

УДК 541.64:539.2:537.226

О ВЛИЯНИИ УСЛОВИЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА СТРУКТУРУ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИОЛЕФИНОВ

Багиров М. А., Никольский В. Г., Магеррамов А. М.,
Фазлыев Ф. А., Кочервинский В. В., Миронов Н. А.

Увеличение скорости охлаждения расплава ПЭ и ПП приводит к существенному снижению T_c , степени кристалличности, диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь при низких частотах. Неравновесная структура пленок ПЭ и ПП, полученных закалкой расплава при 77 К, переходит в равновесное состояние при прогревании до комнатной температуры. При этом обнаружено симбатное возрастание тангенса угла диэлектрических потерь с повышением T_c , что обусловлено релаксацией внутренних напряжений и увеличением степени кристалличности.

Известно, что диэлектрические свойства кристаллизующихся полимеров, в частности ПЭ и ПП, существенно зависят от их внутреннего и фазового состояний, а также от молекулярной подвижности. Вследствие этого в зависимости от уровня надмолекулярной структуры (НМС) будут меняться диэлектрические характеристики полимера [1, 2]. Однако влияние режима кристаллизации полиолефинов на их диэлектрические свойства изучено недостаточно. Нет однозначных данных о структуре и диэлектрических свойствах тонких пленок ПЭ и ПП, полученных быстрым охлаждением расплава до температуры жидкого азота, когда удается существенно снизить их степень кристалличности. При высоких скоростях охлаждения расплава можно также получить пленки полиолефинов с более однородной структурой, которые находятся в неравновесном состоянии и при нагревании быстро кристаллизуются [3–5]. При этом важно выяснить, как изменяются диэлектрические характеристики за время перехода полимера в равновесное состояние. Большое теоретическое и прикладное значение имеют получение аморфных образцов полиолефинов и исследование их свойств.

Цель настоящей работы – исследование влияния условий кристаллизации (в частности закалки при 77 К) расплава ПЭ и ПП на их структуру и диэлектрические свойства. Кроме того, исследовано изменение структуры и диэлектрических свойств закаленных образцов в результате их нагревания до 293 К и длительной выдержки в таких условиях.

Объектами исследования служили стабилизированные полимеры: ПЭ низкой плотности Alkathene WJG-11 и отечественный изотактический ПП марки 04П000-XI. Пленки ПЭ и ПП толщиной 25–30 мкм получали прессованием гранул под давлением 10 МПа в течение 15 мин между листами алюминиевой фольги толщиной 30 мкм при 453 и 513 К соответственно. Для получения образцов с различной предысторией и НМС использовали следующие режимы кристаллизации.

1. Быстрое охлаждение (закалка) расплава вместе с алюминиевыми фольгами погружением в сосуд с жидким азотом. Средняя скорость охлаждения при этом составляла 150–250 град/с.

2. Образцы готовили аналогично режиму 1, но закалку осуществляли в смеси льда с водой. При таком способе закалки средняя скорость охлаждения составляет 20–35 град/с.

3. Пленки приготавливали по режиму 1, а затем подвергали отжигу в вакууме в течение 3 ч при температуре на 15° ниже T_{pp} .

4. Медленное охлаждение расплава до 293 К со скоростью ~0,03 град/с.

Структуру образцов исследовали методами малоуглового рассеяния поляризованного света с помощью лазера ЛГ-75 с $\lambda=6328 \text{ \AA}$; оптической микроскопии, ис-

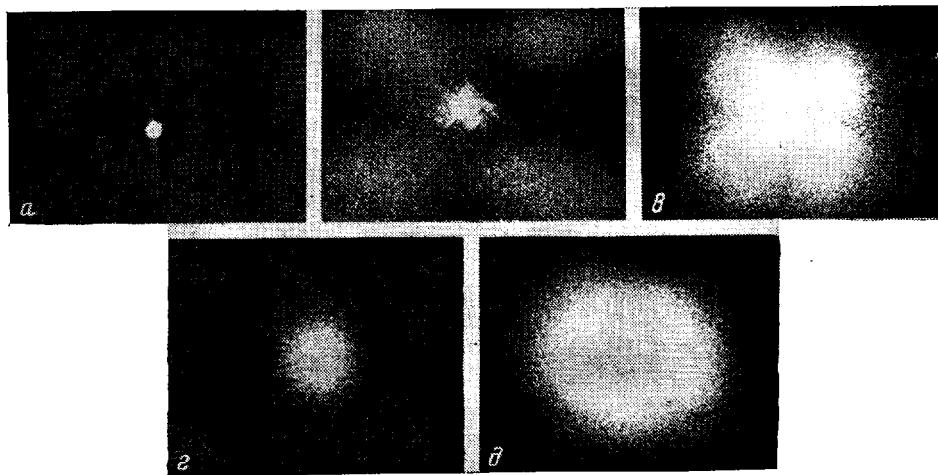


Рис. 1. H_v -дифрактограммы в поляризованном свете образцов ПЭ (а–е) и ПП (а, г, д), закристаллизованных в режимах 1 (а), 2 (а, б), 3 (а, в), 4 (в, д)

пользуя микроскоп МИМ-7; методом РТЛ на приборе ТЛГ-69М и широкоугловой рентгеновской дифракции на установке ДРОН-0,5 ($\text{Cu} K_{\alpha}$ -излучения $\lambda=1,54 \text{ \AA}$) с Ni-фильтром. Плотность образцов определяли флотационным методом. Степень кристалличности K рассчитывали по методике, описанной в работе [6]. Структуру образцов в закаленном состоянии при 77 К исследовали методом РТЛ [7]. После закалки снимали фольгу с поверхности пленок и для анализа вырубали из них диски диаметром 7 мм. Все операции проводили в жидком азоте, чтобы закаленные образцы не разогревались. При снятии кривой высвечивания РТЛ кюветы с образцами при 77 К облучали γ -лучами из источника ^{60}Co до дозы 10^4 Гр, а затем образцы разогревали в термолюминографе со скоростью 20 град/мин. По положению β -максимума на кривой РТЛ определяли T_c .

Тангенс угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$ и проницаемость измеряли на мосте TR-9701 и куметре ВМ-401 при 293 К и частотах ω от 60 до 10^5 Гц. Значения $\operatorname{tg} \delta$ и диэлектрической проницаемости ϵ для закаленных образцов определяли также при 140 К.

Влияние режима кристаллизации на светорассеяние под малыми углами (поляризация H_v) приведено на рис. 1. Видно, что образцы ПЭ, полученные в режимах 2 и 4, характеризуются сферолитной структурой (рис. 1, б, в), в то же время у образцов ПЭ-1, ПЭ-3, ПП-1, ПП-2 (рис. 1, а) и ПП-3 (рис. 1, г) отсутствуют сферолиты.

Для определения размеров сферолитов ПЭ построили зависимости интенсивности H_v -рассеяния от радиального угла рассеяния и по значению угла, при котором наблюдается максимум рассеяния θ_{\max} , используя формулы [8]

$$R_0 = 2,25\lambda |\pi n \sin \theta_{\max}|/2$$

вычисляли размеры сферолитов (n – средний показатель преломления).

Из рис. 1 видно, что отжиг образцов ПЭ-1 не приводит к изменению картины H_v -рассеяния, а у образцов ПП-1 при этом наблюдается некоторое увеличение интенсивности рассеяния, которое можно связать ростом размера кристаллов. Особенностью приведенных на рис. 1 результатов является то, что H_v -картины образцов ПП-4 не специфичны для сферолитных структур. В то же время при наблюдении в оптический микроскоп у данных образцов видны крупные сферолиты с размером 100–150 мкм. Согласно современным представлениям, это можно связать как с дефектностью сферолита [9], так и с эффектами межсферолитной интерференции, которые могут наблюдаться при высоких концентрациях сферолитов [10].

Для выявления особенностей структуры закаленных образцов были сняты дифрактограммы при 120 К (рис. 2). Видно, что для образцов ПП-3 и ПП-4 наблюдается хорошо выраженные дифракционные максимумы (кривые 3 и 4). С увеличением скорости охлаждения расплава, как и следовало ожидать, уменьшается интенсивность максимумов. Характерно,

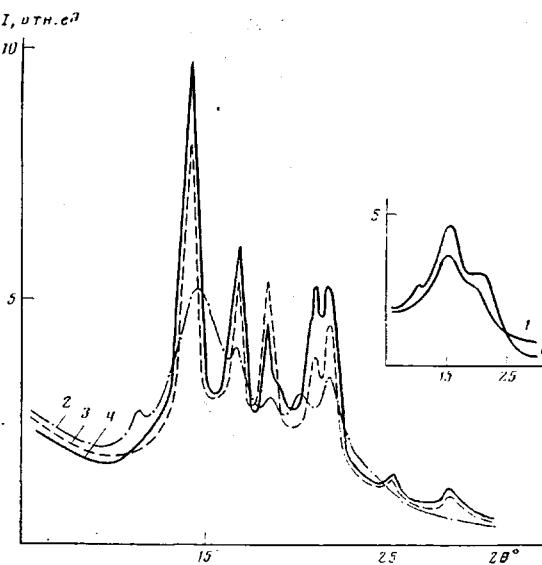


Рис. 2. Дифрактограммы образцов ПП, закристаллизованных в режимах 1 (1, 1'), 2 (2), 3 (3) и 4 (4) при 293 (1–4) и 120 К (1')

что даже закалка ПП в жидким азоте не позволяет получить полностью аморфные образцы, поскольку при закалке не все рефлексы исчезают (кривая 1). Степень кристалличности таких образцов составляет в среднем для ПП 30–35 и для ПЭ 20–30 %. Эти результаты согласуются с данными работ [5, 7, 11], в которых показано, что степень кристалличности ПЭВП уменьшается при закалке в жидким азоте и составляет в среднем 20–40 %.

В таблице приведены результаты измерения структурных характеристик различных образцов полиолефинов. Видно, что с увеличением скорости охлаждения расплава уменьшаются плотность ρ , кристалличность K , диэлектрическая проницаемость ϵ и температура стеклования T_c . Наименьшее значение ϵ имеют образцы типа 1. Следует обратить внимание на низкое значение T_c образцов ПЭ-1 и ПП-1. Уменьшение T_c при резком охлаждении расплава свидетельствует о некоторой аморфизации полимера, что подтверждается и данными рентгеноструктурного анализа (рис. 2). В результате отжига образцов ПП-1 проявляются четкие максимумы

Структурные характеристики образцов ПЭ и ПП, закристаллизованных в различных режимах

Полимер	Режим кристаллизации	K , %	Размер сферолитов, мкм	ρ (293 К), кг/м ³	T_c , К	ϵ
ПЭ	1	20–30 (при 120 К)	Не наблюдаются	914,4	214 (при 77 К)	2,21 (при 140 К)
	2	40	0,5–1	917,0	220	2,30
	3	50–55	Не наблюдаются	921,5	223	2,35
	4	60	6–9	920,0	226	2,35
ПП	1	30–35 * (при 120 К)	Не наблюдаются	899,0	245 (при 77 К)	2,20 (при 140 К)
	2	48	То же	901,6	266	2,23
	3	58–65		907,3	263	2,27
	4	70	100–150	912,8	254	2,34

* Значение K образцов ПП-1 является приближенным, так как на дифрактограмме этих образцов максимумы выражены слабо (рис. 2), что характерно для дефектных кристаллов.

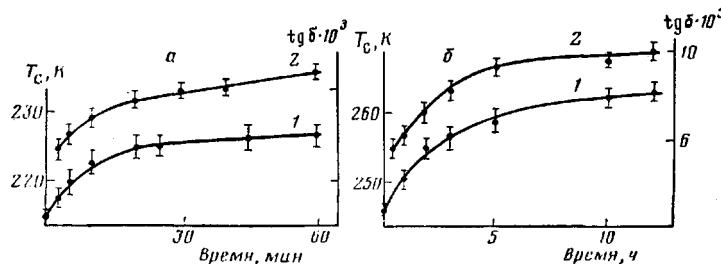


Рис. 3. Зависимости T_c (1) и $\operatorname{tg} \delta$ (2) образцов ПЭ-1 (а) и ПП-1 (б) от продолжительности выдержки при 293 К. Кривые 2 получены при 140 К

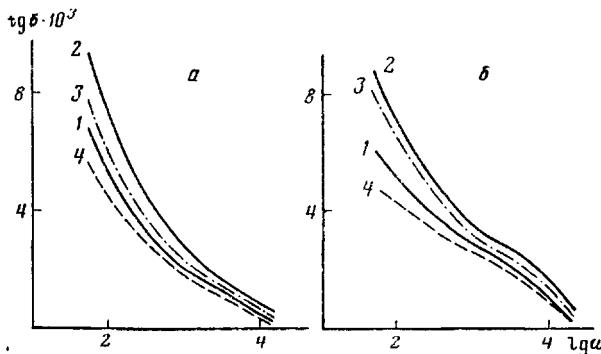


Рис. 4. Частотная зависимость $\operatorname{tg} \delta$ образцов ПЭ (а) и ПП (б), закристаллизованных в режимах 1 (1), 2 (2), 3 (3) и 4 (4)

мумы (рис. 2, кривая 3), что связано с увеличением кристалличности полимера. Последующая выдержка при 293 К образцов типа 1 приводила к более четкому проявлению кристаллических рефлексов и смещению T_c в сторону высоких температур.

Следует отметить, что структура образцов ПЭ и ПП типа 1 и 2 является так называемой «смектической» [12, 13]. Она неравновесна и при прогревании полимера со временем переходит в равновесное состояние. Такой переход может сопровождаться как процессом релаксации внутренних напряжений, так и кристаллизационными процессами, что приводит к изменению T_c и степени кристалличности (рис. 3). Для объяснения результатов, представленных на рис. 3, рассмотрим частотные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ для различных образцов ПЭ и ПП. На рис. 4 приведены зависимости $\operatorname{tg} \delta(\omega)$ (во избежание влияния нагревания на структуру образцов исследовали лишь частотную зависимость $\operatorname{tg} \delta$) при 293 К образцов ПЭ и ПП, закристаллизованных при различных режимах. Вид частотных зависимостей $\operatorname{tg} \delta$ для всех образцов показывает, что потери при измеряемых частотах вызваны свободными носителями. При низких частотах наиболее высокое значение $\operatorname{tg} \delta$ имеют образцы ПЭ-2 и ПП-2 (кривые 2). Отжиг образцов ПЭ-1 и ПП-1 приводит к увеличению $\operatorname{tg} \delta$ (более значительному в случае ПП). Сопоставляя эти результаты с данными, приведенными в таблице, можно прийти к выводу, что рост $\operatorname{tg} \delta$ связан с увеличением K . Вместе с тем медленно охлажденные образцы, хотя у них K велика, имеют минимальное значение $\operatorname{tg} \delta$ (кривая 4), что, вероятно, связано со сферолитной структурой полимера.

Полученные в настоящей работе результаты коррелируют с данными работы [14], где измеряли $\operatorname{tg} \delta$ ПЭ в области от 1,15 К до комнатной температуры при ω от 10 Гц до нескольких кГц, в частности, было установлено, что значение $\operatorname{tg} \delta$ при низких температурах существенно зависит от термомеханической истории образцов. Увеличение степени кристалличности и вытяжки приводило к возрастанию величины $\operatorname{tg} \delta$.

Считается, что с ростом степени кристалличности уменьшается $\operatorname{tg} \delta$ [15]. Возникает своего рода противоречие. Однако, на наш взгляд, пред-

ставленные нами данные согласуются со смещением при отжиге β -максимума T_c на кривой РТЛ закаленных образцов ПЭ-2 и ПП-2 к низким температурам (после отжига в течение 5 ч величина T_c образцов ПЭ-2 и ПП-2 составляла 227 и 260 К соответственно). Этим и объясняются наиболее высокие значения $\tan \delta$ образцов, закаленных в смеси лед – вода (рис. 3, кривые 2). Действительно, носители заряда движутся по аморфной фазе, которая в условиях опыта (293 К) находится в высокоэластическом состоянии. При этом подвижность носителей прямо зависит от интенсивности сегментального движения цепей в аморфной фазе. Смещение β -максимума на кривой РТЛ при отжиге закаленных образцов ПЭ-2 и ПП-2 к низким температурам связано с уменьшением плотности упаковки в межсферолитных участках. В этих условиях релаксационные процессы с участием сегментов протекают более свободно (T_c смещен к низким температурам), а подвижность носителей и $\tan \delta$ должны увеличиваться. Таким образом, в результате отжига образцов типа 2 наблюдаются снижение T_c , увеличение кристалличности и $\tan \delta$, а при отжиге образцов типа 1 – увеличение T_c , кристалличности и $\tan \delta$.

Новые данные, свидетельствующие о взаимосвязи между изменениями $\tan \delta$ и T_c , получены для образцов типа 1 с неравновесной структурой. Симбатно с изменением T_c происходит увеличение $\tan \delta$. На рис. 3 приведены зависимости T_c и $\tan \delta$ при 120 Гц образцов ПЭ-1 от продолжительности выдержки при 293 К. Значения $\tan \delta$ определяли при 140 К. Видно, что со временем выдержки T_c возрастает и принимает стационарное значение за 20–25 мин. Для ПЭВП это время составляет ~ 1 ч [7]. Такие же результаты наблюдаются и для образцов ПП-1, у которых T_c смещается со временем выдержки при 293 К от 245 до 263 К в течение 10–12 ч.

Наблюдаемое возрастание $\tan \delta$ и T_c образцов типа 1 при их прогревании, вероятно, связано как с увеличением кристалличности полимера, так и с релаксацией внутренних напряжений. Кроме того, изменение $\tan \delta$ и T_c может быть вызвано особенностями неравновесной «смектической» структуры закаленных пленок ПЭ и ПП. Действительно, выдержка образца ПП-1 при 293 К приводила к некоторому возрастанию интенсивности максимумов на дифрактограмме. По-видимому, прогревание до 293 К приводит к изменению структуры образцов типа 1 вблизи границы кристаллических образований, в частности к переориентации складок и некоторому уплотнению на поверхностях ламелей, что облегчает подвижность сегментов в межкристаллических областях, вследствие чего увеличивается $\tan \delta$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каргин В. А., Бартенев Г. М., Берестнева З. Я., Зеленев Ю. В., Калашикова В. Г., Осинцева Л. А. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 4, с. 759.
2. Электрические свойства полимеров/Под ред. Сажина Б. И., 2-е изд. Л.: Химия, 1977. 192 с.
3. Hendra P. J., Jobic H. P. Polymer Letters, 1975, v. 13, № 6, p. 385.
4. Lam R., Geit P. H. Polymer Bull., 1978, v. 1, p. 127.
5. Филиппов В. В., Никольский В. Г. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 5, с. 372.
6. Мартынов М. А., Вылегжанина К. А. Рентгенография полимеров. Л.: Химия, 1972. 96 с.
7. Никольский В. Г., Платэ И. В., Фазальев Ф. А., Федорова Е. А., Филиппов В. В., Юдаева Л. В. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 11, с. 2366.
8. Баранов Б. Г., Волков Т. П. В кн.: Новое в методах исследования полимеров/ Под ред. Роговина З. А., Зубова В. П. М.: Мир, 1968. с. 7.
9. Motegi A., Oda J., Kawai O. J. Polymer Sci. A-2, 1970, v. 8, № 4, p. 449.
10. Yoo D. Y., Stein R. S. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1974, v. 12, № 4, p. 735.
11. Breedon J. J., Barenberg S., Geil P. H. Polimer, 1979, v. 20, № 7, p. 903.
12. Kapur S., Rogers C. J. Polymer Sci. A-2, 1972, v. 10, p. 2107.
13. McAllister P. B., Garter T. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1978, v. 16, № 1, p. 49.
14. Neubey O., Mütter F. Kolloid Z. und Z. für Polymere, 1973, B, 251, № 6, S. 383.
15. Ваников А. В., Матвеев В. К., Сичкарь В. П., Тютнев А. П. Радиационные эффекты в полимерах. Электрические свойства. М.: Наука, 1982, с. 231.

**ON THE INFLUENCE OF CONDITIONS OF CRYSTALLIZATION
ON THE STRUCTURE AND DIELECTRICAL PROPERTIES
OF POLYOLEFINES**

**Bagirov M. A., Nikol'skii V. G., Magerramov A. M.,
Fazlyev F. A., Kochervinskii V. V., Mironov N. A.**

S u m m a r y

An increase of the rate of cooling of PE and PP melt is shown to result in essential decrease of T_g , crystallinity, inductive capacity and the loss tangent of a dielectric for low frequencies. The non-equilibrium structure of PE and PP films obtained by quenching of the melt at 77 K transits into the equilibrium state after heating up to room temperature. This transition is accompanied by the increase of the loss tangent of a dielectric as a result of relaxation of internal stresses related with enhancing of T_g and by the increase of crystallinity.