

УДК 541.64:537.226

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬАДИПИНАТА ОТ КОНФОРМАЦИИ ЕГО МАКРОМОЛЕКУЛ В СМЕСЯХ С ГРАФИТОМ В ОБЛАСТИ ВЫСОКИХ ЧАСТОТ

© 1998 г. Л. В. Дубровина, В. М. Огенко, С. Н. Махно, А. А. Чуйко

Институт химии поверхности Национальной академии наук Украины
252022 Киев, пр. Науки, 31

Поступила в редакцию 01.09.97 г.
Принята в печать 11.02.98 г.

Проведено изучение диэлектрических свойств смеси полиэтиленгликольадипината с графитом в СВЧ-диапазоне. Получены концентрационные и частотные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости от температуры формирования образцов. Показано, что в докритической области концентраций наполнителя диэлектрические свойства зависят от конформации макромолекул: увеличение содержания *транс*-конформеров гликольного участка мономерного звена повышает как действительную, так и мнимую части комплексной диэлектрической проницаемости смеси полимера с графитом.

Исследованию электрических свойств полимерных композиционных материалов посвящено огромное количество публикаций, в которых рассмотрено влияние различных факторов – типа наполнителя, формы его частиц и концентрации, физического состояния полимера и его природы и т.д. [1–3]. В то же время об электрофизических свойствах полимеров в микроволновой области данных значительно меньше, хотя радиоволны СВЧ-диапазона используют все шире.

Известно, что некоторые из свойств полимеров обусловлены конформацией их макромолекул, например, пьезоэлектрические свойства поливинилиденфторида, свойства ЖК-полимеров и др. [4–6].

Цель настоящей работы – исследование диэлектрических параметров композиции в СВЧ-диапазоне при изменении конформации макромолекул полимера, содержащего в качестве наполнителя графит.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Так как полиэтиленгликольадипинат (ПЭГА) не только наиболее близок по параметрам кристаллической решетки к полиэтилену, но и предоставляет широкие возможности для регулирования конформационного состава его макромолекул [7, 8], он и послужил в качестве объекта исследования. Наполнителем являлся графит марки С-1, высушенный при 105°C. Образцы плавили при 90°C и охлаждали в течение 5 ч при 5 и 40°C; смесь полимера с графитом перед плавле-

нием растирали в агатовой ступке до получения однородного порошка.

Действительную ϵ' и мнимую ϵ'' части диэлектрической проницаемости образцов в СВЧ-диапазоне с погрешностью не более 5% для всех использованных частот определяли на установке, методика измерений и блок-схема которой представлены в работе [9]. Образцы массой 2 г помещали в волновод, измерения проводили при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно [8], что ПЭГА диморфен и его полиморфизм носит конформационный характер: при температуре ниже 20°C наблюдается кристаллизация полимера в β -модификации, при температуре выше 40°C – в α -форме; в интервале температур 20–40°C обе модификации существуют. В гликольном участке мономерного звена макромолекулы β -модификация имеет свернутую *гош*-, а α -модификация – плоскую *транс*-конформацию. Кислотный фрагмент мономерного звена имеет вид плоского *транс*-зигзага в обеих модификациях. Кристаллизация ПЭГА происходит в виде сферолитов различной формы, связанных с диморфизмом. Низкотемпературной β -модификации соответствуют радиальные сферолиты (оптически отрицательные), высокотемпературной α -модификации – сферолиты игольчатой формы (оптически положительные). Сферолиты кольцевого типа образуются в той температурной области, где присутствуют одновременно обе

модификации. При переходе от одного типа сферолитов к другому конфигурация группы $(\text{CH}_2)_4$ остается без изменений, тогда как в группе $(\text{CH}_2)_2$ имеет место внутренний поворот. В кольцевых сферолитах находится смесь поворотных изомеров.

ПЭГА является полярным полимером, и графит не обладает к нему сродством. В работах [10, 11] было показано, что введение наполнителя не вызывает изменения существующих в системе межмолекулярных связей и конформационного состава макромолекул ПЭГА во всем исследованном диапазоне концентраций. Изменение конформационного состава макромолекул полимера в его смесях с графитом определяется только температурным режимом формирования образцов: максимальное содержание *транс*-конформера достигается в процессе кристаллизации при 42°C , т.е. в области существования α -модификации, при этом *гис*-конформер присутствует только в аморфной фазе. При температуре ниже 17°C доля *транс*-конформера минимальна: его наличие обусловлено тем, что он успевает образоваться в процессе охлаждения в температурном диапазоне существования α -модификации. Образцы, закристаллизованные в области существования обеих модификаций, занимают промежуточное положение.

На рис. 1 представлены зависимости ϵ' и ϵ'' на частоте 9 ГГц от концентрации графита, из которых видно, что увеличение содержания графита приводит к росту действительных и мнимых частей комплексной диэлектрической проницаемости. Образцы, закристаллизованные при 40°C (кривые 3, 6), т.е. в области существования α -модификации, характеризуются более высокими значениями ϵ' и ϵ'' , чем образцы, полученные при 5°C (кривые 1, 4) (область существования β -формы).

Размеры элементарной ячейки полиэфира определяются в основном характером упаковки групп CH_2 кислотных остатков, а не величиной потенциальной энергии вращения в гликольном фрагменте [7], поэтому нарушение конформации цепи в гликольном фрагменте цепи вызывает небольшие изменения параметров элементарной ячейки. Тейтельбаумом [8] было установлено, что при нагревании сферолитов, сформированных при низких температурах, в них наблюдаются полиморфные превращения, фиксируемые рентгеновскими и спектральными исследованиями, но не происходит видимых изменений формы сферолитов вплоть до их плавления. В связи с этим можно предположить, что если электрофизические свойства ПЭГА обусловлены именно изменением конформации его макромолекул, то при повышении температуры они должны изменяться. Действительно, как видно из рис. 1 (кри-

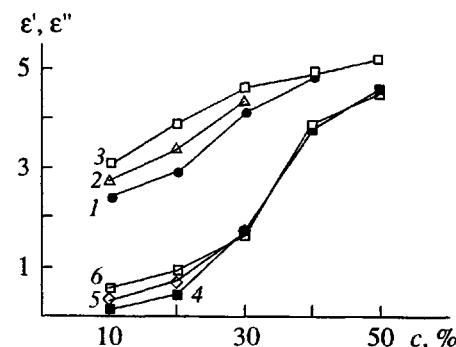


Рис. 1. Зависимости ϵ' (1–3) и ϵ'' (4–6) на частоте 9 ГГц для смеси ПЭГА с графитом от концентрации графита для образцов, сформированных при 5 (1, 4), 40°C (3, 6) и выдержанных при 40°C (2, 5) после их формирования при 5°C.

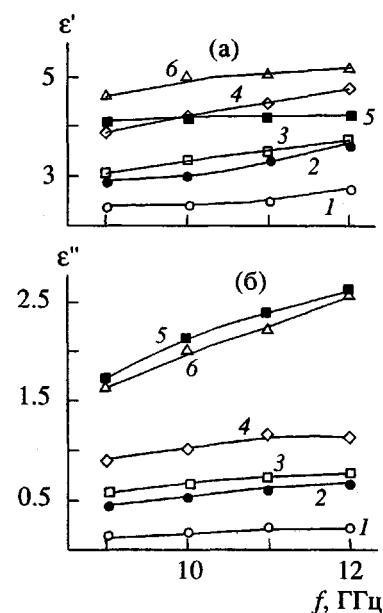


Рис. 2. Частотная зависимость ϵ' (а) и ϵ'' (б) для образцов ПЭГА, содержащих 10 (1, 3), 20 (2, 4) и 30% графита (5, 6). Образцы сформированы при 5 (1, 2, 5) и 40°C (3, 4, 6).

вые 2, 5), значения ϵ' и ϵ'' у образцов, закристаллизованных при 5°C и выдержанных при 40°C в течение 5 ч возрастают, приближаясь к таковым, полученным при более высокой температуре формирования композиции. По-видимому, увеличивая время выдержки образцов при соответствующей температуре, можно добиться полного совпадения результатов.

На рис. 2 представлены частотные зависимости ϵ' и ϵ'' для образцов ПЭГА, содержащих графит. Как видно, влияние конформации наблюдается во всем исследованном диапазоне частот: чем больше в полимере *транс*-конформера, тем выше значения как действительной, так и мнимой

частей комплексной диэлектрической проницаемости. Повышение концентрации графита уменьшает разницу в значениях ϵ' и ϵ'' для низко- и высокотемпературных образцов, и чем ближе содержание графита к критическому, тем меньше различия. Вид частотной зависимости диэлектрических свойств композиций является типичным для полимеров, содержащих графит в качестве наполнителя при концентрации ниже критической, и обусловлен высокими значениями ϵ' и электропроводностью самого наполнителя.

Учитывая, что полиморфные переходы в чистом ПЭГА происходят без изменения внешнего вида сферолитов [8], а графит С-1 не обладает способностью к структурированию и распределяется по объему композиций равномерно [12], изменение ϵ' и ϵ'' образцов можно объяснить только конформационными переходами в макромолекулах ПЭГА, *транс*- и *гоши*-конформеры которых имеют в электрическом поле различную поляризуемость. При увеличении концентрации графита относительная доля кристаллических областей в ПЭГА уменьшается незначительно [13], а так как в докритической области содержания наполнителя свойства композита определяются полимерными прослойками между частицами наполнителя, максимальное влияние конформации макромолекул полимера происходит при небольших концентрациях графита. По мере приближения концентрации графита к критической различия нивелируются, и при дальнейшем росте концентрации наполнителя способ получения композиции уже не будет играть роли; это уже наблюдали для других полимерных композиционных материалов [14].

Таким образом, в результате проведенных исследований смеси ПЭГА с графитом было установлено, что ее диэлектрическая проницаемость определяется не только электропроводящими

свойствами графита, но и конформацией макромолекул полимера, хотя по мере приближения концентрации графита к критической этот эффект ослабевает.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Электрические свойства полимеров / Под ред. Сажина Б.И. Л.: Химия, 1986.
2. Гуль В.Е., Шенфиль Л.З. Электропроводящие полимерные композиции. М.: Химия, 1984.
3. Чмутин И.А., Летягин С.В., Шевченко В.Г., Пономаренко А.Т. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 4. С. 699.
4. Луцикян Г.А. Полимерные электреты. М.: Химия, 1976.
5. Osaki S. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. 1990. V. 28. № 4. P. 147.
6. Америк Ю.Б., Кренцель Б.А. Химия жидких кристаллов и мезоморфных полимерных систем. М.: Наука, 1981.
7. Вундерлих Б. Физика макромолекул. Кристаллическая структура, морфология, дефекты. М.: Мир, 1976.
8. Тейтельбаум Б.Я., Палихов Н.А., Маклаков Л.И., Аношина Н.П., Муртазина И.О., Коваленко В.И. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 8. С. 1672.
9. Ганюк Л.Н., Игнатков В.Д., Махно С.Н., Сорока П.Н. // Укр. физ. журн. 1995. Т. 40. № 6. С. 499.
10. Чуйко А.А., Огенько В.М., Ганюк Л.Н., Дубровина Л.В. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 12. С. 903.
11. Чуйко А.А., Огенько В.М., Ганюк Л.Н., Дубровина Л.В. // Докл. АН УССР. Б. 1990. № 6. С. 65.
12. Василенок Ю.И. Предупреждение статической электризации полимеров. Л.: Химия, 1984.
13. Привалко В.П., Липатов Ю.С., Керча Ю.Ю. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 6. С. 1340.
14. Чмутин И.А., Рывкина Н.Г., Пономаренко А.Т., Шевченко В.Г. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 2. С. 291.

Effect of Poly(ethylene glycol adipate) Macromolecular Conformations on the Dielectric Properties of Its Compositions with Graphite in the Microwave Range

L. V. Dubrovina, V. M. Ogenko, S. N. Makhno, and A. A. Chuiko

Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of the Ukraine,
pr. Nauki 31, Kiev, 252022 Ukraine

Abstract—Dielectric properties of poly(ethylene glycol adipate)–graphite compositions were studied in the microwave frequency range. The concentration and temperature dependences of the complex permittivity are obtained for various temperatures of the sample preparation. The dielectric properties in the subcritical concentration range depend on the macromolecular conformations: an increase in the content of *trans* conformers in the glycol segment of the monomer unit increases both real and imaginary parts of the permittivity of the polymer–graphite composition.