

Polymere

Aus dem Institut für Polymere der Universität Marburg/L.

Das dielektrische Verhalten von Polyäthern zwischen Mikrowellen- und Infrarot-Gebiet

Von E. Amrhein und F. H. Müller

Mit 10 Abbildungen in 14 Einzeldarstellungen und 2 Tabellen

(Eingegangen am 23. März 1968)

Einführung

1. Fragestellung

Diese Arbeit ist ein Beitrag zur Untersuchung der Absorption von Polymeren in dem relativ unbekannten „sub-Millimeterwellengebiet“. Absorption elektromagnetischer Strahlung tritt in diesem Frequenzbereich auf Grund eines stetigen, durch anharmonische Effekte bedingten Untergrundverlustes und auf Grund der „Skelettschwingungen“ der Molekülketten auf. Die Skelettschwingungen sind für reines Polyäthyl (bis auf 1 Ausnahme) optisch inaktiv. Bei polaren Polymeren machen sie sich, unserer Vermutung nach, schon im Mikrowellengebiet durch einen Anstieg der Verluste mit wachsender Frequenz und einer gegenüber n^2 (n = Brechungsindex) noch wesentlich erhöhten Dielektrizitätskonstanten (Mol-Polarisation) bemerkbar. Dies Verhalten sollte, angeregt durch die Strukturuntersuchungen von Tadokoro (1), an der Serie der Polyäther $[(CH_2)_m - O -]_n$ ($m = 1, 2, 4, 6, 10, \infty$) systematisch untersucht werden. Mit wachsender Zahl von Sauerstoffatomen in der Kette wurde wachsende Infrarotaktivität der Skelettmoden und damit eine wachsende Absorption und zusätzliche Molpolarisation erwartet.

2. Struktur der Polyäther

Nach Tadokoro und Mitarb. (1) ändert sich die Konfiguration der Einzelkette vom Grenzfall des Polyäthylens ($m = \infty$) bis $m = 4$ praktisch nicht; die Kette behält die planare Zickzack-Form. Die Tendenz zur gegenseitigen Kompensation der O^{2-} -Dipole führt bei $m < 4$ zu einer lockeren Helixstruktur für Polyäthylenoxyd ($m = 2$) und schließ-

lich zu der sehr festen Helix des Polyoxymethylens. Die Gesamt-Gitterstruktur wird aber auch schon durch kleine Sauerstoffkonzentrationen beeinflusst; zwischen $m = 10$ und $m = 4$ erfolgt der Übergang vom bekannten orthorhombischen Polyäthylengitter zum monoklinen Gitter des PTHF (Polytetrahydrofurans), bei dem die Zickzack-Ebene aller Ketten parallel zur bc -Ebene liegt, d. h. nur noch 1 Kette pro Elementarzelle zu zählen ist.

Trotz der relativ geringfügigen Änderungen in der räumlichen Anordnung bei den Polyäthern zwischen $m = \infty$ und $m = 4$ ist der Einfluß der Sauerstoffatome auf die zwischenatomaren Kräfte, d. h. auf das physikalische Verhalten der Polymeren groß (vgl. Abb. 3): Der Schmelzbereich sinkt von $130-140^\circ$ bei $m = \infty$ auf $35-40^\circ$ bei $m = 4$, und im elektrischen und optischen Verhalten haben wir den Übergang von einem völlig unpolaren Dielektrikum (Polyäthyl) zu einem typisch polaren Material (PTHF).

3. Proben

Die untersuchten Proben waren zum Teil Handelsprodukte (Delrin für $m = 1$, Polyäthylenglykole für $m = 2$, Polyäthylene der BASF für $m = \infty$); Polytetramethylenoxid wurde durch Polymerisation, Polyhexa- und deca-methylenoxid wurden durch Polykondensation der entsprechenden Monomeren hergestellt. Die (aus Zähigkeit bzw. Endgruppenanalyse) geschätzten mittleren Molekulargewichte und ungefähren Kristallanteile sind in Tab. 1 mit aufgeführt.

An den aus der Schmelze kristallisierten Proben wurden untersucht:

Dielektrizitätskonstante und $\tan \delta$ bei 32 GHz (9 mm Wellenlänge, d. h. Wellenzahl $1,1 \text{ cm}^{-1}$), Absorptionskoeffizient und Brechungsindex zwischen 40 (20) und 200 cm^{-1} , Brechungsindex im optischen Bereich, d. h. bei ca. 10^4 cm^{-1} , und die Änderung dieser Größen und der Dichte der Proben mit der Temperatur.

Tabelle 1

Polyäther	Herstellung	Mittl. Mol.-gew.	Kristall-anteil (geschätzt)
$(\text{CH}_2)_\infty$	„Lupolen 6041 D“ (BASF) (Niederdruck-Polyäthylen)		80%
	„Lupolen“ 1800 D (BASF) (Hochdruck-PÄ, verzweigt)		42%
$[(\text{CH}_2)_{10}-\text{O}]_n$	Polykondensat		70%
$[(\text{CH}_2)_6-\text{O}]_n$	Polykondensat		70%
$[(\text{CH}_2)_4-\text{O}]_n$	Polytetrahydrofuran $4 \cdot 10^4$		65%
$[(\text{CH}_2)_2-\text{O}]_n$	Polyäthylenglykol, getrocknet (Farbwerke Hoechst)	$2 \cdot 10^4$	75%
	Polyäthylenglykol, getrocknet (Farbwerke Hoechst)	$1 \cdot 10_6$	
$[(\text{CH}_2)-\text{O}]_n$	Polyoxymethylen „Delrin“ (Dupont)		

Danach sollten 3 Fragen beantwortet werden:

1. Wie ändern sich die Torsions- und Biegeschwingungen mit zunehmender Sauerstoffzahl?

2. Wie groß ist die mit ihnen verbundene Dispersion, verglichen mit der Gesamtänderung der Dielektrizitätskonstanten (DK) zwischen Mikrowellen- und Infrarotgebiet?

3. Wie ändern sich die dielektrischen Verluste im Mikrowellengebiet, die auf einer anharmonischen Kopplung zu diesen Gitterschwingungen beruhen sollen (4)?

Meßergebnisse und Deutung

1. Torsions- und Biegeschwingungen

Nur die beiden niederfrequenten Zweige des Schwingungsspektrums (2, 3) seien hier betrachtet, die Skelett-Biege- und Torsionsschwingungen (Abb. 1). Sie sind bei einer Einzelkette akustische Zweige. Das ist nicht mehr der Fall, d. h. es gibt keinen Schwingungstyp, der bis zur Frequenz Null läuft, wenn die Ketten im Kristallgitter eingebaut sind und ein zwischenmolekulares Potential berücksichtigt wird. Die Schwingungszweige „entarten“ zu der in Abb. 1 skizzierten Form (2). Eine der Translationsschwingungen der Einzelkette, die zu einer IR-aktiven „Gitterschwingung“ wird, ist in Abb. 1 markiert und in Abb. 2 für 2 Polyäthylene unterschiedlichen Kristallanteils deutlich zu sehen.

Wir hatten erwartet, daß mit wachsender Sauerstoffzahl in der Kette die gleichen

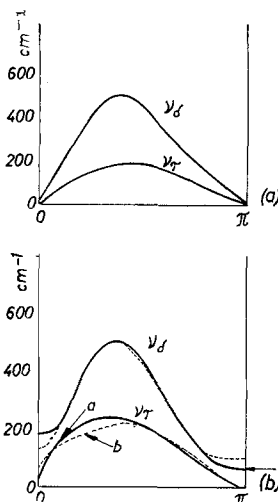


Abb. 1. Skelett-Biege- und Torsionsschwingungsfrequenzen des Polyäthylens abhängig von der Phasendifferenz der aufeinanderfolgenden Einheiten [nach Tasumi, Shimanouchi und Miyazawa (2)], a) für eine isolierte Kette, b) unter Berücksichtigung des Potentials benachbarter Ketten → markiert die IR-aktive Gitterschwingung

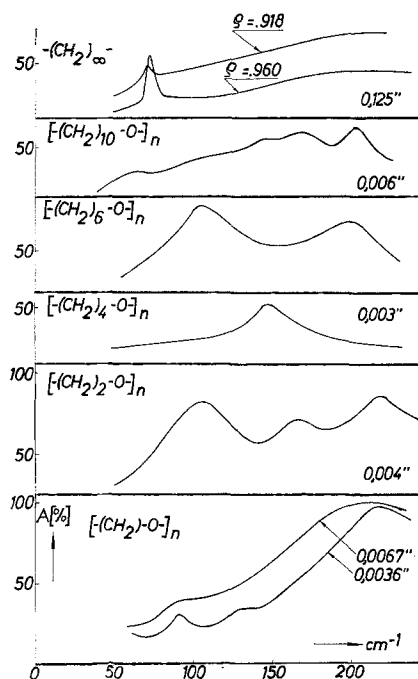


Abb. 2. Absorption der Polyäther im fernen Infrarot (Parameter = Probendicke)

Banden mit jeweils wachsender Stärke (wachsender IR-Aktivität) auftreten; das ist aber nicht der Fall. Die Torsions- und Biegeschwingungen werden zwar zum großen Teil IR-aktiv, verschieben sich aber stark mit wachsender O-Zahl. Das zeigen unsere im fernen IR gemessenen Spektren der Polyäther (Abb. 2) wie auch die inzwischen von

Tadokoro und Mitarb. (5, 6, 7) veröffentlichten Berechnungen des Normalschwingungsspektrums für $m = 1, 2$ und 4 . Die aus diesen Rechnungen ermittelten Frequenzlagen der langsamsten Eigenschwingungen, welche vorwiegend Biege- und Torsionsschwingungen sind, sind in Abb. 3 zusammengestellt. Die niedrigste „Biege“-Schwingungsfrequenz sinkt zwischen $m = 1$ und $m = 4$ von etwa 500 auf 217 bzw. 115 (gemessen: 145) cm^{-1} ab. Analog verhalten sich die niedrigsten Torsionsschwingungsfrequenzen. Es lag nahe,

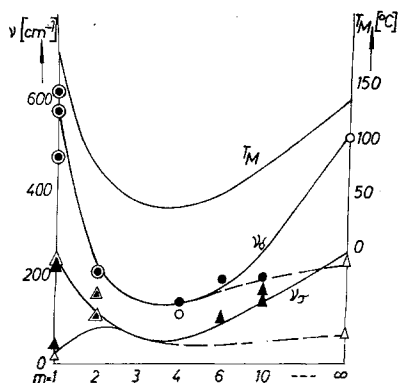


Abb. 3. Frequenzlage der Skelettschwingungen und Verlauf der Schmelztemperaturen der Polyäther abhängig von der Sauerstoffzahl in der Kette. ν_t = vorwiegend Torsionsschwingung, ν_s = vorwiegend Biegeschwingung, T_m = Schmelztemperatur, offene Zeichen: Theorie, geschlossene Zeichen: Experiment

die Variation der intramolekularen Kraftkonstanten, die sich in den Änderungen der Struktur (feste \rightarrow weite Helix \rightarrow planare Kette) und im Verlauf der Schmelztemperaturen widerspiegelt, auch für die Änderung der Resonanzfrequenzen verantwortlich zu machen. Darum sind auch die Schmelztemperaturen der Polyäther in Abb. 3 eingetragen. Tatsächlich laufen zwischen $m = 1$ und $m = 4$ Schmelztemperaturen und Resonanzschwingungen in Abhängigkeit von der m -Zahl analog. Der gleiche Verlauf wurde versuchsweise für die rechte Seite des Diagramms ($m > 4$) angesetzt, um die Banden der anderen Polyäther, deren Normalschwingungsspektrum uns noch nicht bekannt ist, zu identifizieren. Extrapoliert man zu den Frequenzen maximaler Dichte der Torsions- und Biegeschwingungen des Polyäthylens, ergibt sich wiederum die Analogie zum Verlauf der Schmelztemperaturen. Danach würden die untersten Resonanzbanden im Polyhexa- und Polydekaoxymethylen einer Torsionsschwingung, die höheren Banden der Biegeschwingung zuzuordnen sein. Daß die Banden beim Polydekaoxymethylen

aufspalten, erklärt sich vermutlich daraus, daß für $m = 10$ das Kristallgitter schon dem Polyäthylengitter – mit 2 Ketten pro Elementarzelle, d. h. der doppelten Zahl von Eigenschwingungen – entspricht.

Gestrichelt eingetragen ist die Extrapolation nicht zur Frequenz maximaler Dichte der Eigenschwingungen, sondern zu den optisch aktiv werdenden „Enden“ der Schwingungsarme. Hier bleibt die Analogie zum Schmelzverhalten nur andeutungsweise bestehen. Die volle Analyse der Schwingungsarme auch für endliche m -Zahlen wird erst klären können, welche Betrachtung sinnvoller ist. Die in Abb. 3 eingetragenen Bezeichnungen geben die gegenwärtig wahrscheinlichste Indizierung.

Um den Einfluß der betrachteten Resonanzschwingungen auf das gesamte dielektrische Verhalten zu erkennen, haben wir neben der Absorption auch den Brechungsindex (oder die Dielektrizitätskonstante $\epsilon' = n^2$) und seine Temperaturabhängigkeit verfolgt.

2. Die Dispersion der Molpolarisation

Mit jeder Absorption ist eine Dispersionsstufe des Brechungsindex verbunden. Das hieraus für die optischen bzw. dielektrischen Konstanten im sub-Millimeterwellengebiet erwartete Verhalten ist in Abb. 4 skizziert. Polare Polymere, bei denen IR-aktive Skelettschwingungen erwartet werden, zeigen alle eine große Differenz zwischen der Dielektrizitätskonstante ϵ' am niederfrequenten Ende (Mikrowellengebiet) und dem Quadrat des optischen Brechungsindex n (wobei der Anteil der Banden im nahen IR erfahrungsgemäß einige % nicht überschreitet). Die Differenz ($\epsilon' - n^2$) liegt in der Größenordnung $0,1$ bis $0,4$ bei Zimmertemperatur. Sie wächst stark mit der Temperatur, weil die Molpolarisation im Mikrowellengebiet einen positiven Temperaturkoeffizienten besitzt, der mit der Zahl und der Beweglichkeit der polaren Gruppe steigt (4). Tab. 2 zeigt diese Gesetzmäßigkeit für

Tab. 2. Dielektrizitätskonstante, Temperaturkoeffizient der Molpolarisation $P = \frac{\epsilon' - 1}{\epsilon' + 2} \cdot 1/\rho$ und $\tan \delta$ von Polyäthern $[-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-]_n$ bei 32 GHz , 20° unterhalb des Schmelzbereichs

m	∞	10	4	2	1
$\frac{1}{P} \cdot \frac{dP}{dT} \cdot 10^3$	0,0	1,4	1,85	3,1	
ϵ'	2,28	2,57	2,61	3,05	3,4
$\tan \delta$	$< 0,001$	0,02	0,035	0,07	0,13

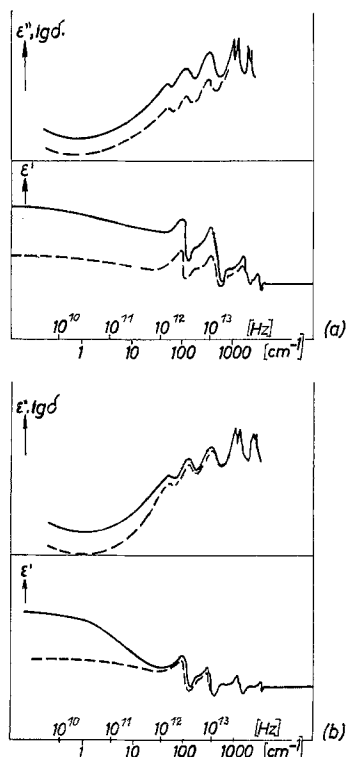


Abb. 4. Absorption und Dispersion, d. h. Real- und Imaginärteil der Dielektrizitätskonstanten, für polare Polyäther zwischen Mikrowellen- und Infrarotgebiet (skizziert), a) wie erwartet, b) wie gefunden. — = Verlauf bei Zimmertemperatur, --- = Verlauf bei etwa -200°C

die untersuchte Reihe der Polyäther, und Abb. 5 gibt ein Meßbeispiel.

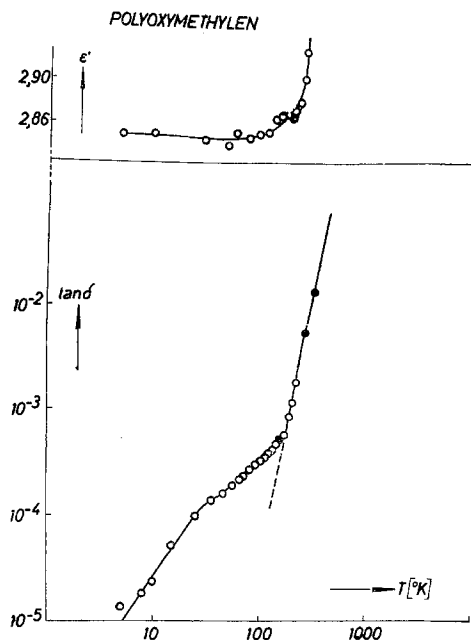


Abb. 5. Dielektrizitätskonstante und $\tan \delta$ von Polyoxymethylen bei 32 GHz

Die Molpolarisation im Mikrowellengebiet

Die Änderung von ϵ' und $P = (\epsilon' - 1)/(\epsilon' + 2) \cdot 1/\rho$ (als Maß für die Molpolarisation) in Abhängigkeit von der Sauerstoffzahl ist den Abb. 6–8 zu entnehmen: Die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante (DK) reiner Polyäthylene spiegelt lediglich die Dichteänderung wider. ϵ' sinkt mit wachsender Temperatur; P in Abhängigkeit von der Temperatur ergibt innerhalb der

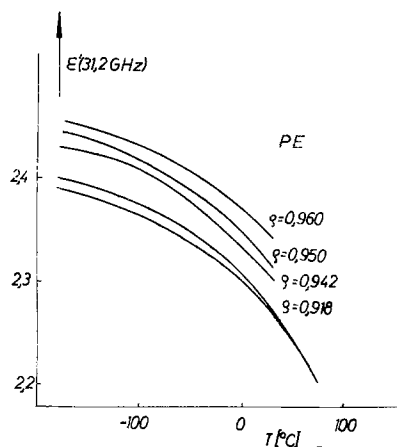


Abb. 6. Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von Polyäthylenen bei 32 GHz (Parameter = Dichte der Proben)

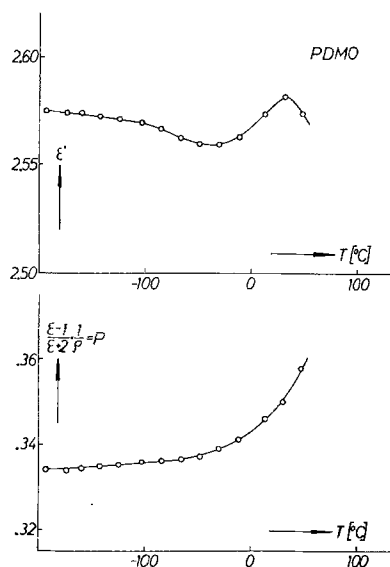


Abb. 7. Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante und der Molpolarisation von Polydekamethylenoxid bei 32 GHz

Meßgenauigkeit eine Gerade. Bei $m = 10$ zeigt sich ein wachsend positiver Temperaturkoeffizient, der aber in der DK wegen der bei höheren Temperaturen stärker werden den Dichteänderung wieder „kompensiert“

wird. Bei $m = 4$ und erst recht $m = 1$ überwiegt völlig der Temperaturkoeffizient der Molpolarisation: ϵ' steigt mit wachsender Temperatur. Die vorliegenden Messungen im fernen IR sollten die Frage klären, ob die wachsende DK, d. h. die wachsende Differenz $(\epsilon' - n^2)$, auf wachsende Intensität der

2. Die Größe der mit einer Torsionsschwingung verbundenen Differenz Δn liegt fast eine Zehnerpotenz niedriger als die in Frage stehende Differenz $(\epsilon' - n^2)$. Sie ist für das Beispiel des PTHF in Abb. 10 aufgetragen. $(\epsilon' - n^2)$ muß also noch eine andere Ursache haben.

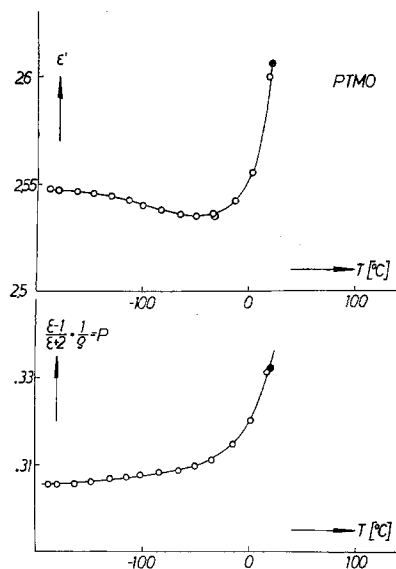


Abb. 8. Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten und der Molpolarisation von Polytetramethylenoxid bei 32 GHz

Skelettschwingungen im sub-mm-Gebiet und ihre Dispersionsstufe zurückzuführen sei. Die Meßergebnisse zeigen eindeutig, daß dies nicht der Fall ist.

1. Die Spektren der Torsions- und Biegeschwingungen im fernen IR zeigen bei den untersuchten Polymeren zwischen -195 , -80 und $+20$ °C kaum eine Änderung ihrer Form, auf keinen Fall eine wesentliche Temperaturabhängigkeit der Gesamtabsorption. Abb. 9 gibt ein Beispiel hierfür.

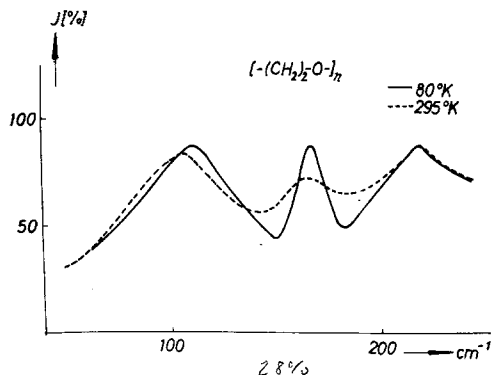


Abb. 9. Absorption von Polyäthylenoxid im fernen Infrarot. — = bei Zimmertemperatur, ---- bei -193 °C

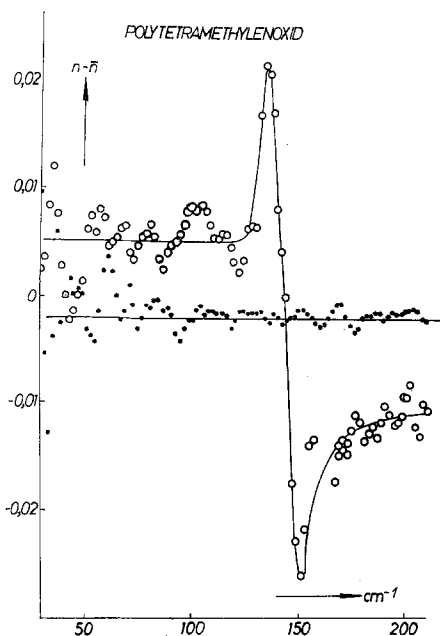


Abb. 10. Variation des Brechungsindex $\Delta n = n - \bar{n}$ von Polytetramethylenoxid im fernen Infrarot. Kleine Punkte: Variation im Leerlauf-Spektrum. (Zugehöriges Spektrum siehe Abb. 2!) $\bar{n} = 1,54$; $2\bar{n}\Delta n = 0,051$; $\epsilon' - n^2 = 0,27$

3. Zusammenhang mit $\tan \delta$ im Mikrowellengebiet

Nach diesen Ergebnissen müssen wir annehmen, daß die Differenz $(\epsilon' - n^2)$ zwischen Mikrowellengebiet und optischem Bereich nicht allein auf der durch die Normalschwingungen verursachten Absorption und Dispersion beruht. Da die *Kramers-Kronig*-Beziehungen aber in jedem Fall gültig bleiben, muß eine im sub-mm-Gebiet vorhandene zusätzliche Absorption die Ursache der erhöhten Molpolarisation sein: Hierfür kommt nur der schon verschiedentlich diskutierte Grundverlust in Frage.*) [Die Frage, ob noch Relaxationseffekte im mm-Wellengebiet auftreten und für die zusätzliche Polarisation verantwortlich sind, sei hier nicht diskutiert; alle bisher gemessenen Verluste im mm-Wellengebiet haben nicht die

*) Neue Untersuchungen ergaben, daß der Grundverlust im sub-mm-Gebiet bei Gläsern wie auch bei Flüssigkeiten tatsächlich ein breites Maximum durchläuft (11).

Form von Relaxationsverlusten, sondern eher von Resonanzausläufern und scheinen auf anharmonischer Kopplung zu Gitterschwingungen zu beruhen (8).]

Viele Gründe sprechen für einen engen Zusammenhang zwischen der zusätzlichen Molpolarisation im Mikrowellengebiet und den Grundverlusten: Es war schon verschiedentlich gezeigt worden, daß die Höhe des Grundverlustes in gleicher Weise variiert wie der Temperaturkoeffizient der Molpolarisation und die Gesamtdifferenz ($\epsilon' - n^2$) (4). Am Beispiel der Polyäther zeigte sich auch, daß das temperaturabhängige Verhalten beider Größen übereinstimmt: Es ist der gleiche „kritische“ Temperaturbereich, in dem der – einem Potenzgesetz mit T folgende – „Untergrundverlust“ auftaucht und in dem die Molpolarisation beginnt, mit wachsender Temperatur anzusteigen (vgl. Abb. 5). Ebenso wurde ein Anstieg des parakristallinen Störparameters bei der gleichen Temperatur beobachtet (8, 10). Weitere Untersuchungen über Ursache und Verhalten dieser Verluste und der mit ihnen verbundenen DK-Änderung sollen folgen.

Unser besonderer Dank gilt Professor G. Allen und Dr. Sid Fewster, University of Manchester, und Dr. G. Chantry, National Physical Laboratory Teddington, die einem von uns (E. A.) die Aufnahme der IR-Spektren mittels Fourierspektrometrie in ihren Laboratorien ermöglichten. Wir danken außerdem der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Wir danken Herrn Dipl.-Phys. Heise und Priv.-Doz. Dr. H. G. Kilian, Institut für Polymere der Universität Marburg, für Röntgenaufnahmen der untersuchten Proben und anregende Diskussionen.

Zusammenfassung

Es wurde die Absorption und Dispersion verschiedener Polyäther im Mikrowellengebiet und im fernen IR untersucht. Mit wachsender Sauerstoffzahl in der Kette werden die Torsions- und Biegeschwingungen wachsend IR-aktiv. Ihre Frequenzlagen ändern sich mit dem zunehmend polaren Charakter der Struktur. Die Analogie zwischen der Verschiebung der Schwingungsfrequenzen

und dem Verlauf der Schmelztemperaturen wird diskutiert.

Mit zunehmend polarem Charakter steigen der Temperaturkoeffizient der Molpolarisation und die Differenz ($\epsilon' - n^2$) der Dielektrizitätskonstanten im Mikrowellengebiet und im optischen Bereich stark an. Ein Vergleich mit der Höhe der Dispersionsstufen im fernen IR und deren Temperaturabhängigkeit ergab, daß diese zusätzliche Polarisierung nicht allein durch die IR-aktiven Banden bedingt ist. Sie muß gekoppelt sein mit dem ebenfalls stark anwachsenden Untergrundverlust im gesamten mm- und sub-mm-Gebiet.

Summary

Absorption and dispersion of several polyethers were measured in the microwave region and in the far infrared. The torsional vibrations become increasingly iractive with increasing number of oxygens in the chain. Their frequencies shift, too, in a manner analogous to the variation of the melting temperatures.

The temperature coefficient of the mol polarization at 32 GHz and the difference ($\epsilon' - n^2$) between microwave and optical dielectric constant rise rapidly with increasing polar character of the structure. It was tried to correlate ($\epsilon' - n^2$) with the overall absorption of the skeletal vibrations. Height and temperature dependence of the far ir dispersion show, however, that the larger part of this additional polarization cannot be accounted for by the resonance absorption bands. It must be correlated with the background loss which extends over the whole mm and sub-mm range and also increases rapidly with increasingly polar structure.

Literatur

- 1) Tadokoro, H., *Macromol. Rev.* **1**, 119 (1967).
- 2) Tasumi, M. und T. Shimanouchi, *J. Mol. Spectr.* **9**, 261 (1962). Tasumi, M. und T. Miyazawa, *J. Chem. Phys.* **43**, 1245 (1965).
- 3) Safford, G. J. und A. W. Naumann, *Macromol. Rev.* **2**, 1 (1967).
- 4) Amrhein, E., *Kolloid-Z. und Z. Polymere* **216/217**, 38 (1967).
- 5) Tadokoro, H. u. Mitarb., *J. Chem. Phys.* **38**, 703 (1963).
- 6) Yoshihara, T., H. Tadokoro und S. Murahashi, *J. Chem. Phys.* **41**, 2902 (1964).
- 7) Imada, K., H. Tadokoro, A. Umehara und S. Murahashi, *J. Chem. Phys.* **42**, 2807 (1965).
- 8) Amrhein, E. und F. H. Müller, *Trans. Far. Soc.* **64**, 666 (1968).
- 9) Kobayashi, S., H. Tadokoro und Y. Chatani, *Macromol. Chemie* **112**, 225 (1968).
- 10) Glenz, W., H. G. Kilian und F. H. Müller, *Kolloid-Z. u. Z. Polymere* **206**, 104 (1965).
- 11) Amrhein E., *Glast. Ber.* (1968), im Druck (Vortrag auf den 8. Int. Glaskongreß London, Juli 1968).

Anschrift der Verfasser:

Dr. E. Amrhein und Prof. Dr. F. H. Müller
Institut für Polymere der Universität
355 Marburg/Lahn, Marbacher Weg 15