

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) IX

СОЕДИНЕНИЯ

1967

№ 9

УДК 678.01:53

ЗАВИСИМОСТЬ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ ОТ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА

C. Н. Колесов

В процессе производства электрической изоляции из полимерных материалов и ее последующей эксплуатации молекулярный вес полимеров может существенно изменяться, вызывая изменение их физических и, следовательно, диэлектрических свойств. В связи с этим представляет практический интерес знание зависимости диэлектрических свойств полимергомологов от молекулярного веса. Полученные результаты могут быть использованы при изучении зависимости диэлектрических свойств полимеров от структуры, претерпевающей превращения в полимергомологическом ряду. Электронномикроскопическими исследованиями образцов полистирола [1] и полиэтилена [2], имевших разные молекулярные веса, установлено, что их структура изменяется в соответствующем полимергомологическом ряду. Известно [3—6] также, что изменения структуры полимеров вследствие химической или физической модификаций приводят к существенным изменениям их диэлектрических характеристик.

Нами исследовано влияние молекулярного веса полимеров на их диэлектрические свойства в полимергомологическом ряду полистирола (ПС) и поливинилацетата (ПВА) в широкой области молекулярных весов.

Приготовление образцов и методика исследования

Исследовали полимергомологи ПС с молекулярным весом от 263 до $260 \cdot 10^3$, полученные дробным фракционированием полистирола, предварительно подвергнутого легкой термодеструкции, ацетоном из бензольного раствора. Образцы, имевшие молекулярный вес меньше $2 \cdot 10^3$, приготавляли полимеризацией с применением в качестве инициатора перекиси бензоила с последующим переосаждением полученных олигомеров. Исследованные полимергомологи ПВА имели молекулярный вес от 520 до $84 \cdot 10^3$ и были получены полимеризацией с использованием различных количеств перекиси бензоила. Образцы ПВА для получения узкого молекулярновесового распределения переосаждали диэтиловым эфиром из ацетонового раствора.

Так как на диэлектрические свойства полимеров сильное влияние оказывает присутствие даже небольшого количества растворителя [3, 7, 8], то приготовленные полимергомологи ПС и ПВА тщательно высушивали в вакууме в течение 25—30 час. при медленном ступенчатом подъеме температуры у образцов ПС до $80-90^\circ$ и у образцов ПВА до $65-80^\circ$, т. е. до температуры, лежащей на $10-20^\circ$ выше температуры кипения использованного растворителя. Пленки для измерения диэлектрических характеристик толщиной 0,2—0,3 μm готовили прессованием и хранили в эксикаторе над прогаренным CaCl_2 . Электроды на испытуемые пленки наносили путем термического напыления серебра в вакууме.

Молекулярные веса определяли вискозиметрическим способом у полимергомологов винилакетата в растворе в ацетоне, используя формулу $[\eta] = KM^\alpha$, где $K = 1,88$ и $\alpha = 0,69$ [9], и у полимергомологов стирола в растворе в толуоле, используя усредненную зависимость $\lg [\eta]$ от логарифма молекулярного веса, полученную в работе [10], путем обработки данных различных авторов. У низкомолекулярных образцов молекулярные веса, кроме того, определяли криоскопическим способом в бензоле. Значения молекулярных весов, измеренные обоями способами, были близкими, что указывает на узкое молекулярновесовое распределение у этих образцов [9]. Тангенс угла

диэлектрических потерь ($\lg \delta$) и диэлектрическую проницаемость (ϵ') измеряли в диапазоне частот от 10^2 до 10^5 Гц и интервале температур соответственно у полимергомологов ПС от -50 до $+160^\circ$ и ПВА от 0 до 100° при помещении образцов в вакуум. Фактор диэлектрических потерь (ϵ'') определяли из выражения $\epsilon'' = \epsilon' \cdot \lg \delta$.

Экспериментальные данные и их обсуждение

Кривые зависимости ϵ'' дипольно-сегментального процесса от частоты полимергомологов ПС и ПВА с увеличением молекулярного веса (рис. 1) существенно изменяются: максимум уменьшается, асимптотически при-

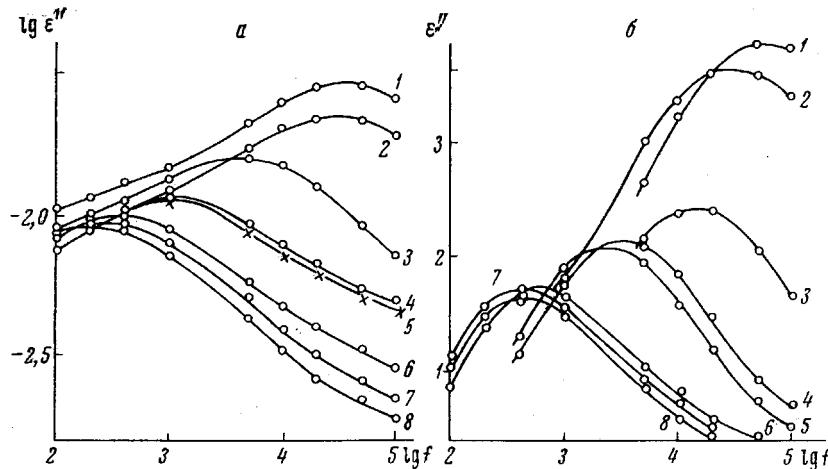


Рис. 1. Зависимость ϵ'' от частоты полимергомологов ПС (а) и ПВА (б)

а — Значения молекулярного веса: 1 — 263, 2 — 420; 3 — $2 \cdot 10^3$; 4 — $8 \cdot 10^3$; 5 — $9 \cdot 10^3$; 6 — $25 \cdot 10^3$; 7 — $80 \cdot 10^3$; 8 — $260 \cdot 10^3$; температура измерения, $^\circ\text{C}$: 1 — -37 , 2 — 16 , 3—8 — 121 .
б — Значения молекулярного веса: 1 — 510; 2 — 620; 3 — $2,6 \cdot 10^3$; 4 — $5 \cdot 10^3$; 5 — $8 \cdot 10^3$; 6 — $22,6 \cdot 10^3$; 7 — $71 \cdot 10^3$; 8 — $84 \cdot 10^3$; температура измерения, $^\circ\text{C}$: 1, 2 — 54 , 3—8 — 69

ближаясь к постоянному значению (рис. 3, б), а его положение смещается в область низких частот. Аналогичные кривые были получены и для других температур.

Полученные нами значения максимума ϵ'' (рис. 1) для высокомолекулярных образцов ПС и ПВА хорошо коррелируют с данными, полученными другими авторами при исследовании аналогичных образцов [11—14]. Увеличение диэлектрических потерь при уменьшении молекулярного веса полимергомологов согласуется с работами [15, 16].

На рис. 2 представлена зависимость частоты максимума ϵ'' от обратной температуры полимергомологов ПС и ПВА. В исследованном диапазоне частот экспериментальные точки у высокомолекулярных образцов удовлетворительно ложатся на прямые. Однако у низкомолекулярных образцов с $M \leq 5 \cdot 10^3 \div 8 \cdot 10^3$ прямолинейность зависимости $\lg f_m = \varphi(1/T_m)$ наблюдалась только в сравнительно небольшом диапазоне частот.

Экстраполяцией прямых рис. 2 к значению $f_m = 1$ Гц для каждого полимергомолога ПС и ПВА была определена температура стеклования (T_c), а из угла наклона прямых — кажущаяся энергия активации (U) дипольно-сегментального процесса. Зависимости значений T_c , U и температуры области максимума ϵ'' (величины T_m) от логарифма молекулярного веса представлены на рис. 3, из которого видно, что с увеличением молекулярного веса значения T_c (верхняя кривая) и T_m ПС вначале резко возрастают. Однако, начиная с $M \simeq 2 \cdot 10^3$, рост T_m замедляется, а величина T_c остается практически постоянной. У ПВА T_c вначале также возрастает до $M \simeq 3 \cdot 10^4$ и далее асимптотически приближается к постоянному значению.

В работе [10] установлено, что температура стеклования полимергомологов ПС, измеренная термомеханическим методом, с увеличением молекулярного веса возрастает только до $M \approx 10^3$ и далее остается постоянной. При измерении температуры стеклования полимергомологов ПС дилатометрическим методом показано [17], что с увеличением молекулярного веса до $M \approx 3 \cdot 10^4 T_c$ возрастает.

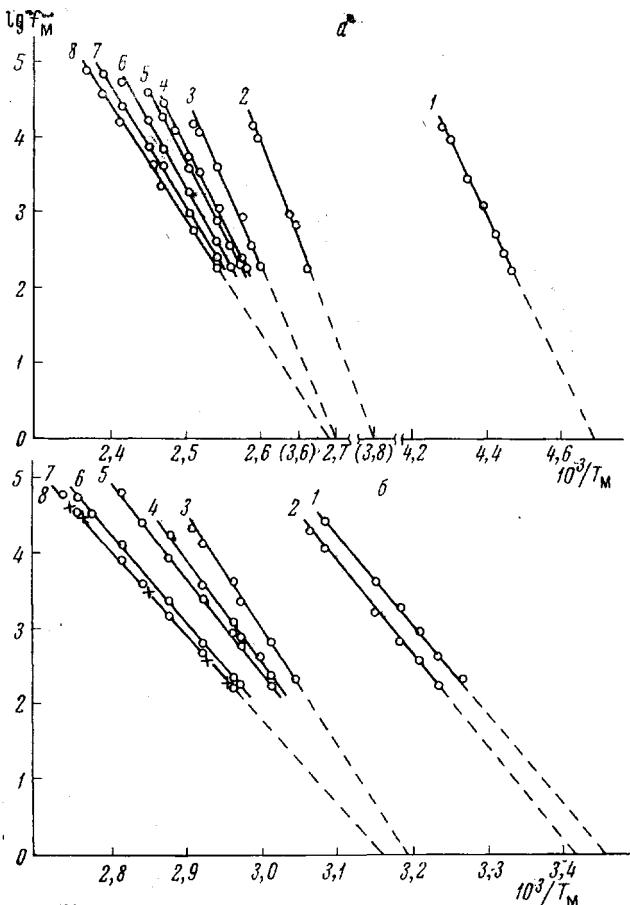


Рис. 2. Зависимость частоты максимума ϵ'' от обратной температуры полимергомологов ПС (а) и ПВА (б). Значения молекулярного веса образцов см. в подписи к рис. 1

Сравнение наших результатов с данными работ [10, 17] показывает, что полученная нами зависимость T_c от молекулярного веса, измеренная диэлектрическим методом, хорошо коррелирует с аналогичной зависимостью, полученной в работе [10]. Некоторое отличие наших результатов от данных работы [17], а также расхождение результатов в цитированных работах, очевидно, имеет место потому, что образцы, исследованные разными авторами, имели различную степень высушивания и полидисперсности. Для подтверждения этого предположения нами у нефракционированных и недостаточно тщательно высущенных полимергомологов были исследованы диэлектрические свойства. Полученные данные (рис. 3, нижние кривые T_c) показывают несколько иную зависимость $T_c = \varphi(M)$, близкую по характеру к зависимости, установленной в работе [17]. Значения T_c , полученные нами у высокомолекулярных образцов ПС и ПВА, хорошо согласуются с данными других авторов (см. таблицу).

Исследование зависимости ($\lg \delta$) механических потерь у образцов ПС с молекулярными весами $1,59 \cdot 10^5$; $2,79 \cdot 10^5$ и $1,90 \cdot 10^5$ показало, что с уве-

личением молекулярного веса время релаксации (τ) возрастает [20]. На основании изучения спектров ядерного магнитного резонанса (ЯМР) у фракционированных и хорошо высущенных полимергомологов ПС в области молекулярных весов от $1,80 \cdot 10^3$ до $1,26 \cdot 10^6$ установлено, что с увеличением молекулярного веса до $5 \cdot 10^4$ температура резкого сужения линий ЯМР увеличивается [21]. В более ранней работе [22] было также

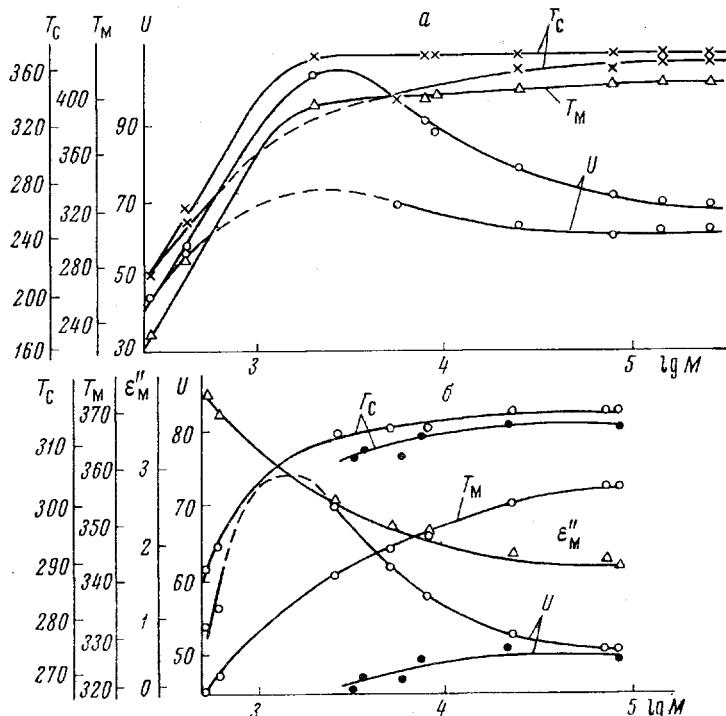


Рис. 3. Зависимость температуры стеклования (T_c , $^{\circ}\text{К}$), величины максимума потерь (ϵ_m''), его температурного значения (T_m , $^{\circ}\text{К}$) на частоте 10 кГц и кажущейся энергии активации (U , ккал/моль) дипольно-сегментального процесса ПС (а) и ПВА (б) от молекулярного веса (M)

обнаружено, что резкое сужение линии ЯМР у образца ПС с более высоким молекулярным весом наблюдается при более высокой температуре.

В работах [23, 24] установлено, что положение максимума $\text{tg } \delta$ с увеличением молекулярного веса ПВА смещается в область более высоких температур. При этом T_m с увеличением молекулярного веса ПВА возрастает только у образцов с $M < 2 \cdot 10^4$ [24].

Сравнение полученной нами зависимости времени релаксации от молекулярного веса полимергомологов ПС и ПВА с аналогичной зависимостью, установленной в вышеуказанных работах, показывает их удивительную корреляцию. Имеющее место некоторое отличие, видимо, так же как и в случае T_c , обусловлено различной степенью молекулярной полидисперсности образцов, исследованных нами и другими авторами, вследствие различной методики их приготовления.

На основании полученных данных и результатов цитированных работ можно заключить, что с увеличением молекулярного веса τ дипольно-сегментального процесса полимергомологов вначале резко возрастает и по достижении некоторого значения молекулярного веса асимптотически приближается к постоянному значению. При этом существенное влияние на характер зависимости времени релаксации от молекулярного веса и, в частности, на значение молекулярного веса, выше которого рост τ практически прекращается, оказывают не только химическая природа поли-

Значения температуры стеклования (T_c) и кажущейся энергии активации (U) у высокомолекулярных образцов дипольно-сегментального процесса полистирола и поливинилацетата

$T_c, ^\circ\text{C}$	$U, \text{ ккал/моль}$	Молекулярный вес	По данным работы	Метод измерения
Полистирол				
98	68	10^5	—	Диэлектрический
78,5	78,8	—	[14]	То же
~116	—	—	[36]	»
—	69	—	[12]	»
85	—	—	[12]	Дилатометрический
98–100	—	$8,5 \cdot 10^4$	[17]	То же
96,3	—	—	[18]	»
94	—	—	[19]	»
~98	—	10^5	[10]	Термомеханический
Поливинилацетат				
40–43	50,5	$8,4 \cdot 10^4$	—	Диэлектрический
—	59,8	—	[23]	То же
36	48,6	—	[14]	»
~33	—	—	[36]	»
—	47,8	—	[13]	»
45	—	$1,12 \cdot 10^5$	[25]	То же
36	—	—	[18]	Дилатометрический

мера, но также степень высушивания (пластификации) и молекулярной полидисперсности его образцов. Точка перегиба на кривой зависимости $\tau = \varphi \cdot (M)$, по-видимому, сопряжена с появлением у образцов сегментальной подвижности.

С точки зрения авторов работ [25–27] возрастание τ полимеров с увеличением их молекулярного веса происходит вследствие увеличения плотности (кристалличности) образцов. Известно, что полимеризация сопровождается уменьшением объема, и плотность у полимера всегда больше, чем у мономера [28]. В работе [17] было показано, что у полимергомологов ПС с увеличением молекулярного веса плотность, измеренная при температуре выше T_c , возрастает. У полиэтилена с увеличением молекулярного веса степень кристалличности также возрастает [29]. Так как увеличение плотности полимера сопровождается изменением упаковки его структурных элементов, можно ожидать значительного влияния последних на диэлектрические свойства полимера. Действительно, в работах [3–6, 25] показано, что изменение структуры образцов полимера существенно влияет на его диэлектрические характеристики.

Кривые зависимости U дипольно-сегментального процесса от молекулярного веса ПС и ПВА представлены на рис. 3, из которого видно, что вначале, с увеличением молекулярного веса, U резко возрастает, проходит через максимум для ПС в области $M \approx 2,5 \cdot 10^3$ и ПВА в области $M \approx 1,5 \cdot 10^3$ и далее медленно уменьшается, асимптотически приближаясь к постоянному значению для ПС при $M \approx 10^5$ и ПВА при $M \approx 7 \cdot 10^4$. Полученные нами значения U для высокомолекулярных гомологов ПС и ПВА удовлетворительно совпадают с соответствующими результатами, полученными другими исследователями (см. таблицу).

В работе [23] сообщается, что U ПВА не зависит от молекулярного веса его образцов. Более поздним исследованием полимергомологов ПВА в широком интервале молекулярного веса было установлено, что с увеличением молекулярного веса U вначале возрастает, но начиная с $M \geq 20 \cdot 10^3$ остается постоянной [24].

Исследованием диэлектрических свойств у нефракционированных и недостаточно высушенных полимергомологов ПС и ПВА нами было обнаружено, что максимум на кривой зависимости $U = \varphi(M)$ уменьшается

и даже исчезает вообще у сильно полидисперсных образцов (рис. 3, нижние кривые U). В этом случае зависимость $N = \varphi(M)$ имеет вид, аналогичный полученному в работе [24].

Известно [30—32], что U — дипольно-сегментального процесса с ростом температуры уменьшается и при достаточно высокой температуре становится равной U дипольно-группового процесса. Следовательно, при высоких температурах происходит «вырождение» дипольно-сегментального процесса, и ориентация кинетической единицы при $T \gg T_c$ обусловливается уже релаксацией значительно меньшего молекулярного объема, чем это имеет место в случае дипольно-сегментальной поляризации в области температур немногим выше T_c . Такое объяснение наблюдаемому явлению в этих работах согласуется с представлением о кооперативном движении сегментов молекулярных цепей полимера [33] и современной теорией его строения [34].

Исследованием диэлектрических свойств у поливинилхлорида [35], поливинилацетата, полиэтилентерфталата и некоторых других полимеров [25] в области их температуры стеклования было установлено, что с повышением температуры U возрастает, при T_c проходит через максимум и далее уменьшается, асимптотически приближаясь к постоянному значению. На основании имеющихся данных этот экспериментальный факт в настоящее время объясняют тем, что в области T_c объем кинетических единиц полимера и их подвижность претерпевают существенные изменения. Идентичность кривых зависимости $U = \varphi(t^\circ)$, измеренной в области T_c [25, 35], и $U = \varphi(M)$, полученную нами, позволяет считать, что, очевидно, в полимерном ряду U дипольно-сегментального процесса с изменением молекулярного веса проходит через максимум также в области наибольших структурных изменений, вызванных укрупнением молекул.

Выводы

1. Для полимергомологов полистирола и поливинилацетата в широком интервале молекулярного веса изучена закономерность изменения диэлектрических свойств от молекулярного веса.

2. Установлено, что кажущаяся энергия активации (U) дипольно-сегментального процесса полимеров с увеличением молекулярного веса возрастает, проходит через максимум и далее уменьшается. Высказано предположение, что с увеличением молекулярного веса U полимеров проходит через максимум в области наибольших структурных изменений, вызванных укрупнением молекул. Понижение U с дальнейшим увеличением молекулярного веса говорит об уменьшении релаксирующего молекулярного объема.

3. На диэлектрические свойства сильное влияние оказывает не только химическая природа полимера, но и способ приготовления образцов: степень молекулярной полидисперсности и высушивания.

Ташкентский электротехнический
институт связи

Поступила в редакцию
5 VII 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. Th. G. F. Schoon, O. Techmann, Kolloid-Z. und Z. fur Polymere, **197**, № 1—2, 35, 1964.
2. F. R. Anderson, Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints, **5**, 733, 1964.
3. Г. П. Михайлов, Успехи химии, **24**, 857, 1955.
4. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Успехи химии, **30**, 895, 1961.
5. Г. Л. Берестнева, Л. Л. Бурштейн, П. В. Козлов, Г. П. Михайлов, К. Е. Норбек, Высокомолек. соед., **2**, 1738, 1960.
6. Г. П. Михайлов, Б. И. Сажи, Высокомолек. соед., **1**, 29, 1959.
7. И. И. Рязанская, П. В. Козлов, Б. П. Штаркман, Высокомолек. соед., **6**, 546, 1964.
8. С. Н. Колесов, Высокомолек. соед., **8**, 650, 1966.

9. С. Р. Рафикова, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1963.
 10. В. А. Каргин, Ю. М. Малинский, Докл. АН СССР, **72**, 915, 1950.
 11. Г. П. Михайлов, Диссертация, 1950.
 12. К. З. Фаттахов, Ж. техн. физики, **22**, 313, 1952.
 13. Л. В. Краснер, Г. П. Михайлов, Высокомолек. соед., **1**, 542, 1959.
 14. О. Broeens, F. H. Müller, Kolloid-Z., **140**, 121, 1955; **141**, 20, 1955.
 15. С. Е. Бреслер Э. Н. Казбеков, Е. М. Саминский, А. Т. Суходолова, Высокомолек. соед., **1**, 132, 1959.
 16. A. Hippel, L. Wesson, Industr. and Engng Chem., **38**, 1124, 1946.
 17. T. G. Fox, R. J. Flory, J. Appl. Phys., **21**, 581, 1950.
 18. А. В. Сидорович, Е. В. Кувшинский, Физика твердого тела, **6**, 888, 1964.
 19. G. Braun, A. I. Kovacs, Compt. rend. Acad. Sci., **260**, 2217, 1965.
 20. H. Höglberg, S. E. Lovell, J. D. Ferry, Acta chem. scand., **14**, 1424, 1960.
 21. А. И. Маклаков, Э. И. Нагуманова, Высокомолек. соед., **7**, 2101, 1965.
 22. L. V. Holgroyd, R. S. Codrington, B. A. Mrowca, E. Guth, J. Appl. Phys., **22**, 696, 1951.
 23. D. J. Mead, R. M. Fuoss, J. Amer. Chem. Soc., **63**, 2832, 1941.
 24. F. Würstlin, Kolloid-Z., **120**, 84, 1951; **134**, 135, 1953.
 25. S. Saito, Дэнки Сиккё Кэнкю Хакоку, Res. Electrotechn. Lab., 1964, № 648, 1.
 26. B. E. Read, Polymer, **3**, 529, 1962.
 27. T. M. Coppock, B. E. Read, G. Williams, J. Appl. Chem., **14**, 74, 1964.
 28. В. С. Клименков, В. А. Каргин, А. И. Китайгородский, Ж. физ. химии, **27**, 1217 1953.
 29. Д. Д. Чегодаев, Ж. физ. химии, **33**, 96, 1959.
 30. П. Ф. Веселовский, Изв. Томского Политехнич. ин-та, **91**, 399, 1956.
 31. Т. И. Борисова, Г. П. Михайлов, Высокомолек. соед., **1**, 574, 1959.
 32. Г. П. Михайлов, А. М. Лобанов, Физика твердого тела, **5**, 1917, 1963.
 33. F. Bueche, J. Appl. Phys., **24**, 423, 1953; **26**, 738, 1955; J. Chem. Phys., **21**, 1850, 1953.
 34. В. А. Каргин, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский, Коллоидн. ж., **19**, 131, 1957.
 35. W. Sommer, Kolloid-Z., **167**, 97, 1959.
 36. K. Schmieder, K. Wolf, Kolloid-Z., **134**, 149, 1953.
-

DEPENDENCE OF POLYMERS DIELECTRIC BEHAVIOUR ON MOLECULAR WEIGHT

S. N. Kolesov

Summary

Effectives activation energy of dipole-segmental process (U), glass temperature (T_g) and position of maximum of dielectric loses (T_m) have been studied as functions on molecular weight (M) for polystyrene from 263 to $260 \cdot 10^3$ and for polyvinylacetate from 520 to $84 \cdot 10^3$. The dependence of U , T_g and T_m on M is complex. The degree of drying and molecular polydispersity strongly effect dielectric behaviour of the studied polymers.