

УДК 541.64:537.226

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬАДИПИНАТА  
С БИНАРНЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ В МИКРОВОЛНОВОЙ ОБЛАСТИ

© 2001 г. Л. В. Дубровина, В. М. Огенко, С. Н. Махно, А. А. Чуйко

Институт химии поверхности Национальной академии наук Украины  
03164 Киев, ул. Генерала Наумова, 17

Поступила в редакцию 22.06.2000 г.

Принята в печать 08.02.2001 г.

Изучены конформационный состав макромолекул и диэлектрические свойства (в микроволновой области) полиэтиленгликольадипината, содержащего бинарный наполнитель из графита и пирогенного диоксида кремния. Как действительная  $\epsilon'$ , так и мнимая  $\epsilon''$  части комплексной диэлектрической проницаемости зависят от концентрации графита в бинарном наполнителе. Использование бинарного наполнителя повышает значения  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  по сравнению с чистым графитом. Влияние конформации макромолекул полиэтиленгликольадипината на свойства композиций проявляется в докритической области содержания графита в бинарном наполнителе.

Композиционные материалы на основе полимеров, содержащие графит, нашли широкое применение в различных областях промышленности, так как в графите сочетаются хорошие электрические и теплофизические свойства. Однако физико-механические свойства композитов при высоких концентрациях графита ухудшаются, а при низких концентрациях наблюдается сильная зависимость электрофизическими свойств от технологии получения материалов [1, 2]. Указанных недостатков удалось избежать, используя бинарный наполнитель из неорганического носителя (каолин, тальк, диоксид титана) с нанесенным на его поверхность графитом или пиролизованным ПАН [3].

В работах [4, 5] было показано, что диэлектрические свойства полиэтиленгликольадипината (**ПЭГА**) в микроволновой области зависят от конформации его макромолекул и концентрации графита и аэросила.

Цель настоящей работы – исследование зависимости комплексной диэлектрической проницаемости в области высоких частот ПЭГА с бинарным на-

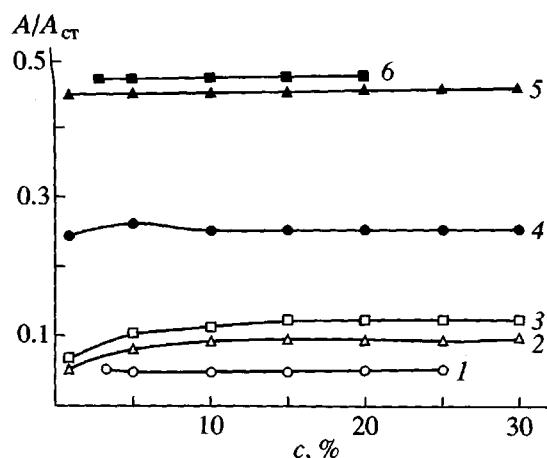
полнителем, представляющим собой смесь коллоидного графита с пирогенным диоксидом кремния, от конформации макромолекул полимера.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили ПЭГА (этот полиэфир предоставляет широкие возможности для регулирования конформационного состава макромолекул [6–9]), коллоидный графит марки С-1, высушенный при 105°C, и пирогенный 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 40°C. Смесь полимера с бинарным наполнителем перед плавлением растирали в агатовой ступке до получения однородного порошка. Бинарный наполнитель всегда содержал 10 мас.% аэросила по отношению к полимеру, изменялась концентрация графита по отношению к ПЭГА.

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 [10]. ИК-спектроскопические исследования пленок композиций, приготов-

E-mail: user@surfchem.freenet.kiev.ua (Дубровина Любовь Васильевна).



**Рис. 1.** Зависимость приведенной оптической плотности полос поглощения  $942\text{ см}^{-1}$  (1–3) и  $985\text{ см}^{-1}$  (4–6) для ПЭГА с графитом (1, 6) и бинарным наполнителем (2–5) от концентрации графита. Температура формирования образцов  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  (1, 2, 5, 6) и  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$  (3, 4).

ленных на пластинках  $\text{NaCl}$ , осуществляли на спектрофотометре "Specord IR-75". Регистрацию спектров и измерение комплексной диэлектрической проницаемости проводили при комнатной температуре.

Структурные исследования ПЭГА показали [6–9], что в кристаллическом состоянии он может существовать в двух полиморфных модификациях. В области температур ниже  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  образуется  $\beta$ -модификация, в которой гликольная часть мономерного звена макромолекулы имеет гош-конформацию, выше  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  —  $\alpha$ -модификация (*транс*-конформация гликольного фрагмента мономерного звена макромолекулы), в интервале этих температур сосуществуют обе модификации. В кислотном фрагменте мономерного звена обе модификации находятся в *транс*-конформации. Диэлектрические свойства полимеров определяются в основном значениями дипольного момента мономерного звена и числом полярных групп. Поэтому именно в области высоких частот, где основной вклад вносит ориентационная поляризуемость, должен наблюдаться наибольший эффект от изменения конформации макромолекул [11, 12].

Для идентификации конформационного состава макромолекул ПЭГА в присутствии бинарного наполнителя применяли метод ИК-спектроскопии. Полоса поглощения при  $985\text{ см}^{-1}$  характерна для *транс*-конформера ( $\alpha$ -модификация), при  $942\text{ см}^{-1}$  — для гош-конформера ( $\beta$ -модифика-

ции). В качестве внутреннего стандарта использовали полосу при  $1463\text{--}1468\text{ см}^{-1}$ . В работах [5, 13, 14] с помощью ИК-спектроскопии было исследовано влияние аэросила и графита С-1 на конформационный состав макромолекул ПЭГА. Установлено, что графит С-1 не влияет на конформацию, а аэросил способствует кристаллизации ПЭГА в гош-конформации и расширяет температурный диапазон существования  $\beta$ -модификации.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены концентрационные зависимости конформаций макромолекул ПЭГА от содержания графита в бинарном наполнителе. Видно, что оптическая плотность полосы при  $985\text{ см}^{-1}$  не зависит от концентрации графита в бинарном наполнителе. Содержание *транс*-конформеров в макромолекулах ПЭГА определяется только температурным режимом формирования образцов: сдвиг в температурную область существования  $\alpha$ -модификации увеличивает долю *транс*-конформеров (кривые 4, 5). Содержание гош-конформеров в макромолекулах ПЭГА (кривые 2, 3) в присутствии бинарного наполнителя растет до концентрации графита 10 мас.%. Затем кривые оптической плотности полосы при  $942\text{ см}^{-1}$  достигают насыщения. В температурной области существования  $\beta$ -модификации концентрация гош-конформеров в образцах выше, чем в области устойчивости  $\alpha$ -формы. При использовании бинарного наполнителя по сравнению с чистым графитом количество гош-конформеров в макромолекулах ПЭГА увеличивается, а *транс*-конформеров — уменьшается. В то же время по сравнению с чистым аэросилом наблюдается обратная картина: повышается доля *транс*-конформеров, а понижается — гош- [5].

На рис. 2 представлены частотные зависимости действительной и мнимой составляющих комплексной диэлектрической проницаемости для двух концентраций графита в бинарном наполнителе. Видно, что уже при 1%-ной концентрации графита в бинарном наполнителе особенности диэлектрических свойств ПЭГА, содержащего аэросил, не проявляются: на кривых для  $\epsilon''$  отсутствует максимум на частоте  $10\text{ ГГц}$  (рис. 2б), а значения  $\epsilon'$  возрастают (рис. 2а). Повышение концентрации графита в бинарном наполнителе вызывает рост  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  без изменения характера их за-

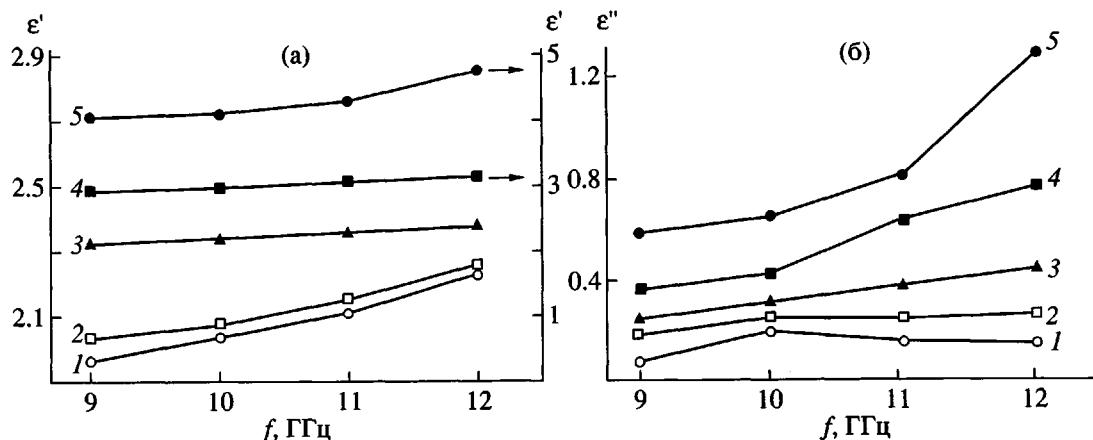


Рис. 2. Частотная зависимость  $\epsilon'$  (а) и  $\epsilon''$  (б) для образцов ПЭГА с аэросилом (1) и бинарным наполнителем, содержащим 1 (2, 3) и 15 мас.% графита (4, 5), сформированных при 5 (1, 2, 4) и 40°C (3, 5).

вимости от частоты. Увеличение доли *транс*-конформеров в макромолекулах ПЭГА при повышении температуры формирования композиции от 5 до 40°C (переход из температурной области существования  $\beta$ -модификации ПЭГА в область устойчивости  $\alpha$ -формы) приводит к росту как действительной, так и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости на всех частотах (рис. 2).

Характер зависимостей действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости смесей ПЭГА с бинарным наполнителем от концентрации графита для всех использованных частот одинаков (рис. 3). Они состоят из двух различных областей. Вначале значения  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  практически не изменяются (плато), затем наблюдается их резкое увеличение (область перколоции). По-видимому, при дальнейшем повышении доли графита в бинарном наполнителе кривые выйдут на насыщение при значениях, близких к показателям свойств чистого графита. Вид этих зависимостей типичен для полимеров, содержащих в качестве наполнителя графит, и обусловлен его электропроводностью [1, 2].

Из представленных на рис. 3 данных видно, что использование бинарного наполнителя в температурной области существования  $\alpha$ -модификации на ~10% снижает порог перколоции по сравнению с образцами, полученными в области устойчивости  $\beta$ -формы. Это обусловлено только конформационным составом макромолекул ПЭГА. Согласно работе [11], расположение в пространстве атомов молекулы в *транс*-конформации увеличивает поляризуемость макромолекул полимера, поэтому наблюдается увеличение  $\epsilon'$  при росте концентрации *транс*-конформеров.

Увеличение дефектности структуры композиции вследствие кристаллизации полимера в высокотемпературной  $\alpha$ -модификации (*транс*-конформер) обуславливает более высокие значения  $\epsilon''$  [11]. По сравнению с ПЭГА, содержащим только графит, применение бинарного наполнителя также сдвигает порог перколоции в область более низких концентраций графита (рис. 3, кривые 3, 6), т.е.

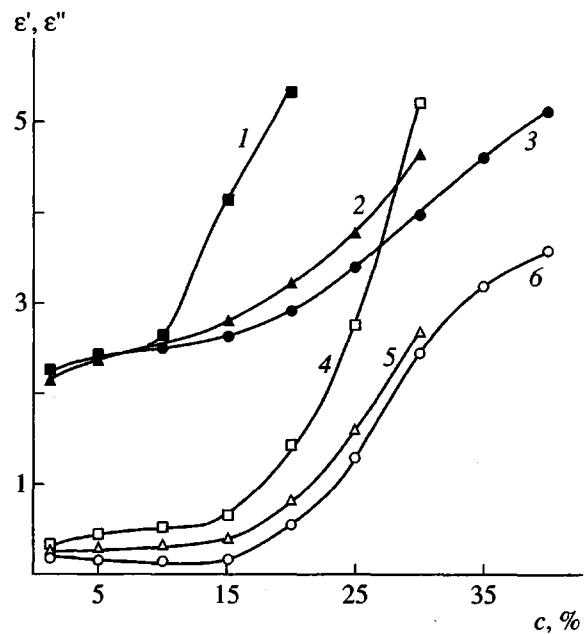


Рис. 3. Зависимость  $\epsilon'$  (1–3) и  $\epsilon''$  (4–6) на частоте 10 ГГц для образцов ПЭГА с бинарным наполнителем (1, 2, 4, 5) и графитом (3, 6), сформированных при 40 (1, 4) и 5°C (2, 3, 5, 6), от концентрации графита.

введение диэлектрика аэросила приводит к увеличению как  $\epsilon'$ , так и  $\epsilon''$ .

Нет оснований считать, что используемый бинарный наполнитель состоит из частиц аэросила, покрытых графитом, по аналогии с бинарным наполнителем, полученным в работе [3]. В цитируемой работе каолин с графитом вначале смешивали в течение 6–7 ч в специальном смесителе, а затем вводили его в полимер. В настоящей работе при изготовлении образцов все компоненты одновременно смешивали в ступке в течение ~1 мин, т.е. бинарный наполнитель представлял собой механическую смесь аэросила с графитом и по технологии введения был аналогичен бинарному наполнителю из графита с нитридом бора, использованному в работах [2, 15].

Полученные результаты можно объяснить следующим образом: при введении аэросила в ПЭГА образуются более прочные водородные связи макромолекул с поверхностью наполнителя, чем существуют в чистом полимере [13]. При введении графита изменений в системе существующих межмолекулярных связях не происходит [14]. Следовательно, можно считать, что из-за преимущественной адсорбции на поверхности аэросила макромолекул ПЭГА и расположения аэросила в межсферолитной аморфной области полимера сферолиты ПЭГА покрываются слоем этого наполнителя. Только за пределами указанного слоя располагаются частицы графита, что в конечном счете уменьшает толщину полимерных прослоек между ними. Размер частиц аэросила ~20 нм, а частиц графита – 4 мкм, т.е. различие составляет два порядка, поэтому даже попадание графита в адсорбционные слои приведет к тому, что его частицы будут выступать из слоя аэросила. Кроме того, на поверхности аэросила адсорбируются макромолекулы ПЭГА, находящиеся в аморфных областях, что способствует уменьшению полимерной прослойки между частицами графита. Все это обусловливает образование проводящего кластера в бинарном наполнителе при концентрации графита меньшей, чем в присутствии одного графита.

Таким образом, использование бинарного наполнителя, представляющего собой смесь аэросила с графитом, приводит к уменьшению доли транс-конформеров и увеличению содержания гош-конформеров макромолекул ПЭГА, что в

конечном счете отражается на диэлектрических свойствах композиций в СВЧ-диапазоне.

## 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. Магрупов М.А. Автореф.дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1981.
4. Дубровина Л.В., Огенко В.М., Махно С.Н., Чуйко А.А. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 8. С. 1382.
5. Дубровина Л.В., Огенко В.М., Махно С.Н., Чуйко А.А. // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 4. С. 696.
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 V.P., Lipatov Yu.S., Nedrya N.L., Titov G.V., Khmelenko G.I. // Colloid Polym. Sci. 1984. V. 262. № 1. P. 9.
10. Ганюк Л.Н., Игнатков В.Д., Махно С.Н., Сорока П.Н. // Укр. физ. журн. 1995. Т. 40. № 6. С. 499.
11. Вест А. Химия твердого тела. М.: Мир, 1988.
12. Чумутин И.А., Рывкина Н.Г., Пономаренко А.Т., Шевченко В.Г. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 2. С. 291.
13. Липатов Ю.С., Семенович Г.М., Дубровина Л.В. // Докл. АН УССР. Б. 1981. № 12. С. 42.
14. Чуйко А.А., Огенко В.М., Ганюк Л.Н., Дубровина Л.В. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 12. С. 903.
15. Гуль В.Е., Шуметов В.Г., Иванов Э.А. // Колloid. журн. 1975. Т. 37. № 4. С. 763.

## Microwave-Frequency Dielectric Properties of Poly(ethylene glycol adipate) with a Binary Filler

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

*Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,  
ul. Generala Naumova 17, Kiev, 03164 Ukraine*

**Abstract**—The conformational composition of macromolecules and the dielectric properties (in the microwave region) of poly(ethylene glycol adipate) containing a binary filler composed of graphite and pyrogenic silica were studied. Both dielectric constant  $\epsilon'$  and loss factor  $\epsilon''$  as parts of a complex dielectric permittivity depend on the graphite concentration in the binary filler. The use of the binary filler increases the  $\epsilon'$  and  $\epsilon''$  values as compared with bare graphite. The influence of the conformation of poly(ethylene glycol adipate) macromolecules on the properties of the compositions is displayed in the undercritical region of the graphite amount in the binary filler.