

УДК 621.315.61

Е.Н.Скляничук (3 курс, каф. ЭИКиК), Т.Н.Муравьева, к.т.н., доц.

## К ВОПРОСУ ОЦЕНКИ СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ ТОНКИХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК

Приоритетной задачей современного этапа развития конденсаторостроения является повышение удельных характеристик электрических конденсаторов. Желаемый результат может быть достигнут как созданием новых, так и совершенствованием традиционных, хорошо зарекомендовавших себя материалов. В связи с этим перспективными являются органические синтетические полимерные диэлектрики, поскольку современные технологии позволяют получать такие пленки толщиной до 2 мкм с сохранением их характеристик на удовлетворительном уровне. В частности, для повышения энергоемкости импульсных конденсаторов целесообразно применять полиэтилентерефталатные (ПЭТФ) пленки. Однако практика показывает, что пленки малой толщины (менее 8 мкм) даже одного производителя не всегда удовлетворительно воспроизводятся от партии к партии, что связано как со сложной надмолекулярной структурой полимерного диэлектрика, так и с особенностями формирования тонких слоев. Температурные условия и характер механических воздействий на полимер определяют формы надмолекулярных образований, степень кристалличности, размеры кристаллитов, особенности распределения кристаллической фазы по объему пленки. Крайне важным вопросом является выявление закономерностей структурообразования и установления связи полученных структур с физико – механическими свойствами пленки [1].

Соотношение среднестатистических размеров кристаллических и аморфных областей полимера характеризуется степенью кристалличности ( $\chi_c$ ), которую можно определять несколькими методами: по данным рентгеновской дифракции, ИК-спектроскопии и другим. Наиболее доступной является методика определения  $\chi_c$  по величине плотности образца. Степень кристалличности и плотность полимерного субстрата связаны с плотностью кристаллических и аморфных областей структуры закономерностью:

$$\chi_c = \rho_k (\rho - \rho_a) / \rho (\rho_k - \rho_a), \quad (1)$$

где  $\rho$ ,  $\rho_k$  и  $\rho_a$  – плотности исследуемого образца, кристаллической и аморфной фаз соответственно. Известно, что этот метод дает хорошее совпадение результатов с другими экспериментальными методами при оценке степени кристалличности полиэтиленовых (ПЭ) пленок (табл. 1).

Таблица 1.

Расчетные справочные данные		Данные рентгеноструктурного анализа	
$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$\chi_c$ , %	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$\chi_c$ , %
910	53	910	52
915	54	915	55
918	55	920	62

В данной работе была предпринята попытка определения степени кристалличности полиэтилентерефталатных пленок толщиной 6, 8, 10 и 12 мкм по величине плотности. В каждом случае исследовалось по 5 образцов различной площади: от 5×5 до 7×7 мм. Площадь

поверхности образцов определялась с использованием металлической линейки 1 класса точности. Масса определялась на аналитических весах с точностью взвешивания до 0,00001 г. Полученные значения плотности исследуемых пленок (табл. 2) во всех случаях оказались ниже значений плотности аморфной ( $\rho_a=1335 \text{ кг/м}^3$ ) и кристаллической ( $\rho_k=1455 \text{ кг/м}^3$ ) фаз, приводимых в литературе [2].

Таблица 2.

Н, мкм	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$K_{\text{вар}}$ , %
6	$1138 \pm 65$	4,6
8	$1196 \pm 8$	0,6
10	$1273 \pm 1$	1,1
12	$1248 \pm 27$	1,8

Попытка оценки степени кристалличности полипропиленовых (ПП) пленок по плотности полимера в предыдущих работах кафедры тоже не дала удовлетворительных результатов. Анализ литературных источников показал, что в приводимых справочных значениях  $\rho_a$  и  $\rho_k$  традиционно за плотность аморфной и кристаллической фаз принимается плотность атактического и изотактического полипропилена соответственно, что неправомерно. Даже высококристаллический стереорегулярный изотактический полипропилен формирует не только кристаллическую, но и аморфную фазу.

Можно предположить, что приводимая в литературных источниках плотность кристаллической фазы полиэтилентерефталата аналитически определяется по формуле, в которую входят известные величины параметров элементарной ячейки пространственной решетки ПЭТФ и химического строения макромолекулы:

$$\rho_k = nM_0 / N_A V, \quad (2)$$

где  $n$  – число элементарных звеньев, приходящихся на одну элементарную кристаллографическую ячейку;  $M_0$  – молекулярная масса элементарного звена;  $N_A$  – число Авогадро;  $V$  – объем элементарной ячейки.

Вопрос формирования надмолекулярной структуры полимерных материалов – совокупности разнообразных по форме, размерам и внутреннему строению обособленных микрофрагментов полимера – очень сложен и до конца не изучен. Подавляющее большинство работ, посвященных исследованию надмолекулярных структур полимерных пленок, выполнено на образцах, получаемых в лабораторных условиях и отличающихся по своей структуре от технических материалов. На сегодняшний день не существует единой структурной схемы того или иного полимера. Для полиэтилентерефталата характерно следующее построение: макромолекулы образуют пачки, пачки ассоциируются в микрофибриллы (поперечный размер 10 нм, длина  $10^3$  нм). Уже на этом этапе фиксируются области с малой плотностью упаковки пачек и даже пустоты. Дальнейшее укрупнение структурных элементов ведет к более сложному и многообразному объединению микрофибрилл (поперечный размер 100 нм) в фибриллы [3]. Разнообразие микрообъемов с различной степенью упаковки на разных стадиях надмолекулярной организации определяет структурные различия формируемого полимера. Этим может быть объяснено несоответствие в значениях плотности полимерных пленок, определенных по различным методикам и формула (1) справедлива лишь для ограниченного числа полимеров (полиэтилена, полиоксиметилена и некоторых других).

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Гуль В.Е., Дьяконова В.П. Физико–химические основы производства полимерных пленок. М.: Высшая школа, 1978.– 280 с.

2. Геллер Б.Э., Геллер А.А., Чиртулов В.Г. Практическое руководство по физикохимии волокнообразующих полимеров. М.: Химия, 1996.– 432 с.
3. Разрушение тонких полимерных пленок и волокон / Б.Цой, Э.М.Карташов, В.В.Шевелев, А.А.Валишин. М.: Химия, 1997.– 344 с.