

УДК 541.64:539.199.537.226

ВЛИЯНИЕ КОНФОРМАЦИИ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬАДИПИНАТА НА ЕГО ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В МИКРОВОЛНОВОЙ ОБЛАСТИ

© 2000 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 11.03.99 г.
Принята в печать 05.10.99 г.

Изучены диэлектрические свойства полиэтиленгликольадипината и его смесей с диоксидом кремния в микроволновой области. Показано, что как действительная ϵ' , так и мнимая ϵ'' части комплексной диэлектрической проницаемости зависят от конформации макромолекул полимера: увеличение содержания гош-конформеров гликольного участка мономерного звена макромолекулы полиэтиленгликольадипината уменьшает их значения.

По мере развития радиотехники все шире используют радиоволны СВЧ-диапазона, например, на радиолокационных станциях, в системах спутниковой связи и т.д. Поэтому необходимым становится изучение электрических свойств полимерных материалов в микроволновой области, так как действительная ϵ' и мнимая ϵ'' части комплексной диэлектрической проницаемости характеризуют скорость распространения электрических сигналов и потери электромагнитной энергии. Практически во всех диэлектриках имеются дефекты структуры, примеси и поры. Использование наполнителей приводит к еще большей неоднородности [1–3]. Число публикаций, посвященных изучению структуры и установлению ее связи с электрическими свойствами полимерных композитов, постоянно растет. Однако работ, в которых исследовали бы зависимость таких свойств от неоднородностей структуры полимера, обусловленных конформацией макромолекул, очень мало; в основном изучают фторсодержащие полимеры, обладающие пьезоэлектрическими свойствами [4].

Цель настоящей работы – изучение диэлектрических свойств полиэтиленгликольадипината в микроволновой области при различной конформации его макромолекул.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили полиэтиленгликольадипинат (ПЭГА) и диоксид кремния – аэросил марки А-300 ($S_{уд} = 300 \text{ м}^2/\text{г}$), прокаленный при 600°C. Образцы плавили при 90°C и охлаждали в течение 5 ч при фиксированной температуре от 5 до 42°C. Смесь полимера с аэросилом перед плавлением растирали в агатовой ступке до получения однородного порошка.

Действительную и мнимую части комплексной 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 [5]. ИК-спектроскопические исследования пленок композиций, подготовленных на пластинках NaCl, осуществляли на спектрофотометре "Specord IR-75". Регистрацию спектров и измерение комплексной диэлектрической проницаемости проводили при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ПЭГА являлся объектом исследования во многих работах [6–9]. Было показано, что он диморfen 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 20–40°C обе модификации существуют. В гликольном участке мономерного звена макромолекулы β -модификации имеют свернутую *гоги*-, а α -формы – 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, высокотемпературной α -модификации – сферолиты игольчатой формы. Сферолиты кольцевого типа образуются в температурной области существования обеих модификаций, и в них присутствует смесь поворотных изомеров. При переходе от одного типа сферолитов к другому конфигурация группы $(\text{CH}_2)_4$ остается без изменений, а в группе $(\text{CH}_2)_2$ происходит внутренний поворот.

В ИК-спектрах различие α - и β -модификаций особенно четко проявляется в области 800–1000 cm^{-1} : α -форма характеризуется полосами поглощения при 793, 907, 914 и 985 cm^{-1} , а β -форма – при 835, 860, 942, 961 cm^{-1} . Детальное отнесение каждой полосы сделать, однако, невозможно из-за сильного влияния кристаллического поля. Теоретический расчет спектра ПЭГА, проведенный в работе [10], показал, что для *транс*-конформера в гликольном участке макромолекулы характерна полоса при 985 cm^{-1} (α -модификация), а для *гоги* – полоса при 820 cm^{-1} (β -модификация). Для исследования конформации макромолекул ПЭГА в настоящей работе использовали полосы при 793, 985 cm^{-1} (*транс*-конформер) и 860, 942 cm^{-1} (*гоги*-конформер) с полосой поглощения при 1463/1468 cm^{-1} в качестве внутреннего стандарта [11].

Анализ полученных ИК-спектров ПЭГА показал, что изменение температуры охлаждения образцов отражается на конформационном составе макромолекул полимера. Повышение температуры кристаллизации приводит к увеличению в спектрах интенсивности полос поглощения при 793 и 985 cm^{-1} , характерных для *транс*-конформера (α -модификация); интенсивность полос поглощения при 860, 942 и 961 cm^{-1} , соответствующих *гоги*-конформеру (β -модификация), падает. Зависимость интенсивности полос при 985 (кривая 6) и 942 cm^{-1} (кривая 1) от температуры кристаллизации образцов представлена на рис. 1. В образцах, полученных при температуре выше 39°C, *гоги*-конформер присутствует только в аморфной фазе – в ИК-спектрах исчезает полоса поглощения при 860 cm^{-1} , и вместо дублета 942–961 cm^{-1} появляется широкая полоса при 955 cm^{-1} . Присут-

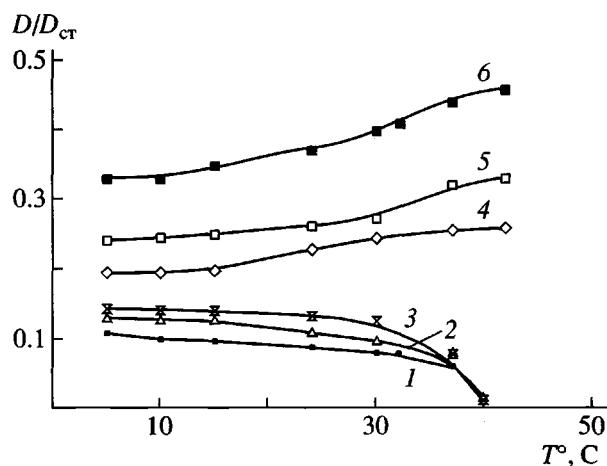


Рис. 1. Зависимость приведенной оптической плотности полос поглощения 942 (1–3) и 985 cm^{-1} (4–6) для ПЭГА (1, 6) и его смесей с аэросилом от температуры формирования образцов. Концентрация аэросила 5 (2, 5) и 10 мас. % (3, 4).

ствие *транс*-конформера в образцах, полученных при температурах ниже 20°C обусловлено, по-видимому, тем, что он успевает образоваться в процессе охлаждения в температурном диапазоне существования α -модификации.

На рис. 2 представлены частотные зависимости ϵ' и ϵ'' для ПЭГА, из которых видно, что оба параметра зависят от конформации макромолекул полимера: максимальные значения имеют образцы с *транс*-конформацией макромолекул, наименьшие – с *гоги*-конформацией, а образцы со смесью конформеров занимают промежуточное положение. При увеличении частоты значения ϵ' возрастают, ϵ'' в исследованном диапазоне частот имеет максимум при 10 ГГц.

Согласно Flory [12], наиболее предпочтительной конформацией для небольших молекул, содержащих сложноэфирную группу, является *транс*-конформация, при которой все атомы цепи лежат в одной плоскости. Введением твердой поверхности иногда можно влиять на конформационный состав макромолекул. Так, было установлено [11], что аэросил способствует кристаллизации ПЭГА в β -модификации, поэтому были исследованы образцы, содержащие 5 и 10 мас. % диоксида кремния (площадь твердой поверхности на 1 cm^3 полимера при концентрации аэросила 10% составляет 40 m^2 , что достаточно для поведения кристаллизации макромолекул в *транс*-конформации при 32°C и ниже [11]). Из рис. 1 (кривые 2–5) видно, что, действительно, концентрация *гоги*-конформера при введении аэросила возрастает, а *транс*-конформера падает.

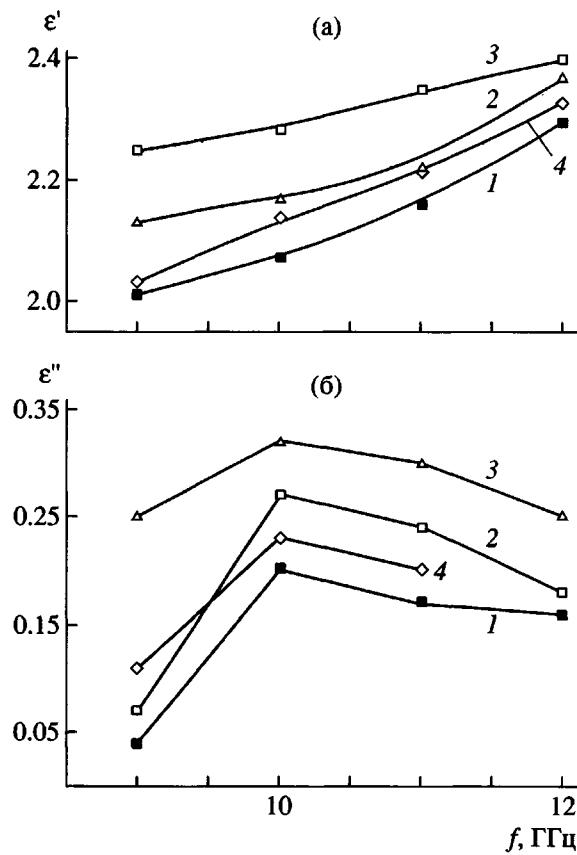


Рис. 2. Частотная зависимость ϵ' (а) и ϵ'' (б) для образцов ПЭГА, сформированных при 5 (1), 25 (2) и 40°C (3) и для образца, сформированного при 40°C и перекристаллизованного при 5°C (4).

Значения ϵ' при введении в ПЭГА аэросила уменьшаются тем сильнее, чем выше его концентрация (рис. 3а). Для температурной области устойчивости *гош*-конформера ϵ' понижается по сравнению с ненаполненным полимером на ~15–20% (рис. 2а). Для образцов, закристаллизованных при 40°C и содержащих 10 мас. % наполнителя, значения ϵ' приближаются к таковым, полученным для ПЭГА, закристаллизованного при 25°C.

Введение аэросила, способствующее кристаллизации полимера в *гош*-конформации, приводит к уменьшению диэлектрических потерь по сравнению с ненаполненными образцами. Чем выше концентрация наполнителя, тем меньше потери. Кроме того, максимум на кривых частотной зависимости ϵ'' становится слабее (рис. 3б).

Следует отметить, что повышение концентрации *гош*-конформера в ПЭГА, достигнутое как изменением температуры, так и введением наполнителя, приводит к одинаковому эффекту – уменьшаются значения действительной и мнимой

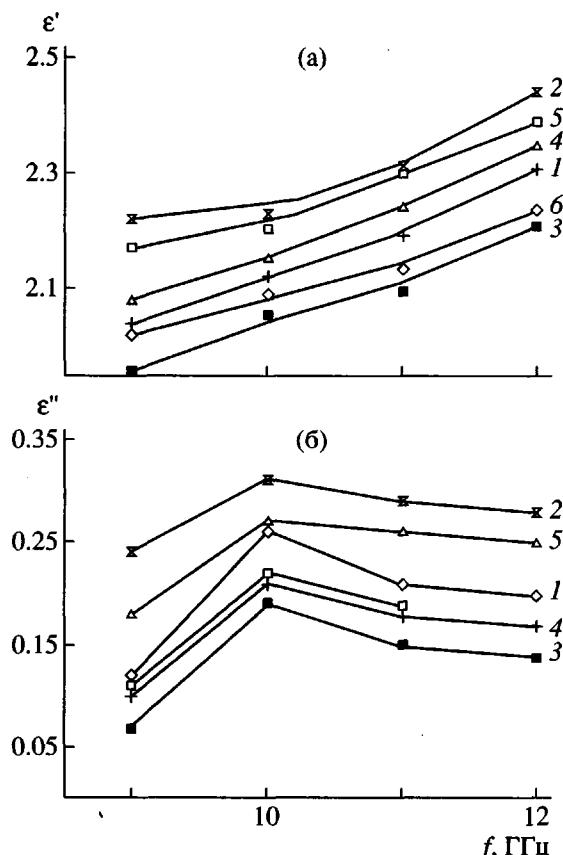


Рис. 3. Частотная зависимость ϵ' (а) и ϵ'' (б) для образцов ПЭГА, содержащих 5 (1, 2) и 10 мас. % аэросила (3, 4, 5), сформированных при 5 (1, 3), 25 (4) и 40°C (2, 5) и для образца, содержащего 10 мас. % аэросила, сформированного при 40°C и перекристаллизованного при 5°C (6).

частей комплексной диэлектрической проницаемости.

Как известно [13], размеры элементарной ячейки полиэфира определяются в основном характером упаковки групп CH_2 кислотных остатков, а не величиной потенциальной энергии вращения в гликольном фрагменте, поэтому нарушение конформации цепи в гликольном фрагменте вызывает небольшие изменения параметров элементарной ячейки. В работе [7] было установлено, что при нагревании сферолитов, сформированных при низких температурах, происходят полиморфные превращения, фиксируемые рентгеновскими и спектральными исследованиями, но не наблюдается видимых изменений формы сферолитов вплоть до их плавления, поэтому можно предположить, что диэлектрические свойства ПЭГА при достижении образцами температуры, характерной для другой модификации, должны измениться. Действительно, как видно из рис. 2 (кривые 4) и 3 (кривые б), данное явление имеет

место: значения ϵ' и ϵ'' для чистого и наполненного ПЭГА, закристаллизованного при 40°C, после выдержки в течение 5 ч при 5°C приближаются к таковым для образцов, полученных при 5°C.

Так как введение аэросила в использованной концентрации не вызывает изменения степени кристалличности и механизма кристаллизации ПЭГА [8, 9], а полиморфные переходы происходят без изменения внешнего вида сферолитов [7], изменение ϵ' и ϵ'' образцов можно объяснить только конформационными переходами в макромолекулах ПЭГА, *транс*- и *гош*-конформеры которых имеют в электрическом поле различную поляризуюмость.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Харитонов Е.В. Диэлектрические материалы с неоднородной структурой. М.: Радио и связь, 1983.
2. Тареев В.М. Физика диэлектрических материалов. М.: Наука, 1973.
3. Чмутин И.А., Летягин С.В., Шевченко В.Г., Пономаренко А.Т. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 4. С. 699.
4. Фторполимеры / Под ред. Кнулянца И.Л., Пономаренко В.А. М.: Мир, 1975.
5. Ганюк Л.Н., Игнатков В.Д., Махно С.Н., Сорока П.Н. // Укр. физ. журн. 1995. Т. 40. № 6. С. 499.
6. Тейтельбаум Б.Я., Палихов Н.А., Маклаков Л.И., Аношина Н.П., Муртазина И.О., Коваленко В.А. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 8. С. 1672.
7. Тейтельбаум Б.Я., Палихов Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 7. С. 1468.
8. Привалко В.П., Недря Н.Л., Хмеленко Г.И., Липатов Ю.С. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 7. С. 2550.
9. Privalko G.I. // Colloid Polym. Sci. 1984. V. 262. № 1. P. 9.
10. Грибов Л.А. Теория инфракрасных спектров полимеров. М.: Наука, 1977.
11. Липатов Ю.С., Семенович Г.М., Дубровина Л.В. // Докл. АН УССР. Б. 1981. № 12. С. 42.
12. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М: Мир, 1971.
13. Вандерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1976.

Effect of Poly(ethylene glycol adipate) Macromolecular Conformations on Its Microwave Dielectric Properties

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

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

Abstract—Dielectric properties of poly(ethylene glycol adipate) and its blends with silicon dioxide were studied in the microwave frequency range. Both real ϵ' and imaginary ϵ'' parts of the complex permittivity depend on the conformation of polymer macromolecules: these values decrease with increasing content of *gauche* conformers in the glycol fragment of the monomer unit of macromolecule.