

УДК 678.674:621.3.011.5

О ПРИРОДЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ
ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

В. И. Бекичев, Г. М. Бартенев

В настоящее время существует обширный экспериментальный материал, позволяющий различать в линейных аморфных полимерах два типа релаксационных диэлектрических потерь — дипольно-сегментальных, связанных с движением макромолекул в значительных молекулярных объемах, и дипольно-групповых, связанных с движением мономерных звеньев или отдельных боковых групп, происходящим в меньших объемах [1]. Дипольно-сегментальные потери наблюдаются при расстекловании линейных аморфных полимеров, даже таких, казалось бы, слабополярных, как полистирол [2, 3], дипольный момент которого $\mu = 0,2\text{--}0,3$ дебая [3]. Появление кристаллической фазы вносит некоторые особенности в характер зависимости диэлектрических потерь от температуры и частоты. Однако природа этих особенностей в настоящее время изучена мало. Причина этого заключена, по-видимому, в том, что класс кристаллизующихся полимеров не так обширен, как класс аморфных. В большинстве случаев приходится иметь дело с кристаллизующимися полимерами, которые практически существуют только в закристаллизованном состоянии (полиэтилен, политетрафторэтилен и т. д.), на которых невозможно проследить изменение диэлектрических свойств по мере кристаллизации.

Полиэтилентерефталат (ПЭТФ) отличается тем, что его температура стеклования выше комнатной, поэтому его можно получить как в аморфном, так и кристаллическом состояниях. В связи с широким применением ПЭТФ в электроизоляционной технике представляет также большой интерес изучение зависимости диэлектрических свойств полимера от его истории, существенным образом сказывающейся на структурных особенностях изделий из этого полимера [4, 5].

Редди установил, что на температурной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь ($\operatorname{tg} \delta$) ПЭТФ наблюдаются два релаксационных максимума. Низкотемпературный максимум он связывал с наличием в полимере концевых гидроксильных групп, высокотемпературный — с наличием аморфной фазы, полагая, что в отличие от кристаллической фазы, молекулы в которой имеют *транс*-конформацию, в аморфной фазе молекулы ПЭТФ имеют *цис*-конформацию. Поэтому в кристаллической фазе дипольные моменты эфирных групп компенсируются, и потери возможны лишь в аморфной фазе [6].

Необоснованность выводов Редди обсуждалась в работах Михайлова с сотр. [3, 7, 8], которые убедительно доказали, что в сложных полиэфирах, к которым принадлежит ПЭТФ, дипольно-групповые потери обусловлены релаксацией группы СОО, а наивероятнейшее время релаксации этого процесса определяется подвижностью участков цепи, присоединенных непосредственно к этой группе. Вопрос о природе высокотемпературного макси-

мума ПЭТФ остается не ясным, поскольку известно, что полной компенсации дипольных моментов в молекулах, имеющих *транс*-конфигурацию, например в полимерах этиленянтарной и адипиновой кислот, не происходит, хотя дипольные моменты полярных групп этих полимеров направлены в противоположные стороны [9].

В данной работе сделана попытка рассмотреть вопрос о природе высокотемпературного максимума $\text{tg } \delta$ ПЭТФ в зависимости от его физического состояния.

В качестве объектов исследования были выбраны образцы отечественного ПЭТФ с мол. весом 22 000 в виде лент толщиной 150—200 μm , получаемых быстрым охлаждением расплава полимера на металлическом барабане непосредственно после выхода из щели головки экструдера. Высокоориентированные и высококристаллические пленки из лент получали по следующей технологии: нагрев ленты до 90—110° и вытяжка в 3,5 раза в поперечном направлении, выдержка внатянутом состоянии при 165°, охлаждение. Для рентгенограмм лент характерна картина типичной аморфной изотропной структуры, для пленок — картина высокоориентированной и высококристаллической структуры. Подробное рентгенографическое исследование образцов ПЭТФ, полученных в идентичных с рассматриваемыми в настоящей работе условиях, описано в работах Козлова и Берестневой [4, 5, 10]. Методики получения температурных зависимостей $\text{tg } \delta$ и термомеханических кривых описаны нами ранее [11].

Характер термомеханических кривых аморфных образцов ПЭТФ типичен для линейных аморфных полимеров в интервале температур 20—115°. Неориентированные образцы начинают заметно деформироваться при 60° (рис. 1, кривая 1), ориентированные при этой же температуре начинают

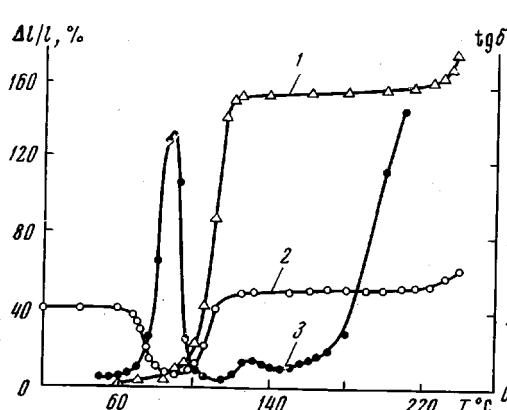


Рис. 1

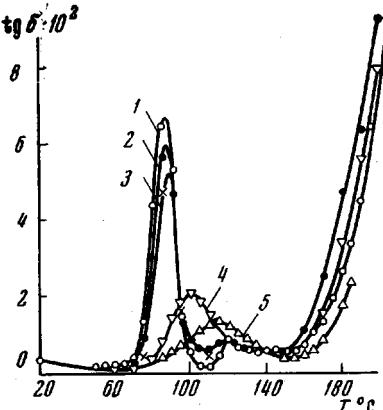


Рис. 2

Рис. 1. Термомеханические кривые аморфного изотропного (1) и ориентированного (2) ПЭТФ и температурная зависимость $\text{tg } \delta$ аморфного ПЭТФ при частоте 400 гц (3)

Рис. 2. Температурные зависимости $\text{tg } \delta$ ПЭТФ при частоте 400 гц для образцов: 1 — исходного аморфного, 2 — выдержаных при 120° в течение 10; 3 — 30; 4 — 60 мин. и 5 — пленки, вытянутой из аморфного образца при 85° и выдержанной 1 мин. при 165°

сокращаться (рис. 1, кривая 2). Это сокращение обусловлено проявлением подвижности цепей, что, как известно, происходит вблизи температуры размягчения (стеклования). Дальнейший ход термомеханической кривой 2 примерно такой же, как и в случае неориентированного образца. При 115° нарастание деформации замедляется и кривые образуют плато, простирающееся до 220°. Образование плато объясняется резким повышением скорости кристаллизации в вязкотекучем состоянии, вследствие чего течение замедляется, а при 120° исчезает вовсе. При 220° деформация вновь увеличивается за счет плавления, что в конечном счете приводит к разрушению образцов при 240°. По мере выдержки аморфных образцов при 120° и выше на рентгенограммах исчезает аморфное гало, а число дебаевских колец увеличивается. Таким образом, исходные образцы (ленты) ПЭТФ до 60°

находятся в стеклообразном состоянии, в интервале температур 60—95° — в высокоэластическом, в интервале 95—120° — в вязкотекучем; при 120° и выше аморфные образцы кристаллизуются, а при 220—240° плавятся. Как и у всех линейных аморфных полимеров, в интервале размягчения $\text{tg } \delta$ при низких частотах (400 Гц) проходит через релаксационный максимум (рис. 1, кривая 3), характеризующий дипольно-сегментальные потери. Получить достаточное число точек для определения энергии активации этих потерь по смещению максимума $\text{tg } \delta$ не удалось, так как даже при двукратном увеличении частоты максимум смещается вплотную к температуре кристаллизации. Обычно вслед за областью максимума дипольно-сегментальных потерь, после достижения некоторого минимума, $\text{tg } \delta$ линейных аморфных полимеров возрастает приблизительно экспоненциально за счет потерь проводимости [2]. У аморфного ПЭТФ такой рост $\text{tg } \delta$ намечается при 110°, однако резкое возрастание скорости кристаллизации при 115—120° переводит полимер из размягченного аморфного в твердое кристаллическое состояние. В результате этого рост потерь проводимости замедляется и значения $\text{tg } \delta$ вновь проходят через небольшой максимум. По данным, приведенным в монографии Сажина [12], приблизительно при этих же температурах в ПЭТФ наблюдается возрастание удельного объемного сопротивления, которое после достижения некоторого максимума спадает при дальнейшем нагревании по экспоненциальному закону. Это свидетельствует о том, что в данном случае прохождение $\text{tg } \delta$ через максимум объясняется не проявлением каких-либо релаксационных процессов, а изменением электропроводности вследствие кристаллизации полимера. Сущность происходящих при этом процессов становится понятной из данных, приведенных на рис. 2, из которого видно, что по мере кристаллизации образца максимум $\text{tg } \delta$ смещается в сторону высоких температур. За 10 и 30 мин. выдержки аморфного ПЭТФ при 120° кристаллизация проходит неполностью, о чем свидетельствует уменьшение потерь проводимости при 120°. После выдержки 60 мин. при 120° кристаллизация проходит достаточно полно. Дальнейшее нагревание при этой температуре не меняет релаксационной картины. Кривые 1—4 после 120° сливаются вследствие докристаллизации в процессе измерений $\text{tg } \delta$, а обычный рост потерь проводимости проявляется на них при температуре 140°. Температура максимума $\text{tg } \delta$ высокоориентированной и высококристаллической пленки (кривая 5) выше, а значение $\text{tg } \delta$ в максимуме меньше, чем для свободно закристалзованных образцов 2—4. Это свидетельствует о том, что предварительная ориентация способствует более глубокому протеканию процессов кристаллизации.

Таким образом, кристаллизация ПЭТФ существенно оказывается как на характере процессов дипольно-сегментальной релаксации, так и на его электропроводности. По мере кристаллизации увеличивается наивероятнейшее время релаксации и расширяется спектр времен релаксации, что приводит к расширению области максимума $\text{tg } \delta$. Значение $\text{tg } \delta$ в максимуме высококристаллического образца (рис. 2, кривая 5) в семь раз меньше значения $\text{tg } \delta$ аморфного образца ПЭТФ (рис. 2, кривая 1). Кристаллизация способствует уменьшению потерь проводимости. Следует отметить, что наблюдается хорошее совпадение температур максимума $\text{tg } \delta$ (115°) для всех исследованных отечественных и зарубежных ПЭТФ-пленок. Полученные зависимости (рис. 2, кривая 5) совпадают с аналогичными зависимостями, приведенными в работах [6, 13]. Характер изменения процессов дипольно-сегментальной релаксации по мере кристаллизации свидетельствует о том, что высокотемпературный максимум кристаллического ПЭТФ обусловлен наличием аморфной фазы. Этот вывод подтверждается оценкой энергии активации рассматриваемых потерь, проведенной для высокоориентированной и высококристаллической пленки, структура которой не меняется при нагревании до 150°. Зависимость $\lg f_m$ от обратной температуры для этой пленки приведена на рис. 3 (здесь f_m — частота, при которой наблюдается

максимум $\text{tg } \delta$, T — температура, $^{\circ}\text{К}$, при которой наблюдается максимум $\text{tg } \delta$). Значение энергии активации 64 ккал/моль, рассчитанное по данным рис. 3, характерно для потерь дипольно-сегментальной релаксации. Как известно, экстраполяция зависимости $\lg f_m = \varphi(1/T)$ до частоты 1 Гц дает температуру, близкую к температуре стеклования [7]. По данным рис. 3, эта температура составляет 84°C , что хорошо согласуется со значениями температуры стеклования, обычно приводящимися для ПЭТФ в литературе

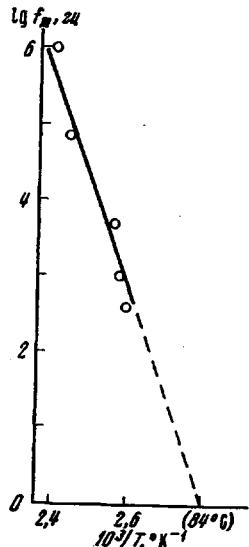


Рис. 3

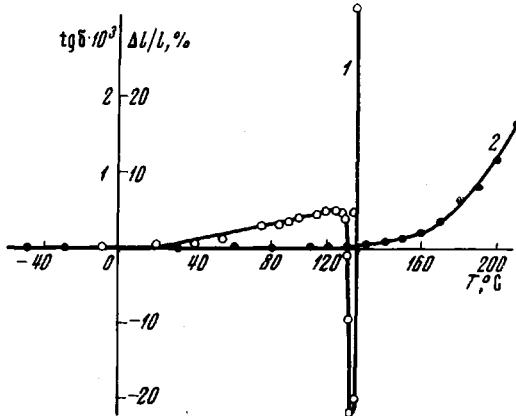


Рис. 4

Рис. 3. Температурная зависимость частоты, соответствующей максимуму диэлектрических потерь для пленки ПЭТФ, вытянутой из аморфного образца

Рис. 4. Термомеханическая кривая (1) и температурная зависимость $\text{tg } \delta$ пленки из ПЭНД при частоте 400 Гц (2)

[14] без указания о структуре образца. Как уже отмечалось, построить аналогичную зависимость для аморфного полимера не удалось. Тем не менее есть основания полагать, что в данном случае мы имеем дело с двумя температурами стеклования ПЭТФ — температурой стеклования аморфного полимера (60°C) и температурой стеклования аморфной фазы, существующей с кристаллической (84°C).

Изменение характера процессов дипольно-сегментальной релаксации при кристаллизации ПЭТФ сходно с их изменением при кристаллизации неопренового каучука [3]. В обоих случаях кристаллизация приводит к увеличению времен релаксации, расширению спектра времен релаксации и уменьшению величины $\text{tg } \delta$ в максимуме. Молекула неопренового каучука не имеет *цис*-, *транс*-изомеров, поскольку каждое мономерное звено содержит один атом хлора. Однако, как показал расчетным путем Михайлов с сотр., при растяжении кристаллизующегося каучука уменьшается дипольный момент и параметр распределения α , что свидетельствует о расширении спектра времен релаксации и, следовательно, об уменьшении величины $\text{tg } \delta$ в максимуме [3]. У некристаллизующегося бутадиенового каучука (как и в случае других некристаллизующихся полимеров) растяжение приводит лишь к сдвигу максимума $\text{tg } \delta$ без изменения величины $\text{tg } \delta$ в максимуме. Поэтому изменение характера релаксационных процессов при кристаллизации неопрена объясняется лишь при предположении, что кристаллические образования по отношению к аморфным областям играют роль спивок, меняющих локальную подвижность полимерных молекул, а вместе с ней и ориентационную подвижность полярных радикалов, химически свя-

занных с макромолекулами. Результаты, представленные в данной работе, показывают, что для аморфного ПЭТФ при нагревании до 120° характерны такие же релаксационные процессы, как и для любого полярного линейного аморфного полимера. Поскольку, как показано в [3, 7, 8], процессы дипольно-групповой релаксации обусловлены движением групп COO, то и процессы дипольно-сегментальной релаксации связаны с движением этих же групп. Изменение характера последних по мере кристаллизации ПЭТФ аналогично их изменению в кристаллизующихся каучуках. Поэтому, очевидно, следует полагать, что причина их изменения одна и та же — «сшивавшее» действие кристаллических областей. Высокая степень сшивки для полимеров с высокой степенью кристалличности, очевидно, может уменьшить дипольные потери настолько, что они будут обнаруживаться либо при применении весьма чувствительной аппаратуры, либо исчезнут вовсе, как и в случае перехода от аморфного к кристаллическому сахару, исследованного в работах Александрова, Кобеко и Кувшинского [2]. Подтверждением этого могут служить данные рис. 4, на котором изображены температурная зависимость $\text{tg } \delta$ (400 гц) и термомеханическая кривая пленки из полиэтилена низкого давления (ПЭНД), имеющего довольно высокую концентрацию полярных радикалов [3]. Очевидно, если бы удалось получить аморфный ПЭНД, то вблизи температуры стеклования ПЭТФ, как и у полистирола, наблюдался бы максимум дипольно-сегментальных потерь. Однако, как видно из рис. 4, чувствительности моста МЛЕ-1 недостаточно для выявления каких-либо релаксационных максимумов в обычном, отличающемся высокой степенью кристалличности ПЭНД. Более того, обычный для линейных полимеров рост потерь проводимости наблюдается у ПЭНД только после плавления, хорошо заметного на термомеханической кривой (рис. 4, кривая 1). Только при применении чувствительной аппаратуры Михайлова с сотр. удалось выявить в ПЭНД потери низко-, средне- и высокочастотной релаксации [3].

Очевидно, уменьшение дипольных потерь по мере кристаллизации является общим свойством полимеров, как и простых веществ, типа глюкозы и сахара [2]. Это свойство может быть использовано на практике для изменения не только механических, но и электроизоляционных характеристик полимерных электроизоляционных пленок. Кристаллизуя пленку в ориентированном состоянии, можно не только снизить диэлектрические потери, но и повысить ее теплостойкость по сравнению с пленкой из аморфного полимера. С этой точки зрения весьма интересны кристаллизующиеся поликарбонаты, температура стеклования которых может достигать 160—180° [15].

В заключение следует отметить, что по характеру процессов диэлектрической релаксации в частично кристаллическом ПЭТФ (рис. 2) можно делать выводы о его физических состояниях, а при соответствующем усовершенствовании методики и оценивать степень кристалличности.

Выводы

1. Исследовано изменение процессов дипольно-сегментальной релаксации аморфного полиэтилентерефталата (ПЭТФ) по мере его кристаллизации.
2. Установлено, что уменьшение содержания аморфной фазы сопровождается смещением максимума $\text{tg } \delta$ к высоким температурам. При этом величина $\text{tg } \delta$ в максимуме уменьшается, а область максимума расширяется, свидетельствуя о расширении спектра времен релаксации.
3. Показано, что дипольные потери в кристаллическом ПЭТФ обусловлены наличием аморфной фазы.
4. Установлено, что температура стеклования аморфной фазы в высококристаллическом и высокоориентированном ПЭТФ выше, чем температура стеклования аморфного изотропного полимера.

5. Сравнение изменения релаксационных процессов в ПЭТФ по мере кристаллизации с их изменением в других кристаллизующихся полимерах, не имеющих *цис*-, *транс*-изомеров, позволяет полагать, что эти изменения обусловлены «спивающим» эффектом микрообластей кристаллической фазы.

Московский государственный
педагогический институт
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
11 II 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. Михайлов, Сб. Релаксационные явления в твердых телах, изд-во «Металлургия», 1968, стр. 76.
2. П. П. Кобеко, Аморфные вещества, Изд-во АН СССР, 1952.
3. Г. П. Михайлов, Успехи химии, **24**, 875, 1955.
4. П. В. Козлов, Г. Л. Берестнева, Высокомолек. соед., **2**, 590, 1960.
5. Г. Л. Берестнева, П. В. Козлов, Высокомолек. соед., **2**, 601, 1960.
6. W. Reddish, Trans. Faraday Soc., **46**, 459, 1950.
7. Г. П. Михайлов, М. П. Эйдельман, Высокомолек. соед., **2**, 287, 1960.
8. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Успехи химии, **30**, 895, 1961.
9. D. R. Peltoge, E. L. Symons, Proc. Roy. Soc., A175, 468, 1940.
10. Г. Л. Берестнева, Д. Я. Цваникип, П. В. Козлов, Высокомолек. соед., **3**, 1786, 1961.
11. В. И. Бекичев, Заводск. лаб., **35**, 748, 1969.
12. Б. И. Сажин, Электропроводность полимеров, изд-во «Химия», 1964.
13. Р. Бойер, Переходы и релаксационные явления в полимерах, изд-во «Мир», 1968.
14. В. В. Коршак, Термостойкие полимеры, изд-во «Наука», 1969.
15. Г. Шнелл, Химия и физика поликарбонатов, изд-во «Химия», 1967.

ABOUT NATURE OF DIELECTRIC LOSSES IN POLYETHYLENETEREPHTALATE

V. I. Bekichev, G. M. Bartenev

Summary

Crystallizing polyethyleneterephthalate (PETP) has been studied. Temperature region of crystallization has been determined on the thermomechanical curves. Temperature dependences of dielectrical losses ($\tan \delta$) have been studied in the samples with different time of keeping at temperature of crystallization. The measurements have been performed at sound frequences. In partially crystalline PETP activation energy of dipole-segmental losses has been calculated. Basing on the results and on the literature data, it has been inferred that dipole-segmental losses are caused with molecular motion in the amorphous regions.
