

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ  
1969

Том (A) XI

№ 4

УДК 678.742:678.01:53

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИПРОПИЛЕНА  
С РАЗЛИЧНОЙ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРОЙ

*В. А. Каргин, Г. М. Бартенев, З. Я. Берестнева,  
Ю. В. Зеленев, В. Г. Калашникова, Л. А. Осинцева*

Диэлектрические свойства полимеров определяются подвижностью отдельных групп или целых участков макромолекул, причем на этих свойствах отражаются изменения агрегатного и фазового состояний. В последние годы в ряде работ имеются высказывания, что диэлектрический метод может быть чувствительным к изменению надмолекулярной структуры [1—4]. Однако влияние на диэлектрические свойства изменений надмолекулярных структур изучено слабо.

В связи с этим задачей данной работы было выяснить влияние изменения надмолекулярной структуры на диэлектрические свойства полипропилена (ПП) марки «Моплен». Выбор полимера был обусловлен возможностью получения образцов ПП с заданной структурой [5], а также наличием некоторых данных о диэлектрических свойствах полипропилена [6—9].

Пленки ПП получали прессованием при давлении  $10 \text{ кГ/см}^2$  из расплава при  $200^\circ$ ; время выдержки расплава 30 мин. Затем пленки помещали в термостат с  $T_{\text{кр}} = 134^\circ$  и временем выдержки 4 часа (образец 1) и 15 мин. (образец 2), после чего образцы были закалены.

Значения тангенса угла диэлектрических потерь  $\tan \delta_{\text{диэл}}$  определяли с помощью моста переменного тока МЛЕ-1 прямым методом на частоте 500  $\text{Гц}$  в интервале температур от  $-60$  до  $80^\circ$ . Электродами служила алюминиевая фольга толщиной 0,05  $\mu\text{м}$ , припрессованная к образцу, который представлял собой диск толщиной в 1  $\text{мм}$  и диаметром 30  $\text{мм}$ . Структурные исследования проводили на оптическом микроскопе МИН-8, а также методами рентгеновской дифракции под большими и малыми углами; малоугловые измерения — на щелевой установке со сцинтилляционной регистрацией рассеянного излучения [10]. Для определения степени кристалличности были сняты рентгенограммы на установке УРС-50И. Данные об изменении химической структуры ПП были получены на приборах ИКС-14 и SP-700.

На рис. 1, а и б представлены структуры образцов 1 и 2, соответственно полученные в проходящем поляризованном свете при скрещенных николях. Видно, что образец 1 состоит из крупных, хорошо развитых и однородных по размерам сферолитов, образец 2 характеризуется более мелкими, существенно отличающимися друг от друга по размерам сферолитами. Очевидно, большое число различных по размерам сферолитов возникло при закалке образца, когда еще имелся материал для дальнейшей кристаллизации.

Образцы ПП отличались по внутреннему строению сферолитов, что следует из данных по рассеиванию рентгеновских лучей. На рис. 2 представлены кривые зависимости интенсивности рассеивания рентгеновских

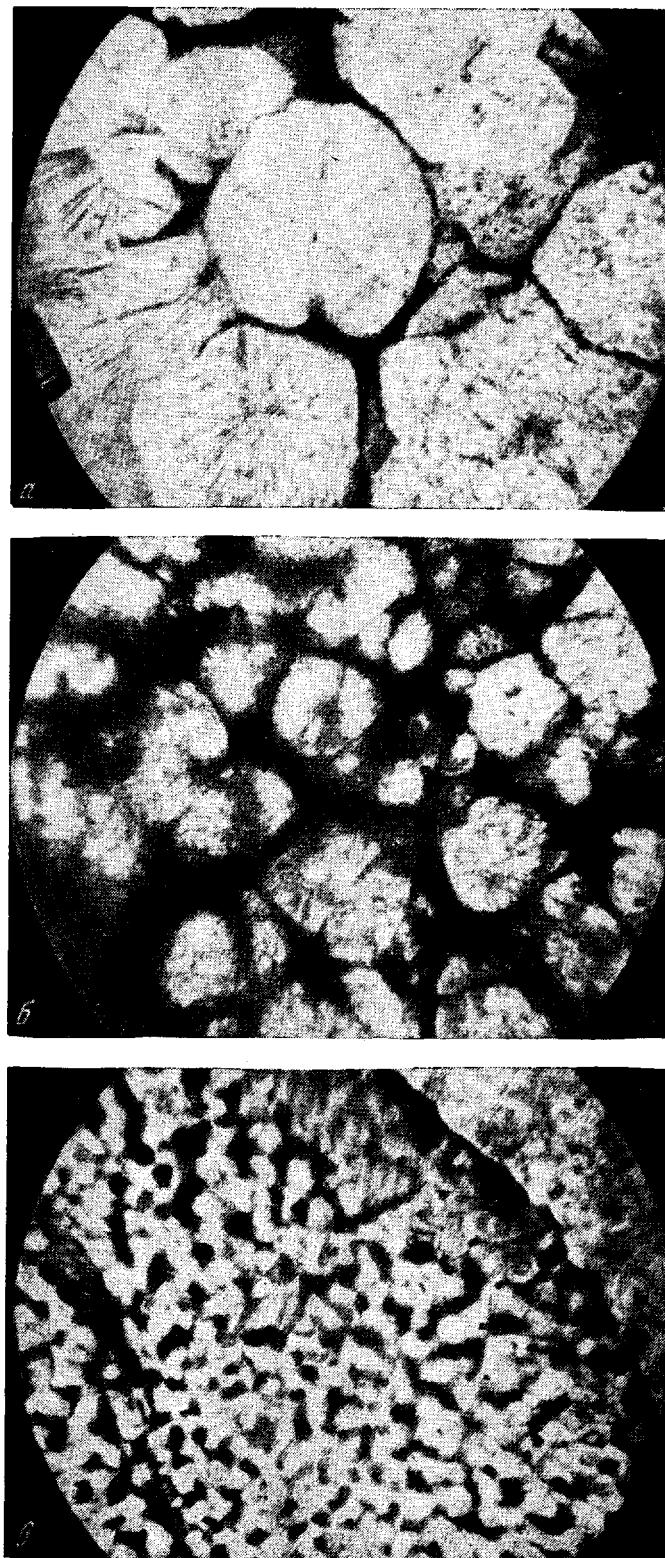


Рис. 1. Микрофотографии образцов полипропилена:  
а — образец 1; б — образец 2; в — образец 1';  $\times 90$

лучей под малыми углами. Для образца 1 отчетливо наблюдается максимум рассеивания при  $\theta = 26'$  ( $d = 102 \text{ \AA}$ ), для образца 2 максимум проявляется слабо в виде плато, что, возможно, связано с уменьшением плотности кристаллитов или с увеличением плотности дефектных областей, или с тем и другим вместе. Кроме того, изменение размеров кристаллитов и дефектных областей обусловило целый спектр величин большого периода для образца 2.

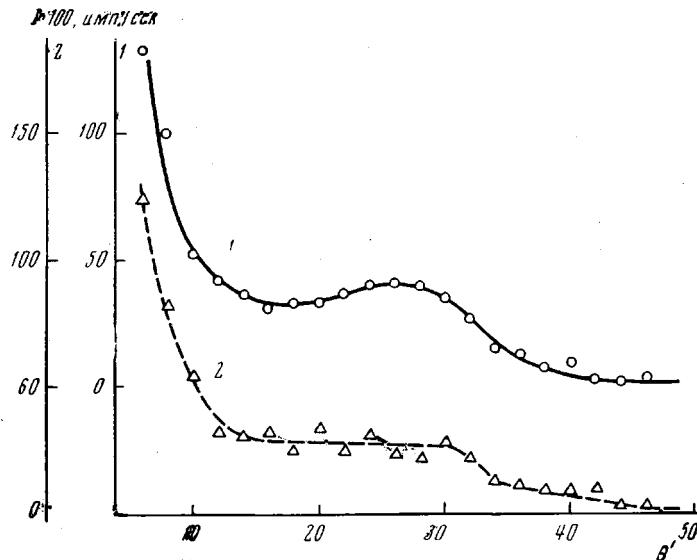


Рис. 2. Кривые интенсивности малоуглового рассеяния рентгеновских лучей образцов 1 (1) и 2 (2)

Глубина кристаллизации образцов была определена рентгенографически и рассчитана по плотности образцов, с использованием данных [11]. Она составляла 55 % для обоих образцов.

На рис. 3, а представлены данные о зависимости тангенса угла диэлектрических потерь  $\operatorname{tg} \delta_{\text{диэл}}$  от температуры при частоте 500 Гц для образцов 1 и 2. Кривые  $\operatorname{tg} \delta_{\text{диэл}} = f(T)$  в исследованном интервале температур проходят через максимум. Для образца 1 максимум проявляется при  $30^\circ$ , а для образца 2 — при  $0^\circ$  [12]. У образцов с различной структурой положения максимума тангенса угла диэлектрических потерь на температурной шкале отличаются на  $30^\circ$ . В области максимума для этих образцов величина тангенса  $\operatorname{tg} \delta_{\text{диэл}}$  достигает значения  $7 \cdot 10^{-3}$ . Вдали от максимума диэлектрические потери составляют  $1 \cdot 10^{-4}$ . Этот фон потерь, по-видимому, связан со слабой полярностью цепей ПП [9]. Относительно высокие потери ПП могут быть либо за счет помарности, возникшей в результате окисления полимера при приготовлении образцов [6], либо за счет значительной ненасыщенности атактического ПП [7]. Проведенные нами исследования химических изменений в ПП показали, что в спектрах имеются линии, отвечающие группам  $-\text{C}=\text{O}$ . Концентрация окисленных групп в образцах 1 и 2 была одинакова — порядка 0,01 %. Для ПП [6] известно, что концентрация этих групп порядка 0,01 % может соответствовать значению  $\operatorname{tg} \delta_{\text{диэл}} = 5 \cdot 10^{-4}$ . Полученные нами значения тангенса угла диэлектрических потерь в области максимума на порядок выше, поэтому на приборе SP-700 для этих образцов при комнатной температуре был снят спектр в ультрафиолетовой и видимой областях. В области 260—270 и 310 мкм наблюдаются полосы поглощения, характерные для сопряженных двойных и тройных связей, которые образуются

в результате миграции двойной связи вдоль цепи ПП при термообработке [13]. Концентрация двойных связей одинакова.

Образцы 1 и 2 одинакового химического строения характеризуются равными значениями диэлектрических потерь, но температуры максимумов различаются на  $30^\circ$ . Это различие температур максимумов можно быть обусловлено различной надмолекулярной структурой образцов (глубина кристаллизации одинакова). Чтобы подтвердить это предположение, нужно было исследовать образцы, имеющие и одинаковую структуру.

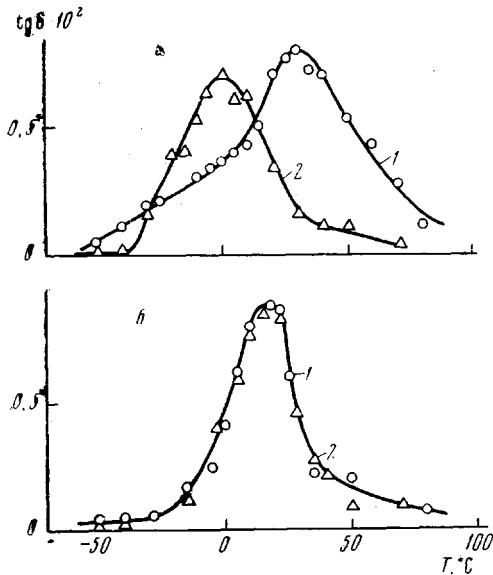


Рис. 3. Температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь при частоте  $f = 500$  гц;  
а — образцы 1 (1) и 2 (2); б — образцы 1' (1') и 2' (2')

ных эффектах, связанных с кристаллизацией. Так как изменение надмолекулярных структур связано с изменением размеров дефектных областей, их плотности и энергетического баланса, то заметное различие в цепочечном движении внутри кристаллитов приписывают наличию дефектов решетки [14]. Поэтому значение температуры стекловидного состояния  $T_c$ , найденное методом диэлектрических потерь, определяется, по-видимому, не только степенью кристалличности образцов  $\lambda$  [15], но и характером надмолекулярных структур.

Понятие температура стекловидного состояния было распространено лишь на аморфные полимеры. Существование в полимерных кристаллах дефектных областей [16] приводит к тому, что в кристаллическом полимере при температурах, значительно ниже точки плавления, должно иметь место, наравне с вращательным движением, и значительное трансляционное движение. Изменение надмолекулярной структуры оказывает влияние на сегментальную подвижность в кристаллическом ПП. Наблюдаемое смещение  $T_c$  хорошо согласуется с недавно высказанным положением [17] о существовании в полимерах распределенных температурных переходов.

### Выходы

Показано, что диэлектрические потери полипропилена обусловлены наличием в цепях групп  $C=O$  и сопряженных двойных и тройных связей. Установлено, что температурные области диэлектрической дисперсии

Для этого образцы 1 и 2 были переплавлены и закалены в одинаковых условиях. В результате были получены образцы 1' и 2' со структурой, данной на рис. 1, в. Степень кристалличности порядка 45 %. На рис. 3, б даны температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь для образцов 1' и 2'. Дисперсионная область для этих образцов проявляется при одной и той же температуре  $-20^\circ$ . Значение потерь в максимуме несколько возросло из-за увеличения числа функциональных оксигрупп. Следовательно, у образцов ПП, имеющих при одинаковой степени кристалличности одинаковую надмолекулярную структуру, температурные положения областей дисперсии совпадают.

Таким образом, изменение надмолекулярных структур приводит к смещению максимума диэлектрических потерь в области стекловидного состояния. В данном случае причину следует искать в пространственном расположении полимера.

Так как изменение надмолекулярных структур связано с изменением размеров дефектных областей, их плотности и энергетического баланса, то заметное различие в цепочечном движении внутри кристаллитов приписывают наличию дефектов решетки [14]. Поэтому значение температуры стекловидного состояния  $T_c$ , найденное методом диэлектрических потерь, определяется, по-видимому, не только степенью кристалличности образцов  $\lambda$  [15], но и характером надмолекулярных структур.

Понятие температура стекловидного состояния было распространено лишь на аморфные полимеры. Существование в полимерных кристаллах дефектных областей [16] приводит к тому, что в кристаллическом полимере при температурах, значительно ниже точки плавления, должно иметь место, наравне с вращательным движением, и значительное трансляционное движение. Изменение надмолекулярной структуры оказывает влияние на сегментальную подвижность в кристаллическом ПП. Наблюдаемое смещение  $T_c$  хорошо согласуется с недавно высказанным положением [17] о существовании в полимерах распределенных температурных переходов.

зависят от надмолекулярной структуры полимера. Для образцов с различной надмолекулярной структурой температуры максимумов диэлектрических потерь отличаются на 30° и совпадают, если надмолекулярная структура одинакова. Значение температуры стеклования кристаллического полимера, найденное методом диэлектрических потерь, определяется не только степенью кристалличности, но и видом надмолекулярной структуры.

Московский государственный  
педагогический институт  
им. В. И. Ленина  
Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
5 IV 1968

## ЛИТЕРАТУРА

1. П. П. Кобеко, Аморфные вещества, Изд-во АН СССР, 1952.
2. Г. П. Михайлов, J. Polymer Sci., 30, 605, 1958.
3. П. В. Козлов, В. Г. Тимофеева, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 148, 886, 1963.
4. Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., 7, 1430, 1965.
5. Г. П. Андрианова, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 144, 5, 1962.
6. Б. И. Сажин, В. С. Скурихина, Ю. А. Ильин, Высокомолек. соед., 5, 1383, 1963.
7. E. W. Anderson, D. W. McColl, J. Polymer Sci., 31, 241, 1958.
8. R. N. Work, R. D. McCammon, R. G. Sabat, J. Chem. Phys., 41, 2950, 1964.
9. A. J. Curtis, J. Chem. Phys., 36, 3500, 1962.
10. Ю. А. Зубов, Д. Я. Цванкин, Г. С. Маркова, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 157, 948, 1964.
11. R. L. Miller, L. E. Nilsen, J. Polymer Sci., 44, 391, 1960.
12. Mc Crum, Makromolek. Chem., 34, 50, 1959.
13. Н. А. Словохотова, М. А. Марупов, В. А. Каргин, Сб. Химические свойства и модификация полимеров, Изд-во «Наука», 1964, стр. 237.
14. У. Слихтер, Сб. Физика полимеров, Изд-во иностр. лит., 1960, стр. 171.
15. Р. Ф. Бойер, Р. С. Спенсер, Сб. Химия больших молекул, Изд-во иностр. лит., 1948, № 2, стр. 9.
16. В. А. Каргин, Г. Я. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, изд-во «Химия», 1967.
17. В. А. Каргин, Г. П. Андрианова, Г. Г. Кардаш, Высокомолек. соед., 9, 267, 1967.

## DIELECTRIC BEHAVIOR OF POLYPROPYLENE WITH DIFFERENT SUPERMOLECULAR STRUCTURE

V. A. Kargin, G. M. Bartenev, Z. Ya. Berestneva,  
Yu. V. Zelenov, V. G. Kalashnikova, L. A. Osintseva

### Summary

Effects of supermolecular structure on dielectric behavior of polypropylene have been considered. By variation crystallization conditions samples with the same degree of crystallinity but with different supermolecular structure have been prepared. Temperature regions of dielectric dispersion differ for the samples of different structure by 30°. The possible reason of this shift is related to spacious effects of polymer crystallization.