуры стеклования  $T_c$  и кажущиеся величины энергии активации смешанных полиэфиров ( $U$ )

Обозначение полиэфиров	ТАД-60 аморф- ный	ТСД-60 аморф- ный	ТСД-60 частично кристал.	ТСЭ-90 частично кристал.	ТСЭ-50 аморф- ный
Температура стеклования $T_c$ , °C	145	110	90	50	-15
Кажущаяся энергия ак- тивации, ккал/моль	90	80	70	75	66

Из таблицы видно, что  $T_c$  поникаются с уменьшением в полиэфире концентрации ароматических ядер.

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

### Выводы

1. Установлено, что в смешанных полиэфирах наблюдаются дипольноэластические потери, обусловленные релаксацией участков макромолекул, находящихся в аморфной части полиэфира. Температура максимума  $\tg \delta$  этих потерь определяется концентрацией компонент. Следовательно, смешанный полиэфир представляет собой не механическую смесь компонент, а однородный продукт совместной конденсации.

2. Установлено, что в стеклообразном состоянии наблюдаются два максимума дипольнорадикальных потерь, соответствующие двум кислотам смешанного полиэфира.

3. Показано, что если кристаллизующийся компонент содержит ароматических ядер больше, чем некристаллизующийся, то кристаллизация может привести к уменьшению времени релаксации дипольноэластических потерь.

Ленинградский политехнический  
институт им. М. И. Калинина

Поступила в редакцию  
27 XI 1959

### ЛИТЕРАТУРА

- Г. П. Михайлов, М. П. Эйдельштейн, Высокомолек. соед., 2, 287, 1960.
- M. Levine, S. Temin, J. Polymer. Sci., 28, 179, 1958.
- Г. П. Михайлов, Б. И. Сажин, Высокомолек. соед., 1, 29, 1959.
- В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Высокомолек. соед., 1, 838, 1959.
- В. В. Коршак, В. В. Голубев, Г. В. Карпова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 88.

**INVESTIGATION INTO THE TEMPERATURE-FREQUENCY RELATIONSHIPS  
OF THE ANGLE OF DIELECTRIC LOSSES OF MIXED POLYESTERS*****G. P. Mikhailov, M. P. Eidelnant*****S u m m a r y**

The temperature-frequency relations of the angle of dielectric losses for a number of mixed polyesters of aromatic and aliphatic acids have been investigated.

Two regions of dipole-radical losses corresponding to the two acids and one region of dipole-elastic losses have been found for all the polyesters. The temperature of maximum  $\text{tg}\delta$  of the dipole-elastic losses is determined by the concentration of the polyester component.

The capacity for crystallization of the mixed polyesters of which one component does not crystallize increases with increase in concentration of the crystallizing component in the polyester. When the crystallizing component contains more aromatic nuclei than the non-crystallizing component an increase in the degree of crystallinity may lead to a fall in the temperature of maximum  $\text{tg}\delta$  of the dipole-elastic losses.