

УДК 541.64:539.199:547.1'128

## ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ СЩИТОГО ПОЛИМЕТИЛТРИФОРПРОПИЛСИЛОКСАНА

© 1997 г. Л. И. Бойко\*, М. Л. Рохлина\*\*, П. П. Чегодаев\*

\* Государственный научный центр Российской Федерации  
Обнинское научно-производственное предприятие "Технология"  
249020 Обнинск Калужской обл.

\*\* Авиационный научно-технический комплекс им. А.Н. Туполева  
111250 Москва

Поступила в редакцию 24.01.96 г.

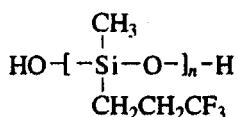
Принята в печать 13.05.96 г.

Изучены электрофизические свойства сшитого полиметилтрифторпропилсилоксана. Получен спектр диэлектрической релаксации в интервале частот  $6 \times 10^2$ – $10^4$  Гц и области температур  $-140$  ...  $+250^\circ\text{C}$ . Наблюдаемые релаксационные переходы соотнесены с характером молекулярного движения и структурными превращениями. При температурах, значительно превышающих температуру стеклования, обнаружен процесс дипольно-сегментальной релаксации. Изучено влияние неорганического наполнителя на электрофизические характеристики и характер молекулярного движения. Показано, что повышение содержания наполнителя приводит к увеличению удельного объемного сопротивления материала, сдвигу области  $\alpha$ -релаксации в сторону высоких температур и уменьшению диэлектрических потерь, и, таким образом, на основе полиметилтрифторпропилсилоксана возможно создание электроизоляционных композиций, термостойких и стойких к воздействию агрессивных сред.

Поиск полимеров, пригодных для использования в агрессивных средах в качестве электроизоляционных материалов, требует проведения электрофизических исследований фторсилоксановых каучуков и наполненных систем на их основе. Фторсилоксановые каучуки обладают термоморозостойкостью, бензомаслостойкостью и способностью вулканизоваться в условиях комнатных температур, а введение наполнителя позволяет получать композиции с необходимым набором эксплуатационных свойств.

Цель настоящей работы – изучение электрофизических свойств и особенностей молекулярной подвижности сшитого фторсилоксанового каучука, влияния на них вводимого в каучук неорганического наполнителя.

Исследовали полиметилтрифторпропилсилоксан (ПМФПС), полученный вулканизацией фторсилоксанового полимера ( $M \sim 5.0 \times 10^4$ )



Вулканизацию проводили при комнатной температуре агентом, содержащим связи Si–OR. Исследовали также наполненные системы на основе ПМФПС с различным количеством двуокиси титана марки ТС со структурой анатаза.

Использовали образцы в виде дисков диаметром 50 и толщиной 1–1.5 мм, полученные формо-

ванием ненаполненного и наполненного полимеров в шаблонах в течение 16 ч при комнатной температуре и удельном давлении 2.45 МПа.

Определяли удельное объемное сопротивление  $\rho_v$ , тангенс угла диэлектрических потерь  $\tan \delta$ , относительную диэлектрическую проницаемость  $\epsilon'$ .

Методики измерений базировались на действующих в этой области стандартах: ГОСТ 6433.2-71, ГОСТ 22372-77. Значения  $\rho_v$  получали для температур 20–260°C при напряжении 100 В через 1 мин после подачи напряжения. Погрешность определения  $\rho_v$  не превышала 10%. Измерения  $\tan \delta$  и  $\epsilon'$  проводили в диапазоне частот  $6 \times 10^2$ – $10^4$  Гц при температурах  $-140$  ...  $+250^\circ\text{C}$ . Одновременно для одного и того же образца измеряли сопротивление, что позволило оценить расчетным путем вклад в значение  $\tan \delta$  потерь за счет электропроводности. Погрешность не превышала 10–15% по  $\tan \delta$  и 5% по  $\epsilon'$ . При определении указанных выше характеристик применяли нажимные электроды из нержавеющей стали.

Изучение температурных зависимостей  $\tan \delta$  ненаполненного ПМФПС в указанном диапазоне температур и частот позволило обнаружить две явно выраженные области диэлектрического поглощения. Об их релаксационном характере свидетельствует сдвиг максимумов  $\tan \delta$  в сторону высоких температур при увеличении частоты.

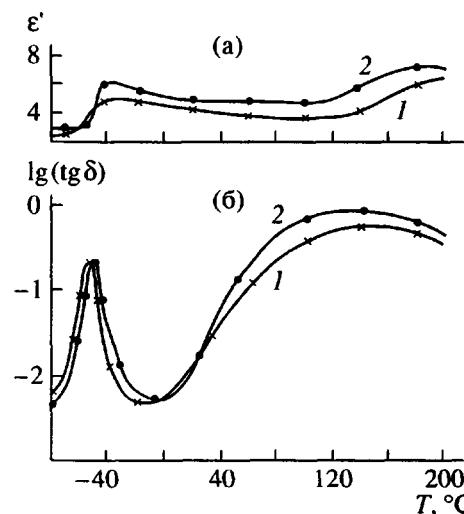


Рис. 1. Температурные зависимости  $\epsilon'$  (а) и  $\text{tg } \delta$  (б) на частоте 1 кГц для исходного образца ПМФПС (1) и образца, прогретого в вакууме при  $170^{\circ}\text{C}$  в течение 6 ч (2).

Из литературных данных известно, что  $T_c$  ПМФПС лежит в интервале от  $-71$  [1] до  $-75^{\circ}\text{C}$  [2], данный полимер не кристаллизуется вообще [1, 3]. В связи с этим можно однозначно утверждать, что в области температур  $-40 \dots -60^{\circ}\text{C}$  (рис. 1) проходит процесс дипольно-сегментальной  $\alpha$ -релаксации, который характеризуется энергией активации, равной  $96$  кДж/моль.

Для определения  $T_c$  мы аппроксимировали зависимость частоты максимума  $\text{tg } \delta$  от температуры  $T$  функцией

$$\lg(f_{\max}) \sim \Phi\left(\frac{1}{T}\right)$$

Экстраполяция этой функции к значению частоты  $f = 1$  Гц привела к  $T_c = -80^{\circ}\text{C}$ , что неплохо согласуется с величинами  $T_c$ , указанными выше.

На рис. 1 представлен диэлектрический спектр при  $T > -80^{\circ}\text{C}$ , поскольку данная область дает наиболее наглядную информацию. Однако при  $T < -130^{\circ}\text{C}$  наблюдался некоторый рост  $\text{tg } \delta$ , что позволяет предположить существование еще одной низкотемпературной области диэлектрического поглощения. Так, в работе [1] для аналогичного ПМФПС в интервале  $-190 \dots -130^{\circ}\text{C}$  обнаружен процесс  $\beta$ -релаксации, который полностью обусловлен движением боковых полярных групп  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ . Энергия активации этого процесса составляет  $13$  кДж/моль. Очевидно, что и в данной работе при  $T < -130^{\circ}\text{C}$  наблюдается процесс  $\beta$ -релаксации.

При температурах  $120 \dots 160^{\circ}\text{C}$ , значительно превышающих  $T_c$  исследуемого ПМФПС, наблюдается релаксационный процесс (рис. 1), энергия активации которого равна  $52$  кДж/моль. Энергия

активации определена из температурно-частотных зависимостей  $\text{tg } \delta$  как температурный коэффициент времени релаксации

$$\Delta W = -2.3R \frac{\partial \lg f_{\max}}{\partial(1/T)}$$

Так как при высоких температурах значительно возрастают потери, обусловленные электропроводностью, на рис. 1 и далее значения  $\text{tg } \delta$  представлены с вычетом этих потерь.

Изучение природы релаксации в области высоких температур особенно интересно в связи с тем, что в литературе нет данных об электрофизическом поведении ПМФПС в данной области. Кроме того, в работах [4–6] для некоторых полимеров при  $T \gg T_c$  отмечено появление процесса дипольной релаксации, механизма которого отличается от дипольно-группового и, возможно, от дипольно-сегментального. И, наконец, исследования менее полярных ненаполненных полидиметилсиликсанового каучука марки СКТ и каучуков на его основе, содержащих различное количество метилвинилсиликсановых и метилфенилсиликсановых звеньев (марки СКТВ-1 и СКТВФ соответственно) и вулканизованных перекисью кумила, не обнаружили в высокотемпературной области релаксационных процессов [7]. Для наполненных аэросилом систем на основе перечисленных выше каучуков максимум  $\text{tg } \delta$  в области  $T \gg T_c$  объяснен в указанной работе десорбцией воды, т.е. разрывом различных сорбционных связей, сопровождающихся появлением подвижности диполей.

Для ненаполненного сшитого ПМФПС максимум в области высоких температур не может быть связан с десорбцией воды, так как прогревание образцов в вакууме при  $170^{\circ}\text{C}$  в течение 6 ч до постоянной массы привело не к уменьшению, а наоборот, к некоторому увеличению значений  $\text{tg } \delta$  и  $\epsilon'$  в этой области (рис. 1). Вероятно, и какие-либо примеси не могли бы дать в области высоких температур максимум  $\text{tg } \delta$ , больший по интенсивности, чем максимум для  $\alpha$ -процесса.

Сопоставление значений энергии активации всех релаксационных процессов и интенсивности в максимумах  $\text{tg } \delta$  позволяет считать, что в диапазоне  $120 \dots 160^{\circ}\text{C}$  релаксируют менее крупные, чем в  $\alpha$ -процессе, кинетические единицы, а широкий максимум  $\text{tg } \delta$  в данной области указывает на большой набор их размеров.

Для описания природы релаксационного процесса (при  $T > -80^{\circ}\text{C}$ ) воспользуемся структурной моделью сшитого эластомера [8]. Согласно этой модели, эластомер представляет собой пространственную сетку, образованную физическими и химическими узлами, между которыми заключена так называемая неупорядоченная часть, состо-

ящая из свободных сегментов и цепей, не входящих в различные упорядоченные микрообласти. Последние состоят из связанных сегментов и могут выполнять функцию физических узлов сетки. Вторая разновидность физических узлов – диполь-дипольные локальные поперечные связи в неупорядоченной части полярных полимеров.

Упорядоченные микрообласти не являются стабильными образованиями. При изменении температуры происходит перераспределение числа сегментов между упорядоченной и неупорядоченной частями полимера. Предполагается [8], что время жизни физических узлов значительно больше, чем время сегментальной подвижности в неупорядоченных областях.

Процесс  $\alpha$ -релаксации, согласно этой модели, можно отнести к тепловому движению свободных сегментов в неупорядоченной части полимера между физическими узлами. Можно также предположить, что при  $T \gg T_c$  происходит распад диполь-дипольных связей в неупорядоченной части сшитого эластомера и “посегментальное” разрушение упорядоченных микрообластей. Первое приводит к тому, что в кооперативное движение вовлекаются менее крупные сегменты, так как в результате разрыва диполь-дипольных межмолекулярных связей увеличиваются кинетическая гибкость макромолекул и кинетическая энергия главной цепи. Второе связано с “размораживанием” движения сегментов в упорядоченных микрообластях.

Таким образом, можно считать, что при  $T \gg T_c$  для ПМФПС наблюдается процесс  $\alpha'$ -релаксации. Широкий максимум  $\text{tg } \delta$  свидетельствует о наличии некоторого набора как собственно кинетических сегментов, так и упорядоченных микрообластей, характеризующихся своим временем релаксации. Несколько меньшее значение энергии активации  $\alpha'$ -процесса в сравнении с  $\alpha$ -процессом указывает на снижение кооперативности сегментального движения.

В отличие от ПМФПС в менее полярных кристаллизующихся каучуках СКТ, СКТВ-1, СКТФВ отсутствует сильное диполь-дипольное взаимодействие внутри упорядоченных микрообластей и между молекулами в неупорядоченной части, обусловленное наличием электроотрицательных атомов фтора. Вероятно, это и является причиной того, что в СКТ, СКТВ-1, СКТФВ высокотемпературная  $\alpha'$ -релаксация не проявляется.

В связи со сказанным выше сдвиг области  $\alpha'$ -процесса в сторону низких температур и сдвиг области  $\alpha$ -процесса в сторону высоких температур после прогревания образца (рис. 1) вызваны уменьшением плотности “физического” сшивания и повышением плотности химического сшивания. Энергия активации  $\alpha$ -процесса после прогревания образца составляет 136 кДж/моль, для  $\alpha'$ -процесса она равна 96 кДж/моль. Рост энергии

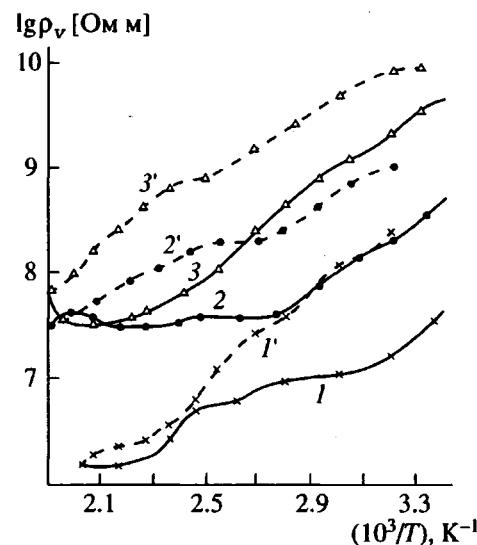


Рис. 2. Температурные зависимости  $\rho_v$  при нагревании ( $1-3$ ) и охлаждении ( $1'-3'$ ) для ненаполненного ПМФПС ( $1, 1'$ ) и композитов на основе ПМФПС, содержащих 25 (2, 2') и 50 мас. ч. двуокиси титана на 100 мас. ч. полимера (3, 3').

активации процессов связан с увеличением кооперативности сегментальных движений в результате дополнительного структурирования.

Практика изучения электрических свойств каучуков холодного отверждения показала, что сшитые каучуки представляют собой сравнительно “сырые” материалы, свойства которых могут существенно изменяться во времени. Наиболее вероятной причиной этого является медленное образование сравнительно устойчивой структуры. Так, за время снятия температурной зависимости  $\rho_v$  (рис. 2) масса образца уменьшается на 5%. Значения  $\rho_v$ , полученные при обратном ходе (понижении) температуры, выше, чем при прямом. Понятно, прогревание способствует удалению из образца полимера низкомолекулярных ионогенных примесей.

Пологий перегиб в области 80–130°C, который отчетливо наблюдается при подъеме температуры, обусловлен скорее всего (как и в других эластичных материалах) наложением поляризационных токов на токи проводимости [9]; после прогревания (при понижении температуры) вклад поляризационных процессов уменьшается.

Введение наполнителей приводит к усложнению структуры каучуков. Согласно представлениям Mullins и Tobin [10], наполненные сшитые каучуки – это системы, состоящие из наполнителя и каучуковой части, которая включает в себя “мягкую” и “твердую” составляющие. “Мягкая” составляющая по структуре идентична ненаполненному сшитому каучуку. Под “твердой” составляющей следует понимать связанный, т.е. адсорбированный на частицах наполнителя, слой каучука.

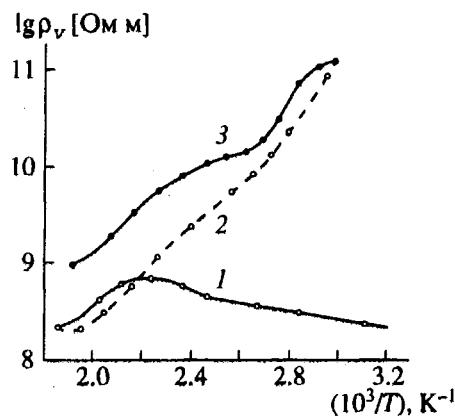


Рис. 3. Температурные зависимости  $\rho_v$  порошка двуокиси титана при первоначальном нагревании (1), последующем охлаждении (2) и вторичном нагревании (3).

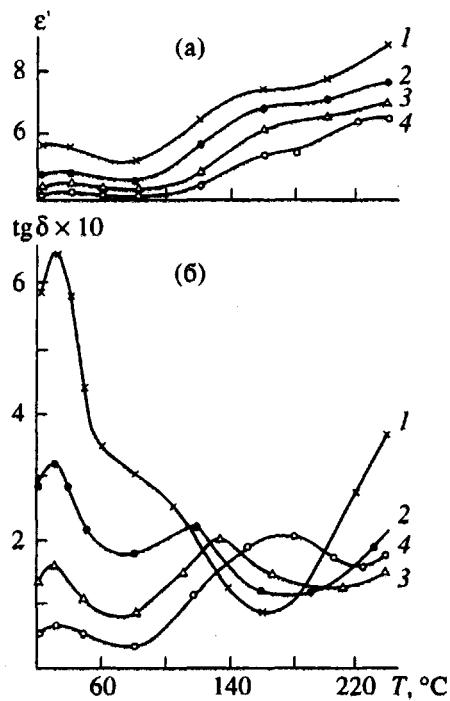


Рис. 4. Температурные зависимости  $\epsilon'$  (а) и  $\operatorname{tg} \delta$  (б) порошка двуокиси титана после его прогревания при 170°C в вакууме в течение 6 ч. Частота 300 (1),  $10^3$  (2),  $3 \times 10^3$  (3) и  $10^4$  Гц (4).

В настоящей работе в качестве наполнителя использована двуокись титана. Как видно из рис. 3, порошок двуокиси титана сильно сорбирует влагу: при первоначальном нагревании до 260°C в области до 200°C влияние процесса десорбции воды из образца превалирует над влиянием температуры; последующее охлаждение позволяет получить  $\rho_v$  на 2–3 порядка выше, а вторичное прогревание приводит к еще более высоким  $\rho_v$ . После эксперимента значение  $\rho_v$  образца порошка двуокиси титана при комнатной температуре увеличилось на ~3.5 порядка.

Температурно-частотные зависимости  $\operatorname{tg} \delta$  порошка  $\text{TiO}_2$  после сушки при 170°C в течение 6 ч в вакууме (рис. 4) имеют два максимума. Нерелаксационный максимум  $\operatorname{tg} \delta$  в области 20–40°C связан с сорбированной водой (сушка уменьшает значение  $\operatorname{tg} \delta$  в этой области). Релаксационный процесс в интервале 120–180°C, имеющий энергию активации 64 кДж/моль, обусловлен, вероятно, поляризацией Максвелла–Вагнера, обусловленный перераспределением заряда на границе сред с различной диэлектрической проницаемостью.

Сравнение электрических характеристик полимерной основы – ПМФПС и вводимого в него порошка  $\text{TiO}_2$  – позволяет предположить, что наполненная система может обладать лучшими электрическими характеристиками, чем сама полимерная основа.

Так, из зависимостей  $\lg \rho_v \sim f(1/T)$  ненаполненного и наполненного ПМФПС (рис. 2), видно, что с повышением содержания наполнителя  $\rho_v$  увеличивается во всем исследуемом интервале температур. Это, вероятно, связано с тем, что наполнитель уже при комнатной температуре имеет значение  $\rho_v$ , на порядок выше, чем полимерная основа. Другой причиной может быть сорбция поверхностью наполнителя ионогенных примесей, участвующих в электропроводности материала. Можно также допустить, что с увеличением содержания  $\text{TiO}_2$  возрастает плотность получаемой композиции каучук–наполнитель, уменьшается коэффициент диффузии и подвижность носителей заряда. Повышение  $\rho_v$  при обратном ходе температуры для всех случаев наполнения связано как с выгоранием ионогенных примесей, так и с десорбцией воды.

На температурное положение релаксационных областей концентрация наполнителя влияет следующим образом. Область  $\alpha$ -релаксации с ростом содержания наполнителя слабо сдвигается в сторону высоких температур. Так, на частоте 10<sup>3</sup> Гц положение максимума  $\operatorname{tg} \delta$  для композиций с 0, 25 и 50 мас. частей  $\text{TiO}_2$  на 100 мас. ч. полимерной основы соответствует температурам –55, –50 и –48°C соответственно. При этом несколько уменьшается интенсивность максимума  $\operatorname{tg} \delta$ . Это обусловлено сокращением доли несвязанной неупорядоченной части фторсилоксанового полимера во всем объеме наполненной композиции.

Зависимость положения области  $\alpha'$ -процесса от концентрации наполнителя описать сложно. В области 100–180°C одновременно осуществляются несколько релаксационных процессов (рис. 5). Первый –  $\alpha'$ -процесс в “мягкой” составляющей наполненной системы (рис. 1), интенсивность которого с ростом концентрации наполнителя должна уменьшаться; при этом  $\alpha'$ -процесс должен сдвигаться в сторону высоких температур. Второй –

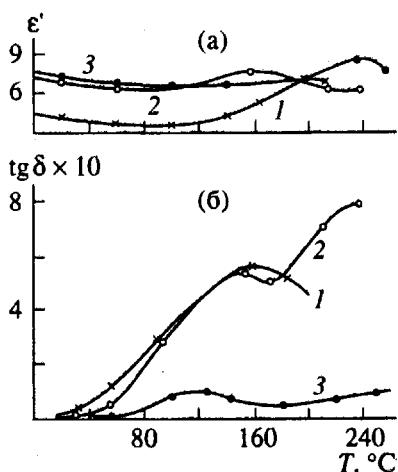


Рис. 5. Температурные зависимости  $\epsilon'$  (а) и  $\operatorname{tg} \delta$  (б) на частоте 1 кГц для ненаполненного ПМФПС (1) и композитов на основе ПМФПС, содержащих 25 (2) и 50 мас. ч. двуокиси титана на 100 мас. ч. полимера (3).

процесс  $\alpha''$ -релаксации, связанный с сегментальной подвижностью в адсорбированном на поверхности наполнителя слое каучука; очевидно, с повышением концентрации наполнителя  $\alpha''$ -процесс должен сдвигаться в сторону высоких температур, интенсивность его должна расти. Третий – процесс, обусловленный поляризацией Максвелла–Вагнера и присущий гетерогенным системам. Четвертый – процесс, связанный с десорбцией воды, сорбированной наполнителем; интенсивность этого и предыдущего процессов будет возрастать с повышением концентрации наполнителя.

На рис. 5 видно, что влияние первого и второго (сдвиг максимума  $\alpha''$ -процесса в сторону высоких температур) процессов превалирует, и при содержании наполнителя 50 мас. ч. на 100 мас. ч. ПМФПС  $\operatorname{tg} \delta$  значительно уменьшается по сравнению с та-

ковым для ненаполненного ПМФПС во всем исследуемом интервале температур.

Таким образом, ПМФПС, который может быть использован в качестве полимерной основы при разработке ремонтопригодных, тепло- и топливо-стойких электроизоляционных герметиков, отличается по молекулярной подвижности от других силоксанов. Обнаруженные особенности спектра диэлектрической релаксации ПМФПС, по-видимому, обусловлены наличием в боковой группе звена ПМФПС сильно электроотрицательного атома фтора.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Baird M.E., Sengupta C.R. // Polymer. 1974. V. 15. № 9. P. 608.
2. Соболевский М.В., Музовская О.А., Попелева Г.С. Свойства и области применения кремнийорганических продуктов / Под ред. Соболевского М.В. М.: Химия, 1975. С. 296.
3. Fischer D.J. // J. Appl. Polym. Sci. 1961. V. 5. № 16. P. 436.
4. Михайлов Г.П., Борисова Т.И., Нигмонходжаев А.С. // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 6. С. 969.
5. Миркамилов Д.М., Платонов М.П. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 5. С. 1017.
6. Колесов С.Н. Структурная электрофизика полимерных диэлектриков. Ташкент: Узбекистан, 1975. С. 208.
7. Левин В.Ю., Жданов А.А., Слонимский Г.Л., Мартirosов В.А., Квачев Ю.П., Голубков Г.Е., Гриценко О.Т. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 10. С. 2155.
8. Бартенев Г.М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979. С. 288.
9. Электрические свойства полимеров / Под ред. Сажина Б.И. Л.: Химия, 1977. С. 192.
10. Mullins L., Tobin N. // J. Appl. Polym. Sci. 1965. V. 9. № 9. P. 2993.

## Electrophysical Properties and Molecular Mobility of Cross-Linked Poly(methyltrifluoropropylsiloxane)

L. I. Boiko\*, M. L. Rokhlina\*\*, and P. P. Chegodaev\*

\* State Research Center of the Russian Federation "Tekhnologiya" Research and Production Association, Obninsk, Kaluzhskaya oblast, 249020 Russia

\*\* Tupolev Aviation Research and Production Association, Moscow, 111250 Russia

**Abstract**—Electrophysical properties of the cross-linked poly(methyltrifluoropropylsiloxane) were studied. The dielectric relaxation spectra were measured in the frequency range  $6 \times 10^2$ – $10^4$  Hz at temperatures from  $-140$  to  $+250^\circ\text{C}$ . The relaxation transitions observed are discussed in relationship with the pattern of molecular motion and structural changes in the system. The segmental dipole relaxation is discovered at the temperatures significantly above the glass transition temperature. The influence of an inorganic filler on the electrophysical characteristics of the system and on the pattern of molecular motion was investigated. It was shown that an increase of the filler content in the material increases the volume resistivity of the material, shifts the  $\alpha$ -relaxation region to higher temperatures, and decreases the dielectric losses. Hence, it is possible to develop new insulating compositions on the basis of poly(methyltrifluoropropylsiloxane), which will be heat resistant and stable with respect to aggressive environments.