

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) X

СОЕДИНЕНИЯ

№ 10

1968

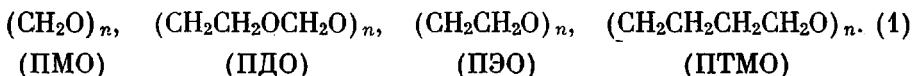
УДК 678.01:53

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРАХ

*В. В. Кочеревинский, В. П. Рощупкин, Г. Е. Голубков,
Б. А. Талыков, Г. В. Королев*

Изучению релаксационных процессов в аморфных полимерах диэлектрическим методом посвящено большое число работ, результаты которых обобщены в обзорах [1, 2], но значительно меньше внимания уделяется систематическому исследованию кристаллических полимеров.

Для установления связей между параметрами диэлектрической релаксации и строением кристаллических полимеров в работе в широком диапазоне температур и частот получены и сопоставлены диэлектрические характеристики гомологического ряда полиалкиленоксидов



Исследованные соединения являются наиболее подходящими для такой цели моделями, так как они построены из однотипных регулярно чередующихся полярных ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$) и мало полярных ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$)-групп и значительно отличаются их относительным содержанием. Эти обстоятельства, а также отсутствие боковых заместителей позволяют более однозначно судить по экспериментальным данным о характере движения и взаимодействия полимерных цепей.

Экспериментальная часть

Температурные и частотные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ полимеров измеряли на мосте типа МЛЧ (10^2 — 10^4 гц) и на Q -метре модели 160 А ($5 \cdot 10^4$ — $4,5 \cdot 10^6$ гц). Измерительная ячейка описана ранее [3]. Погрешность измерений ϵ' не превосходила 5%, а измерений ϵ'' — 10%.

Измерения проводили на образцах полимеров в виде пленок толщиной 0,2—0,4 мм и диаметром 50 мм. Пленки готовили горячим прессованием порошкообразных полимеров с одновременным припрессованием электродов из оловянной фольги.

С целью выяснения влияния степени кристалличности образцов λ на ϵ' и $\text{tg } \delta$ измерения проводили как на свежеприготовленных образцах, так и после продолжительного (около года) отжига при комнатной температуре *. При этом увеличение λ для всех полиалкиленоксидов составляло ~ 10%. Степень кристалличности определяли рентгенографическим методом из соотношения $\lambda = S_{\text{кр}} / S$, где S — полная площадь под кривой рассеяния на дифрактограмме, $S_{\text{кр}}$ — часть этой площади за вычетом аморфного галло. Дифрактограммы получали на приборе УРС-50И. Все данные, приводимые в работе, относятся к отожженным образцам.

* Что касается влияния на релаксационные процессы молекулярного веса, то, как показано в работе [15], в аморфно-кристаллических полимерах оно проявляется главным образом косвенно — через зависимость λ от молекулярного веса.

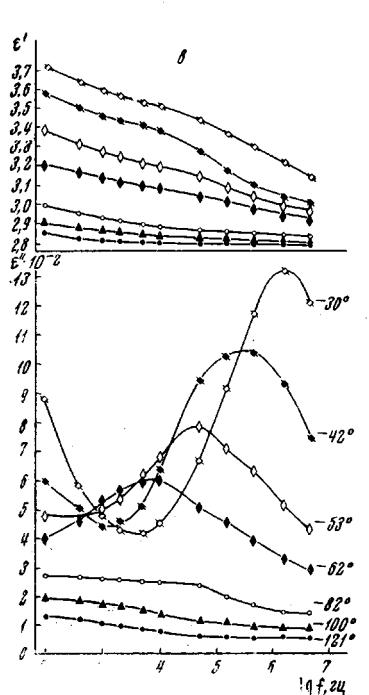
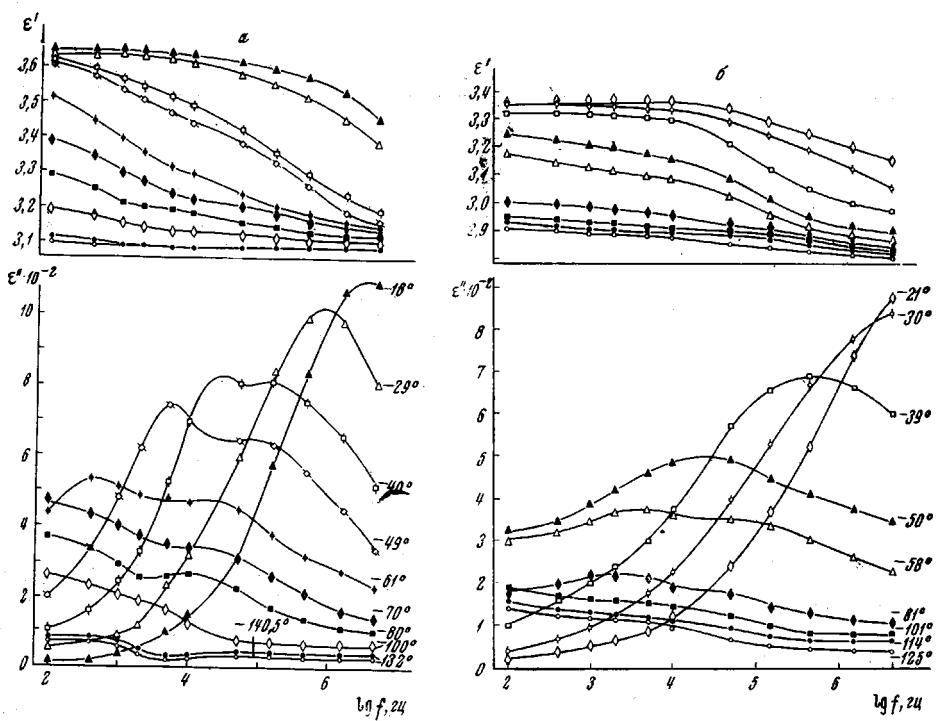


Рис. 1. Частотные зависимости ϵ' и ϵ'' для: а — ПМО; б — ПДО; в — ПЭО и г — ПТМО
(цифры у кривых соответствуют температуре)

Обсуждение результатов

На рис. 1 представлены частотные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' и фактора диэлектрических потерь $\epsilon'' = \epsilon' \cdot \operatorname{tg} \delta$, определяющих комплексную диэлектрическую проницаемость $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$ исследованных полимеров. Из этих данных и построенных на их основе круговых диаграмм (рис. 2) видно, что во всех полиалкиленоксидах имеется по два различных процесса дипольной релаксации. В дальнейшем изложении будем называть высокотемпературный (низкочастотный) процесс α -процессом, а низкотемпературный (высокочастотный) — β -процессом.

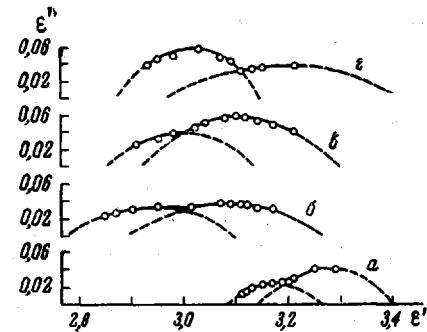


Рис. 2. Круговые диаграммы:
а — ПМО, —80; б — ПДО, —58; в — ПЭО,
—62; г — ПТМО, —80°

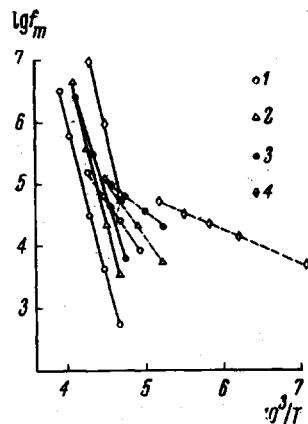


Рис. 3. Зависимости
 $\lg f_m \cdot 10^3 / T$
Сплошные линии — α -процесс;
пунктирные — β -процесс;
1 — ПМО; 2 — ПДО; 3 — ПЭО;
4 — ПТМО

дем называть высокотемпературный (низкочастотный) процесс α -процессом, а низкотемпературный (высокочастотный) — β -процессом.

Как для α -, так и для β -процессов зависимости $\lg f_m(1/T)$ практически прямолинейны (рис. 3). Это указывает на выполнение соотношения Аррениуса $f_m = f_0 e^{-U/RT}$ и позволяет оценить эффективные энергии активации молекулярного движения U и величину предэкспонент f_0 . Экстраполяция зависимостей $\lg f_m(1/T)$ к значениям $f_m = 1$ даёт температуры «размораживания» этих движений T_c^α и T_c^β . Значения U , $\lg f_0$, T_c^α и T_c^β приведены в таблице.

Важной характеристикой молекулярного движения является ширина спектра времен релаксаций, определяемая параметром распределения β , который связан с диэлектрическими свойствами вещества следующими соотношениями [4]:

$$\epsilon'' = \epsilon_m'' \operatorname{sech} \beta \ln \frac{f}{f_m} \quad \text{и} \quad \epsilon_m'' = \frac{1}{2} \beta (\epsilon_0 - \epsilon_\infty), \quad (2)$$

где f — частота поля; ϵ_0 — статическая диэлектрическая проницаемость; ϵ_∞ — предельное высокочастотное значение диэлектрической проницаемости.

Свойства исследованных полиалкиленоксидов

Соединение	Мол. вес, M_η	$\lambda, \%$	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$T_c, ^\circ\text{C}^*$	α -процесс			β -процесс		
					$U, \text{ ккал/моль}$	$\lg f_0$	β	$U, \text{ ккал/моль}$	$\lg f_0$	$T_c^\beta, ^\circ\text{C}$
ПМО	70 000	70	180	—87	24,1	27,1	—80	9,1	13,7	—130
ПДО	24 000	75	70	—	25,1	29,0	—84	8,3	13,2	—135
ПЭО	2 000	65	60	—67	20,0	24,5	—93	4,7	9,7	—167
ПТМО	26 000	60	40	—86	23,4	28,7	—95	2,0	6,9	—200

* По данным дилатометрических измерений [15—17].

ности. С помощью этих уравнений были оценены параметры распределения β и величины дисперсии $\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$ при разных температурах. Эти данные приведены на рис. 4, 5.

Отдельные полиалкиленоксиды, исключая полидиоксолан, ранее были исследованы различными авторами. Однако их данные трудно сопоставимы вследствие различий в условиях приготовления образцов и измерений, а порой и противоречивы. Так, Рид и Вильямс [5] оспаривают наличие низкотемпературной области релаксации в ПМО, обнаруженной Михайловым [6] и Исида [7].

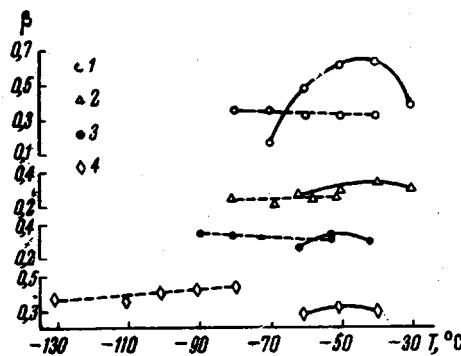


Рис. 4. Температурные зависимости параметра распределения:

1 — ПМО; 2 — ПДО; 3 — ПЭО; 4 — ПТМО.
Сплошные линии — α -процесс; пунктирные — β -процесс

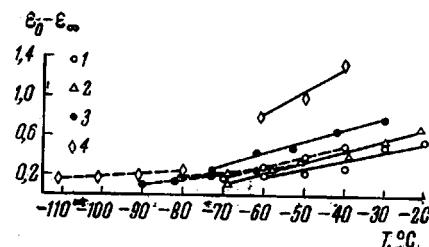


Рис. 5. Температурные зависимости величины дисперсии:

1 — ПМО; 2 — ПДО; 3 — ПЭО, 4 — ПТМО.
Сплошные линии — α -процесс; пунктирные — β -процесс

Наши данные показывают, что во всех полиалкиленоксидах имеются два процесса диэлектрической релаксации. Резкое различие в их характеристиках указывает на то, что им соответствуют две качественно отличные формы теплового движения полимерных цепей. Естественно было сопоставить их с наличием во всех полимерах двух областей с различной структурой — кристаллических и аморфных — и исследовать влияние степени кристалличности. На рис. 6 показано влияние возрастания λ в результате отжига на зависимость $\varepsilon''(T)$ в ПДО*. Увеличение λ приводит к сильному уменьшению значений $\varepsilon_{\max}^{\alpha}$ α -процесса. Это согласуется с данными работ [9, 10], где исследована диэлектрическая релаксация в монокристаллах ПМО и ПЭО и установлено, что α -процесс в них вообще отсутствует, тогда как β -процесс имеет место. Все эти данные позволяют отнести α -процесс к аморфным областям; однако они не являются достаточным основанием для отнесения β -процесса исключительно к кристаллическим областям, так как увеличение λ не приводит к возрастанию β -поглощения (рис. 6). Учитывая эти факты и то, что $T_c^\alpha \approx T_c \gg T_c^\beta$ (см. таблицу), α -процесс следует отнести к сегментальным движениям полимерных цепей в аморфных областях, а β -процесс — к локальным движениям атомных групп в кристаллических и аморфных областях. Принимая во внимание, что во всех исследованных полимерах $\lambda \geq 60\%$, можно считать, что доминирующий вклад в параметры β -процесса

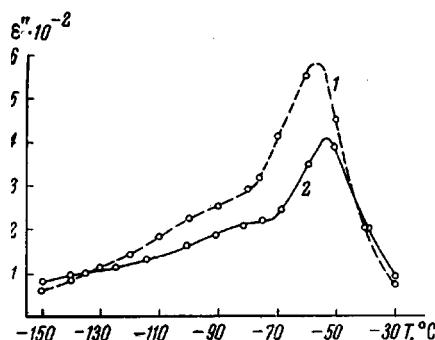


Рис. 6. Зависимость $\varepsilon'' — T$ для свежеприготовленного (1) и отожженного (2) образцов ПДО ($f = 1 \text{ кГц}$)

ним движением полимерных цепей в аморфных областях, а β -процесс — к локальным движениям атомных групп в кристаллических и аморфных областях. Принимая во внимание, что во всех исследованных полимерах $\lambda \geq 60\%$, можно считать, что доминирующий вклад в параметры β -процесса

* Остальные исследованные полизифиры ведут себя сходным образом. Следует указать также на сходство полученных результатов с данными Исида [8] для аморфо-кристаллических ароматических полизифиров.

цесса дают кристаллические области. Переходим теперь к более подробному рассмотрению обоих процессов.

Энергия активации U для α -процесса в несколько раз выше, чем для β . Это, очевидно, обусловлено тем, что в аморфных областях выше T_c движение полярных групп происходит в форме поворотно-изомерных переходов типа *цикло-транс, гош-транс* и т. п., а в кристаллических — в форме колебаний около равновесных положений, определяемых структурой решетки. Значения U в ряду (1) для β -процесса быстро убывают симметрично с уменьшением относительного содержания полярных групп в полимерных цепях. Однако главная причина этого, по-видимому, заключается не в ослаблении диполь-дипольного взаимодействия, которое, как известно [11], дает сравнительно небольшой вклад в энергию молекулярных кристаллов, а в различном строении кристаллических решеток. Об этом свидетельствует тот факт, что температуры плавления также закономерно убывают в ряду (1). Различия в U для α -процесса в ряду (1) гораздо меньше, чем для β -процесса, очевидно, вследствие нивелирования различий во взаимодействии цепей в аморфных областях по сравнению с кристаллическими. Это относится также и к значениям T_c^α и T_c^β (11-й и 8-й столбцы таблицы).

Параметры распределения времен релаксаций β -процесса в различных поликарбонатах довольно близки и слабо зависят от температуры (рис. 4). Это показывает правомерность проводимого выше сравнения значений U и хорошо согласуется с отнесением этого процесса к кристаллическим областям, так как в аморфных полимерах параметр β быстро растет с температурой [2]. Для α -процесса такой рост действительно наблюдается до температур, при которых происходит слияние β - и α -дисперсий и связанные с этим уменьшение параметра β (рис. 4, 5).

Согласно теории [12], энтропия диэлектрика в поле напряженности E определяется выражением

$$S = S_0 + \frac{\partial \epsilon_0}{\partial T} \frac{E^2}{8\pi},$$

где S_0 — энтропия в отсутствие поля. Следовательно, по знаку производной $\partial \epsilon_0 / \partial T$ можно судить о наличии (+) или отсутствии (-) упорядоченности полярных групп в веществе [12]. Из данных рис. 5 и 6, принимая во внимание, что ϵ_∞ слабо зависит от температуры, можно заключить, что эта производная положительна как для β -, так и для α -дисперсии. В случае β -процесса, относимого нами к кристаллическим областям, этот результат вполне естественен. В случае же α -процесса этот результат указывает на наличие определенной упорядоченности кинетических единиц, ответственных за релаксацию в аморфных областях. Возможно, это связано с существованием в них надмолекулярных структур [13].

Величина дисперсии $\epsilon_0 - \epsilon_\infty$ связана со свойствами аморфного диэлектрика соотношением [13]:

$$\epsilon_0 - \epsilon_\infty = \frac{3\epsilon_0}{2\epsilon_0 + \epsilon_\infty} \left(\frac{\epsilon_\infty + 2}{3} \right)^2 4\pi N_0 \frac{\mu_0^2 g}{3kT}, \quad (3)$$

где N_0 — концентрация полярных групп; μ_0 — дипольный момент «свободной» группы; g — фактор корреляции, характеризующий взаимодействие полярных групп.

Так как степень кристалличности λ у исследованных полимеров отличается незначительно, а относительное содержание полярных групп в ряду (1) убывает в отношении 100 : 75 : 50 : 25, то при условии идентичности μ_0 и отсутствии взаимодействия ($g = 1$) из (3) можно было бы ожидать уменьшения $\epsilon_0 - \epsilon_\infty$ для α -процесса в этом ряду. В действительности наблюдается обратное (рис. 5). Очевидно, это связано со значительной кор-

реляцией движения групп CH_2 — CH_2 в ПМО и относительной независимостью движения этих групп у ПТМО. Оценки фактора корреляции согласуются с этим предположением и дают для первого полимера $g \approx 0,1$, а для второго полимера $g \approx 0,7$.

Выводы

1. Показано, что в гомологическом ряду полимеров $(\text{CH}_2\text{O})_n$, $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O})_n$, $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$, $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$ (1) имеется два процесса диэлектрической релаксации полярных групп, один из которых (β) связан, преимущественно, с кристаллическими областями, а второй (α) — с аморфными.

2. Энергия активации и температура размораживания β -процесса убывают в ряду (1) симбатно с понижением температуры плавления; для α -процесса различия в этих параметрах незначительны, что обусловлено различиями в условиях релаксации в разных кристаллических решетках и нивелированием этих различий в аморфных областях.

3. Для всех исследованных полимеров производная $\partial\varepsilon_0 / \partial T$ положительна как для β -, так и для α -процессов, что указывает на наличие упорядоченного расположения полярных групп в аморфных областях.

Филиал Института химической физики
АН СССР
Всесоюзный электротехнический институт
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
13 XI 1967

ЛИТЕРАТУРА

- Г. П. Михайлов, Т. Н. Борисова, Успехи физ. наук, 83, 63, 1964.
- S. Kästner, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 204, 77, 1965.
- А. А. Берлин, Х. М. Гапуров, Г. Е. Голубков, В. А. Талыков, Электронная техника, серия 14, 1968, № 1, 120.
- R. M. Fuoss, J. G. Kirkwood, J. Amer. Chem. Soc., 63, 385, 1941.
- B. E. Read, G. Williams, Polymer, 2, 239, 1961.
- Г. П. Михайлов, М. П. Эйдельштант, Высокомолек. соед., A10, 1552, 1960.
- Y. Ishida et al., Kolloid-Z., 174, 161, 1961.
- Y. Ishida et al., Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 184, 7, 1962.
- Y. Ishida, M. Matsuo, M. Takayanagi, J. Polymer Sci., B3, 321, 1965.
- K. Arisawa, K. Tsuge, Y. Wada, J. Appl. Phys. Japan, 34, 138, 1965.
- А. И. Китайгородский, Органическая кристаллохимия, Изд-во АН СССР, 1955.
- Г. Фрелих, Теория диэлектриков, Изд-во иностр. лит., 1960.
- В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, изд-во «Химия», 1967.
- T. Connor, B. Read, G. Williams, J. Appl. Chem., 14, 74, 1964.
- G. Williams, Polymer, 4, 27, 1963.
- B. Read, Polymer, 3, 529, 1962.
- П. Дрейфус, Н. Дрейфус, Химия и технол. полимеров, 1967, № 11, 21.

DIELECTRIC RELAXATION IN CRYSTALLINE HETEROCHAIN POLYMERS

*V. V. Kochervinskii, V. P. Roschupkin, G. E. Golubkov,
V. A. Taltkov, G. V. Korolev*

Summary

The dielectric properties of $(\text{CH}_2\text{O})_n$, $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O})_n$, $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$, $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$ have been studied from -140°C to 0°C and from 10^2 c/sec to $4,5 \cdot 10^6$ c/sec. In all substances two relaxation regions are observed and their nature are discussed.