

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ  
В ПОЛИМЕТИЛАКРИЛАТЕ И ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТЕ

Л. В. Краснер, Г. П. Михайлов

Введение

В полимерах винилового ряда с различными боковыми полярными радикалами, находящихся в стеклообразном состоянии, наблюдаются дипольные диэлектрические потери релаксационного характера [1, 2]. В этом состоянии движение макромолекулярных цепей полимера сильно заторможено, поэтому можно было предположить, что эти потери обусловлены движением боковых полярных радикалов, вследствие чего они и были названы дипольно-радикальными потерями [1].

Если исследованию дипольно-эластических потерь в полимерах (диэлектрические потери в высоко-эластическом состоянии) посвящено большое количество работ, то о дипольно-радикальных потерях известно сравнительно мало. В то же время изучение этих диэлектрических потерь, характерных для твердого состояния полимеров, представляет интерес еще потому, что как диэлектрики они используются главным образом тогда, когда находятся в стеклообразном состоянии.

В последние годы в литературе многократно сообщалось о наблюдении ниже точки стеклования ( $T_c$ ) так называемых побочных максимумов в ходе  $\text{tg } \delta = \varphi(t)$  у полярных полимеров (полиметилметакрилата (ПММА), полиметилакрилата (ПМА), поливинилхлорацетата, поливинилкарбазола и др.). Броэнс и Мюллер [13], изучая полимерные смеси, заметили, что в поливинилацетате (ПВА) частотная зависимость  $\text{tg } \delta$  имеет максимум, т. е. наблюдаются потери релаксационного характера. Эти авторы считают, что данные дипольные потери могут быть вызваны вращением ацетатных групп около атома кислорода, связывающего эти группы с полимерной цепью.

Турн и Вольф [4] провели сравнение температурных зависимостей диэлектрических и механических потерь на частоте  $2 \cdot 10^6 \text{ гц}$  для некоторых представителей трех гомологических рядов винильных полимеров. Основные закономерности этих характеристик и связь их с химическим строением полимеров были выявлены при изучении высокоэластического состояния. Авторы, наблюдая механические и диэлектрические потери в очень широкой области температур, обнаружили у всех исследованных веществ ниже  $T_c$  несколько областей, в которых  $\text{tg } \delta$  проходит через максимум. В частности, у ПВА на кривой зависимости механических потерь от температуры обнаружены ниже  $T_c$  две ярко выраженные области максимумов и соответствующие им скачки диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$ .

На аналогичной зависимости  $\text{tg } \delta$  диэлектрических потерь для ПВА соответствующие области максимумов, очевидно, накладываются и образуют широкое плато с последующим спадом при очень низких температурах. У ПМА на кривой зависимости  $\text{tg } \delta$  диэлектрических потерь обнаружены ниже  $T_c$  две области максимумов, проявляющиеся в виде плато тоже

из-за взаимного наложения. При этом на температурной зависимости  $\epsilon'$  наблюдается гораздо большее количество скачков.

Авторы отмечают, что побочные максимумы часто накладываются друг на друга и перекрываются спадом потерь эластического состояния, поэтому трудно их разделить и определить их точное положение.

Ввиду недостаточно подробного изучения авторы не связывают каждый из этих максимумов с какой-либо отдельной группой атомов, но указывают, что побочный максимум, который проявляется у всех исследованных веществ в интервале  $-80 \div -100^\circ\text{C}$ , вероятно связан с движением некоторых звеньев парафиновых цепей.

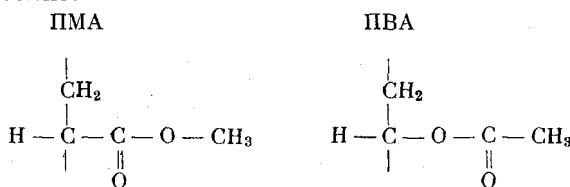
Подробнее диэлектрические потери в стеклообразном состоянии полимера были изучены Михайловым и Борисовой [5] на полиметилметакрилате (ПММА). В этой работе наблюдение температурных зависимостей  $\text{tg } \delta$  пластифицированного и непластифицированного ПММА проводилось на низких частотах, где хорошо проявляются релаксационные процессы в стеклообразном и эластическом состояниях. В работе при помощи пластификации доказано, что потери, отмечаемые при высоких температурах, являются дипольно-эластическими, а при температурах ниже  $T_c$  — дипольно-радикальными.

В работе [16] подвергнуты анализу релаксационные процессы в стеклообразном и эластическом состояниях у ПММА, полиметил- $\alpha$ -хлоракрилата и полиметил- $\alpha$ -цианакрилата в механическом и электрическом полях. Во всех случаях авторы наблюдали в стеклообразном состоянии только одну область, в которой  $\text{tg } \delta$  проходит через максимум. Эти потери они тоже связывают с движением полярного радикала. Авторы этой работы стоят на той точке зрения, что каждому релаксационному процессу соответствует определенная группа атомов, имеющая как бы свою температуру  $T_c$ , ниже которой данный релаксационный процесс практически не наблюдается. Далее предполагается, что у всех этих полимеров релаксационные потери в стеклообразном состоянии связаны с карбометокси-группой. Тем не менее времена релаксации этих потерь изменяются при замещении в  $\alpha$ -положении слабополярных групп атомов на сильно полярные Cl- и CN-группы. Авторы объясняют это изменением внутримолекулярного взаимодействия в полимерах.

Из наших предыдущих исследований [1] и работ других авторов [6] известно, что у полимеров в стеклообразном состоянии величина энергии активации соответствует нескольким килокалориям на моль. Это может указывать на то, что рассматриваемая релаксация связана либо с движением отдельных мономерных звеньев, либо с движением отдельных групп атомов.

Для выяснения природы дипольно-радикальных потерь интересно исследовать и сравнить ряд полимеров с одинаковой основной цепью и различным строением и составом бокового радикала. Задача нашей работы — провести сравнение диэлектрических потерь и поляризации в стеклообразном состоянии полимеров с одинаковой основной цепью и небольшим различием в строении бокового полярного радикала.

Для этого были взяты ПМА и ПВА, мономерные звенья которых имеют следующее строение:



Такое сравнение методом эффективных дипольных моментов [7] может привести к некоторым заключениям о молекулярном взаимодействии и характере движения полярных групп в полимерах.

Несомненный интерес представляет рассмотрение ряда полимеров, у которых широко изменяется строение бокового радикала и основной цепи. Подобное исследование могло бы представить данные для установления особенностей в закономерностях диэлектрических потерь при стеклообразном состоянии.

### Результаты опытов и их обсуждение

На рис. 1 и 2 представлены температурные зависимости  $\epsilon'$  и  $\operatorname{tg} \delta$ , измеренные на ряде частот в ПМА и ПВА соответственно для стеклообразного и эластического состояний. Из рисунков видно, что как у ПМА, так и у ПВА, значения  $\operatorname{tg} \delta$  в области максимума в стеклообразном состоянии значительно меньше этой же величины в эластическом.

Кривые  $\operatorname{tg} \delta = \varphi(t)$  ниже  $T_c$  для ПВА и ПМА отличаются тем, что на высоких частотах у ПВА область максимума  $\operatorname{tg} \delta$  проявляется в виде плато и резко выделяется лишь на низких частотах. Подобный характер

зависимости был обнаружен и в работах [3, 4] для ПВА и ПМА, где на высоких частотах на кривой зависимости  $\operatorname{tg} \delta = \varphi(t)$  тоже наблюдались плато.

В области  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  его значение для ПВА в стеклообразном состоянии в 60 раз меньше  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  в эластическом, а для ПМА эти значения различаются всего лишь в три раза.

Как видно из рис. 1 и 2,  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  для ПМА находится при более низкой температуре, чем у ПВА. Это означает, что у ПМА время релаксации меньше, чем у ПВА, как в стеклообразном, так и в эластическом состоянии.

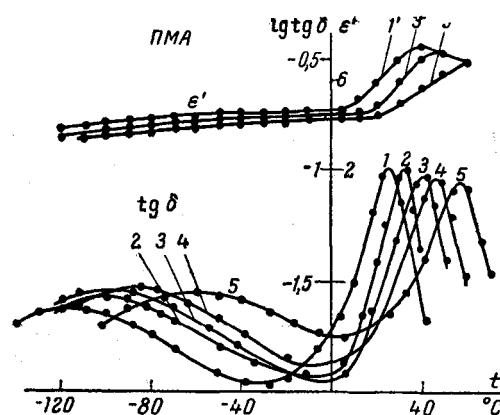
Рис. 1. 1, 1'—20 гц; 2—400 гц, 3, 3'—1 кгц; 4—5 кгц; 5, 5'—89 кгц

Последнее может объясняться более плотной упаковкой молекул ПВА. В работе [8] было показано, что макромолекулы ПВА обладают большей гибкостью, чем, например, молекулы полистирола и поливинилового спирта. Гибкость цепи дает возможность осуществить большое количество конфигураций полимерной молекулы, что способствует более плотной упаковке.

На рис. 3 отражены зависимости  $\lg f_m$  от  $1/T$ , где  $f_m$  — частота, при которой наблюдается  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ , а  $T$  — абсолютная температура. Для стеклообразного состояния эти зависимости — прямые линии, что указывает на экспоненциальную зависимость времени релаксации изучаемых процессов от температуры в форме  $\tau = \tau_0 e^{U/kT}$ . Энергии активации  $U$ , найденные для ПМА и ПВА по наклонам прямых рис. 3, имеют соответственно значения 9,6 и 10,5 ккал/моль, а  $\tau_0 \sim 10^{14}$  сек., т. е. значение, согласующееся с теорией.

Для процесса релаксации, наблюдаемого в эластическом состоянии, энергии  $U$  имеют значения 42,2 и 47,8 ккал/моль. Эти аномально высокие  $U$ , как и  $\tau_0$ , лишены физического смысла и являются лишь характеристиками температурных коэффициентов времени релаксации, которые в случае изучения в широком интервале температур меняются с температурой [9].

На рис. 4, а и б даны круговые диаграммы при различных температурах для ПМА и ПВА. Эти диаграммы представляются в форме дуг окружностей.



При низких температурах дуги очень широки и в данном диапазоне частот имеют правильную форму. При температурах, на несколько градусов выше температуры стеклования  $T_c$ , имеет место искажение дуг со стороны высоких частот. Последняя точка на кривых рис. 4, б получена на частоте  $10^{10}$  Гц.

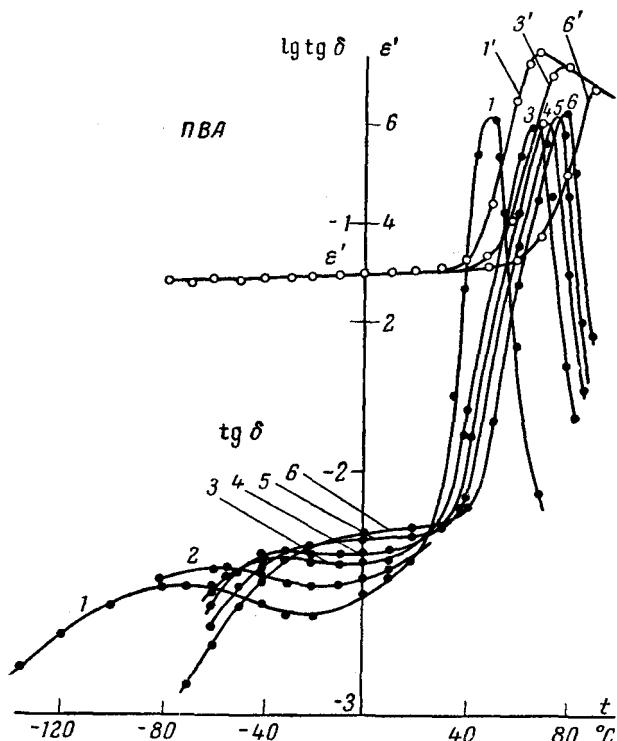


Рис. 2. 1, 1'—20 Гц; 2—50 Гц; 3, 3'—400 Гц; 4—1 кГц;  
5—5' кГц; 6, 6'—10 кГц.

Рисунок показывает, что при всех исследованных температурах высокочастотная часть диаграммы тянется вплоть до  $\epsilon' \approx 3,00$ .

Как предположено в работах [10, 11], искаженные круговые диаграммы для низкомолекулярных веществ указывают на существование двухтрех релаксационных процессов, которые имеют место при высоких частотах, и также описываются дугами.

В полимерах подобное явление, очевидно, вызывается тем, что при температурах выше  $T_{ст}$  диполь может иметь как независимое движение, так и участвовать в движении вместе с молекулярной цепью.

Подобный характер молекулярного движения обусловливает два независимых спектра релаксации, один из которых описывает дипольно-радикальные потери в полимере, вызванные независимым движением бокового радикала, а другой описывает дипольно-эластические потери, вызванные движением полимолекулы вместе с боковым радикалом.

Из круговых диаграмм, приведенных на рис. 4, а, были определены

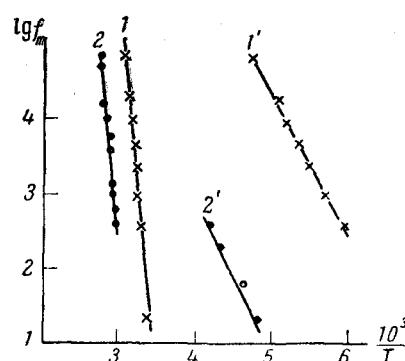


Рис. 3. 1, 2 — ПМА и ПВА, дипольно-эластические потери; 1', 2' — ПМА и ПВА, дипольно-радикальные потери

значения  $\epsilon_0$  и  $\epsilon_\infty$  для релаксационных процессов, существующих в стеклообразном состоянии. Исходя из этих величин, рассчитывался эффективный дипольный момент мономерного звена  $\mu_{\text{эфф}} = \mu \sqrt{g}$  по формуле Харриса и Алдера [12].

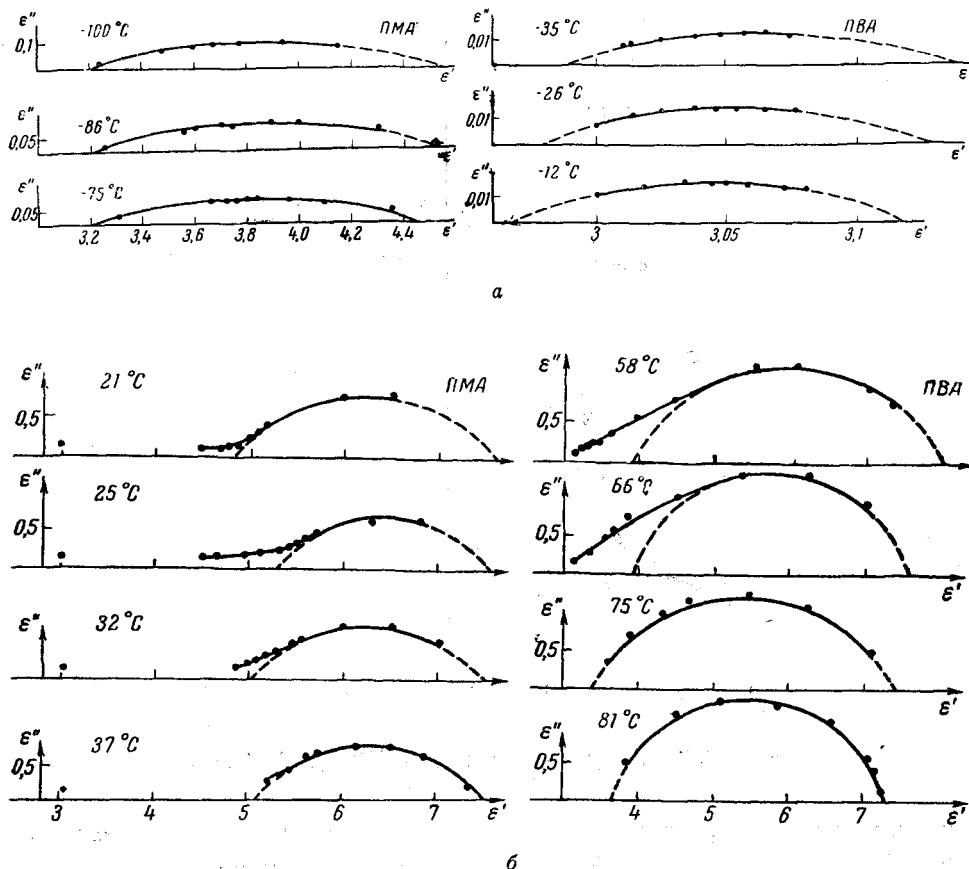


Рис. 4 а, б. Круговые диаграммы при различных температурах для ПМА и ПВА.

Согласно теориям, использованным для нахождения этой величины, она характеризует молекулярное взаимодействие, которым определяется данный процесс релаксации. Дипольный момент конденсированной фазы  $\mu$  рассчитывался также, как в работе [7]. Далее величиной  $(\mu \sqrt{g})_{\text{д.р.}}$  будет обозначаться эффективный дипольный момент, полученный из данных для дипольно-радикальной релаксации (диаграммы, рис. 4, а). Подобные величины, полученные из данных для дипольно-эластической релаксации (диаграммы, рис. 4, б), обозначаются  $(\mu \sqrt{g})_{\text{д.э.}}$ . Величины  $\epsilon_0$  и  $\epsilon_\infty$  для эластического состояния были получены путем выделения низкочастотной релаксации на диаграммах рис. 4, б по методу, предложенному в работах [10, 11].  $\epsilon_0$  и его температурная зависимость, полученные из круговых диаграмм, хорошо согласуются с значениями, определенными непосредственно из температурной зависимости  $\epsilon'$  [13, 14].

Выделение высокочастотного релаксационного процесса, т. е. дипольно-радикальных потерь, существующих выше  $T_c$ , не было проведено из-за недостаточного количества измерений в области высоких частот.

Значения  $(\mu \sqrt{g})_{\text{д.р.}}$  и  $(\mu \sqrt{g})_{\text{д.э.}}$  для ПМА и ПВА даны в таблице.

В таблице приведены также значения  $\mu \sqrt{g}$ , полученные при замене  $\epsilon_\infty$  на  $n^2$ , которые совпадают с таковыми, полученными при определении

Таблица эффективных дипольных моментов для ПМА и ПВА

ПМА					ПВА				
$t^{\circ} \text{C}$	$(\mu V g)_{D, \text{д.р.}}$	$t^{\circ} \text{C}$	$(\mu V g)_{D, \text{д.э.}}$	$\mu V g D$	$t^{\circ} \text{C}$	$(\mu V g)_{D, \text{д.р.}}$	$t^{\circ} \text{C}$	$(\mu V g)_{D, \text{д.э.}}$	$\mu V g D$
-100	0,6	21	1,0	1,8	-40	0,3	58	1,4	2,1
-86	0,6	25	0,9	1,8	-35	0,3	66	1,3	2,0
-75	0,7	32	0,9	1,8	-26	0,2	70	1,5	2,0
-30	0,7	37	1,0	1,8	-12	0,3	81	1,4	2,0
-19	0,8	41	0,9						
-1	0,8	50	0,9	1,8					

статической поляризации этих полимеров. Эта величина должна характеризовать, очевидно, полную молекулярную поляризацию, существующую при данной температуре; в таблице она обозначена, как  $\mu V g$ . Величины  $(\mu V g)_{D, \text{д.р.}}$  для температур  $-30^{\circ}$ ,  $-19^{\circ}$ ,  $-1^{\circ}$  получены из данных круговых диаграмм для ПМА, приведенных в работе [15].

Из таблицы видно, что величины  $\mu_{\text{эфф}}$  в стеклообразном состоянии исследованных полимеров значительно ниже, чем в эластическом. Такое понижение  $\mu_{\text{эфф}}$  может указывать на сильную корреляцию диполей. Сравнение величин  $\mu_{\text{эфф}}$  ПВА и ПМА в стеклообразном состоянии показывает, что у ПВА они значительно ниже, чем у ПМА.

Некоторое объяснение этому экспериментальному факту можно дать, если предположить, что гибкие боковые радикалы способны коррелироваться сильнее, чем жесткие. Очевидно, в ПВА в стеклообразном состоянии диполи коррелируются сильнее, чем в ПМА, так как в ПВА полярная ацетатная группа присоединена к цепи через эфирный кислород. По этой же причине увеличивается и время релаксации дипольно-радикальных потерь в ПВА по сравнению с ПМА.

Из данных таблицы видно, что в стеклообразном состоянии  $\mu_{\text{эфф}}$  у ПМА несколько возрастает с температурой, а в эластическом состоянии остается без изменений.

Интересно отметить, что выше  $T_c$  соотношение между  $\mu_{\text{эфф}}$  ПМА и ПВА обратно тому, что имелось в стеклообразном состоянии. Очевидно, повышение  $\mu_{\text{эфф}}$  ПВА по сравнению с  $\mu_{\text{эфф}}$  ПМА в эластическом состоянии происходит за счет большой гибкости макромолекул ПВА.

### Выводы

1. Сравнение диэлектрических потерь и поляризации ПМА и ПВА показало, что различие в строении бокового радикала у этих полимеров сказывается на характере теплового движения и молекулярного взаимодействия как в стеклообразном, так и в эластическом состоянии. При этом более гибкий боковой радикал в ПВА коррелируется сильнее, что повышает время релаксации и уменьшает  $\mu_{\text{эфф}}$  в стеклообразном состоянии.

2. В эластическом состоянии в исследованных полимерах существуют дипольно-радикальные потери, которые накладываются на дипольно-эластические.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
1 XII 1958

### ЛИТЕРАТУРА

- Г. П. Михайлов, Ж. техн. физ., 11, 1395, 1951.
- Г. П. Михайлов, Успехи химии, 24, 7, 875, 1955.
- O. Broeens, F. H. Möller, Kolloid. Z., 140, 121, 1955.
- H. Thurn, K. Wolf, Kolloid. Z., 148, 16, 1956.

5. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Ж. техн. физ., 26, 1924, 1956.
6. K. Deutsh, E. A. Hoff, W. Reddish, J. Polymer Sci., 13, 565, 1954.
7. Л. Л. Бурштейн, Г. П. Михайлов, Ж. техн. физ., 27, 4, 688, 1957.
8. А. А. Тагер, В. А. Каргин, Колloid. ж., 14, 367, 1952.
9. Н. И. Шишкин, Ж. техн. физ., 26, 7, 1461, 1956.
10. D. W. Davidson, R. H. Cole, J. Chem. Phys., 19, 1484, 1951.
11. F. X. Harriman, R. H. Cole, J. Chem. Phys., 23, 1754, 1955.
12. F. Harris, B. Alder, J. Chem. Phys., 21, 6, 1953.
13. R. Fuoss, D. Mead, J. Amer. Chem. Soc., 63, 2832, 1941.
14. R. Fuoss, D. Mead, J. Amer. Chem. Soc., 64, 2389, 1942.
15. G. Offergeld, Диссертация, Брюссель, 1957.

**INVESTIGATION OF THE DIELECTRIC LOSSES IN POLYMETHYLACRYLATE  
AND IN POLYVINYLCETATE**

***L. V. Krasner and G. P. Mikhailov***

S u m m a r y

A study has been made of the dielectric losses and the polarization in the vitreous and elastic states of the polymethylacrylate (PMA) and polyvinylacetate (PVA) polymers, differing in the structure of the side chain polar radical. Runs were made over the range of frequencies 20 Hz — 100 kHz and of temperatures —120°—180° C.

It has been found that the more flexible side chain radical of the PVA facilitates a stronger correlation of the dipoles in the vitreous state, leading to an increase in the duration of relaxation and a decrease in  $(\mu V g)$  of PVA as compared to the  $(\mu V g)$  of PMA.

A treatment of the data based on the circular diagram method made it possible to establish the existence of dipole-radical losses superimposing on the dipole-elastic state at temperatures above the vitrification temperature  $T_g$ .