

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНЫХ ДИПОЛЬНЫХ МОМЕНТОВ
СОПОЛИМЕРОВ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА СО СТИРОЛОМ**

Т. И. Борисова, Г. П. Михайлов

Если изучение диэлектрической релаксации в полимерах позволяет раскрыть особенности теплового движения больших молекул, то исследование эффективных дипольных моментов дает возможность судить о характере молекулярных взаимодействий в полимере.

Имеется много работ, в которых изучались эффективные дипольные моменты и так называемый фактор корреляции g полимеров в массе на основании данных статической поляризации. Как правило, результаты этих работ относятся к очень узкому интервалу температур, где удается наблюдать статические величины диэлектрической проницаемости. Поэтому судить об изменениях молекулярных взаимодействий с температурой исходя из такого рода исследований весьма затруднительно.

Более обещающим в этом отношении является метод расчета эффективных дипольных моментов $\mu\sqrt{g}$ из температурно-частотных зависимостей обобщенной диэлектрической проницаемости, хотя точность определения величины $\mu\sqrt{g}$ здесь, несомненно, ниже.

В данной работе рассчитаны эффективные дипольные моменты сополимеров метилметакрилата (ММА) со стиролом на основании экспериментального материала, изложенного в нашей предыдущей работе [1].

Расчетные формулы

Эффективные дипольные моменты вычисляли на основании выводов статистической теории поляризации Харриса и Алдера [2]. Эти выводы были распространены на случай двухкомпонентной системы в работе Бурштейн и Михайлова [3]:

$$\frac{kT}{4\pi N_A} \left[\frac{(2\epsilon_0 + 1)(\epsilon_0 - 1)}{\epsilon_0} \cdot \frac{M_1 x_1 + M_2 x_2}{\rho} - \frac{(2\epsilon_0 + 1)(\epsilon_0 + 2)}{\epsilon_0} \left\{ \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} V_1 x_1 + \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} V_2 x_2 \right\} \right] = \mu^2 g x_2. \quad (1)$$

Здесь ϵ_0 — статическая диэлектрическая проницаемость, M — молекулярный вес, x — молярная концентрация, n — оптический показатель преломления, V — молярный объем. Индекс 1 относится к неполярной, а индекс 2 — к полярной составляющей смеси. ρ — плотность сополимера, $\mu\sqrt{g}$ — эффективный дипольный момент, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, N_A — число Авогадро.

Для расчетов эффективных дипольных моментов удобно использовать формулу Харриса и Алдера в следующем виде:

$$\mu\sqrt{g} = 4,26 \cdot 10^{-21} \cdot \sqrt{\frac{T}{x_2}} \cdot \frac{M_1 x_1 + M_2 x_2}{\rho} \cdot \frac{2\epsilon_0 + 1}{\epsilon_0} \left[(\epsilon_0 - 1) - (\epsilon_0 + 2) \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right]. \quad (2)$$

Здесь n — оптический показатель преломления сополимера.

Как и в нашей предыдущей работе [4], мы применили метод круговых диаграмм [5] и метод Фуосса и Кирквуда [6]. Первый дает формальную возможность разделить частично совмещенные релаксационные процессы и определить равновесные диэлектрические проницаемости ϵ_0 и ϵ_∞ , относящиеся к каждому из них.

Вычисления эффективных дипольных моментов по методу Фуосса и Кирквуда проводили исключительно для сравнения, так как границы его практического использования, как указывалось ранее, значительно уже.

Расчет μV^g сополимеров по методу Фуосса и Кирквуда с учетом теории поляризации Харриса и Алдера были сделаны по формуле, полученной в настоящей работе:

$$\mu V^g = 6,02 \cdot 10^{-21} \sqrt{\frac{T}{\alpha x_2} \cdot \frac{M_1 x_1 + M_2 x_2}{\rho} \cdot \epsilon_m'' \left[2 \left(1 - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) + \frac{1}{\epsilon_m'^2} \left(1 + 2 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \right]} \quad (3)$$

α — параметр распределения времен релаксации; $\epsilon_m'' = \epsilon_m' \cdot \operatorname{tg} \delta_{\text{макс}}$; ϵ_m' — значение диэлектрической проницаемости, соответствующее $\operatorname{tg} \delta_{\text{макс}}$. Остальные обозначения те же.

Построение круговых диаграмм

На рис. 1, а, б представлены круговые диаграммы $\epsilon'' = \phi(\epsilon')$ при нескольких температурах, построенные для сополимеров с содержанием MMA 80,5 и 55,5%. Аналогичные зависимости для сополимеров других соотношений MMA и стирола опущены, так как они не имеют принципиальных отличий от приводимых здесь.

Как и следовало ожидать, характер круговых диаграмм, построенных на основании частотных зависимостей $\operatorname{tg} \delta$ и ϵ' , полностью соответствует представлениям о существовании при одной и той же температуре двух независимых релаксационных процессов. В данном диапазоне частот при низких температурах наблюдаются диэлектрические потери, обусловленные ориентацией групп с малыми временами релаксации. При повышении температуры, вследствие различия кажущихся энергий активации обоих процессов, τ дипольно-эластического процесса падает значительно быстрее, чем дипольно-радикального. Вследствие этого при достаточно высоких температурах наступает сближение времен релаксации, что позволяет наблюдать оба процесса в сравнительно доступном диапазоне частот. Эффект частичного наложения удается исключить, применяя упомянутый выше метод разделения дисперсий [5].

При небольших степенях совмещения может быть выделен как низкочастотный процесс (дипольно-эластические потери, рис. 1, а), так и высокочастотный (дипольно-радикальные потери, рис. 1, б). При дальнейшем повышении температуры такое формальное разделение процессов становится неопределенным, так как оба они совмещены в высокой степени, и круговая диаграмма представляет собою фактически одну, несколько искаженную дугу (рис. 1, а, 131,5°). По-видимому, попытка разделить в данном случае оба процесса лишена физического содержания. Вероятно, при $\tau_{\text{дип. эласт}} = \tau_{\text{дип. радик}}$ наблюдается один вид теплового движения, при котором боковые радикалы жестко связаны с цепью и движутся вместе с ней как одна целая система. Такое тепловое движение может характеризоваться только одним спектром времен релаксации. В пользу этого говорит то, что в температурно-частотном интервале, соответствующем области выше той, где $\tau_{\text{дип. эласт}} = \tau_{\text{дип. радик}}$, никогда не наблюдаются диэлектрические потери двух типов, а всегда только одного из них. К сожалению, в настоящее время экспериментальный материал еще недостаточно обширен, чтобы сказать, каков характер спектра времен релаксации при температурах и частотах выше этой «критической» точки.

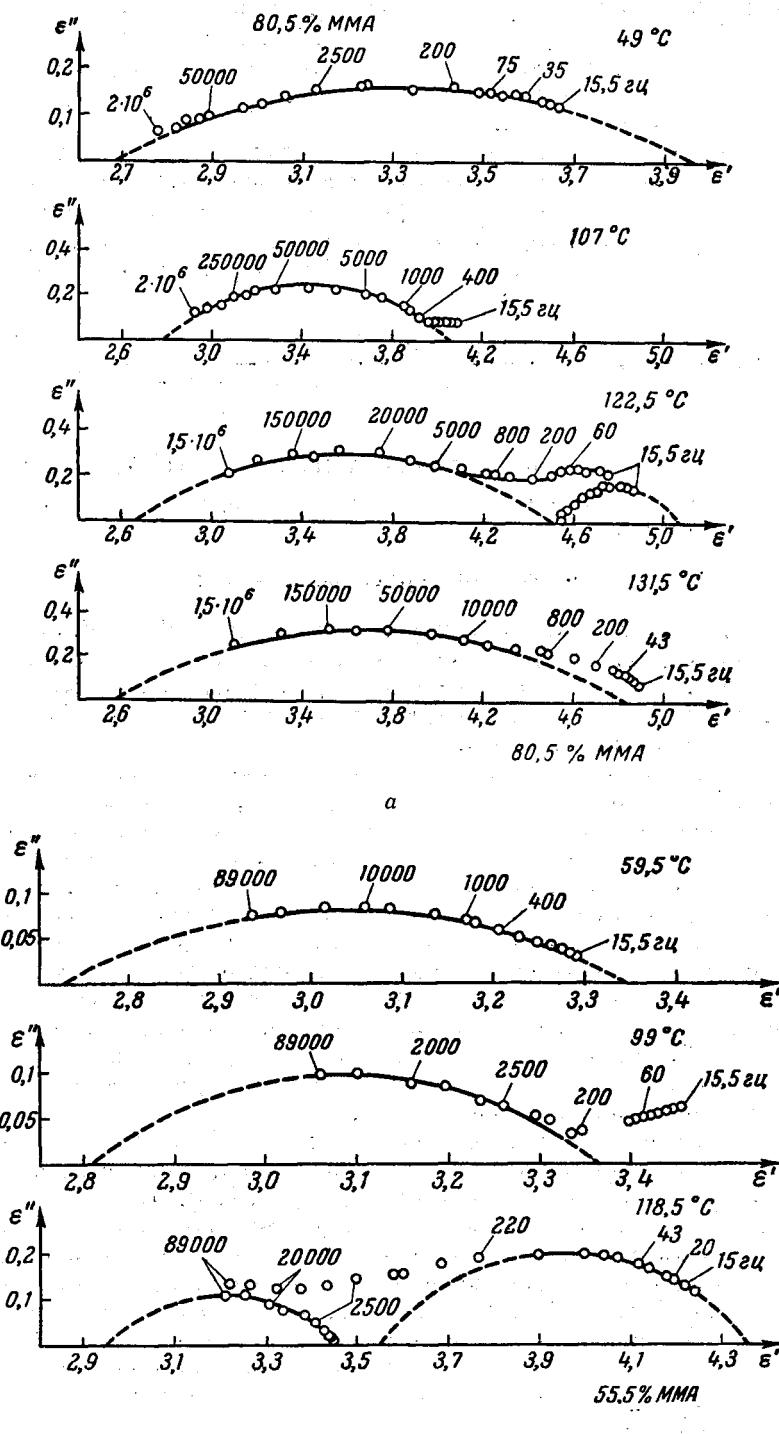


Рис. 1. Круговые диаграммы обобщенной диэлектрической проницаемости для сополимеров стирола: а — с 80,5% метилметакрилата; б — с 55,5% метилметакрилата

Расчет дипольных моментов

На основании данных о диэлектрической проницаемости, полученных из круговых диаграмм, по формуле (2) были вычислены эффективные дипольные моменты на мономерное звено макромолекулы.

В соответствии с точкой зрения о существовании двух независимых спектров релаксации получены значения $\mu\sqrt{g}$, соответствующие двум этапам установления ориентации в полимере в электрическом поле. При относительно низких температурах и высоких частотах поляризация полимерного образца обусловлена только ориентацией дипольных групп с малыми τ . Соответствующая диэлектрическая релаксация описывается диэлектрической проницаемостью ϵ'_1 , значения которой в зависимости от частоты меняются от ϵ_{∞_1} до ϵ_{0_1} . Эффективный дипольный момент ($\mu\sqrt{g}$)_{д.р.}, рассчитанный исходя из этих величин (при этом в формуле (2) n^2 следует заменить на ϵ_{∞_1}), отражает те конфигурации молекулы и те молекулярные взаимодействия, которые имеют место в полимере в стеклообразном состоянии и обусловлены только данным дипольно-радикальным процессом. Эффективный дипольный момент, полученный при расчете по той же формуле, но с величиной n^2 , учитывает ориентацию не только данного дипольно-радикального процесса, а и всех тех, которые имеют место в полимере при поляризации в электрическом поле данной частоты. Это своего рода «квазистатическая» величина эффективного дипольного момента ($\mu\sqrt{g}$)₁.

При более высокой температуре, когда ориентационное движение диполей сопровождается перемещением сегментов макроцепи, поляризация в электрическом поле создается совокупным смещением всех групп, для которых $\tau \leqslant$ периода приложенного поля. Диэлектрическая релаксация, наблюдаемая в этой области частот и температур, описывается значениями ϵ'_2 , пределы изменения которых определяются величинами ϵ_{∞_2} и ϵ_{0_2} .

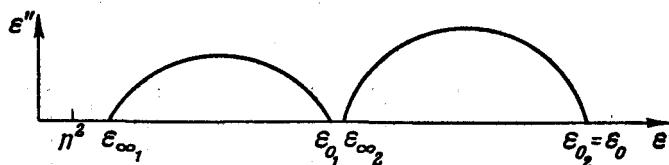


Рис. 2. Схематическое изображение круговых диаграмм обобщенной диэлектрической проницаемости при наличии двух независимых спектров релаксации. n^2 — квадрат оптического показателя преломления

Сказанное можно иллюстрировать схемой рис. 2, где ϵ_{∞_1} должно быть близко к n^2 (практически ϵ_{∞_1} всегда несколько больше n^2); ϵ_{0_1} может быть больше, меньше или равно ϵ_{∞_2} , а ϵ_{0_2} тождественно статической диэлектрической проницаемости.

С этой точки зрения становится понятным физический смысл эффективного дипольного момента, рассчитанного исходя из значений ϵ_{∞_2} и ϵ_{0_2} , с одной стороны, и n^2 и $\epsilon_{0_1} \equiv \epsilon_0$, с другой. Обозначим их соответственно $(\mu\sqrt{g})_{д.р.}$ и $(\mu\sqrt{g})_2$. Первый определяет только те изменения молекулярных взаимодействий и структуры, которые обусловлены дипольно-эластической ориентацией. Что касается момента $(\mu\sqrt{g})_2$, то он отражает интегральный эффект всех ориентационных процессов, которые имеют место в полимере при частотах поля от оптических до 0. Естественно, что эффективный дипольный момент $(\mu\sqrt{g})_2$ должен совпадать с тем, что мы имеем при исследовании статической поляризации полимера.

Значения эффективных дипольных моментов, вычисленные в соответствии с вышеизложенным, представлены в таблице (стр. 578—579).

Эффективные дипольные моменты сополимеров MMA со стиролом

Дипольно-радикальные потери				Дипольно-эластические потери			
T, °C	$(\mu V \bar{g})_{d.p.}$	$(\mu V \bar{g})_1$	$\mu V \bar{g}$ по [6]	T, °C	$(\mu V \bar{g})_{d.e.}$	$(\mu V \bar{g})_2$	$\mu V \bar{g}$ по [6]
	D	D	D		D	D	D
18% MMA							
31	0,9	1,3	1,1	111,5	1,4	2,0	1,4
60,5	0,9	1,4	1,0	118	1,3	1,9	1,3
80,5	1,0	1,4	0,8	112	1,3	2,0	1,2
100,5	1,0	1,5		127	1,3	1,9	1,1
24,4% MMA							
31,5	0,9	1,3	1,0	117,5	1,3	2,0	1,4
56	0,9	1,3	1,0	122,5			1,4
70	1,0	1,4	1,0	127			1,3
91	1,0	1,4	0,9				
117,5	1,0	1,4					
40,5% MMA							
19	1,0	1,3	1,6	101	1,2	1,9	
30	1,0	1,3	1,4	109,5	1,3	2,0	1,1
40,5	1,0	1,3	1,2	117	1,3	1,9	1,3
49,5	1,0	1,3	1,2	112,5	1,2	1,9	1,2
59	1,0	1,3	1,1	127,5	1,2	1,9	1,2
70	1,0	1,3	1,1				
81,5	1,0	1,3	1,0				
92,5	1,0	1,3	1,0				
101	1,0	1,2					
55,5% MMA							
21,5	0,9	1,2	1,1	109	1,1	1,8	1,1
30	0,9	1,2	1,1	114,5	1,1	1,9	
49,5	0,9	1,2	1,0	118,5	1,1	1,9	1,2
59,5	0,9	1,2	1,0	124	1,0	1,9	1,1
69	0,9	1,2	1,0	129,5	1,1	1,8	1,1
80	0,9	1,2	1,0				
89	0,9	1,3	1,0				
99	0,9	1,3	1,1				
109	0,9	1,3					
114,5	0,9	1,4					
118,5	0,9	1,4					
124	1,0	1,5					
80,5% MMA							
19,5	1,1	1,3	1,4	115	0,7	1,75	1,1
29	1,1	1,3	1,3	122,5	0,7	1,8	1,0
40,5	1,1	1,3	1,2	129		1,75	
49	1,1	1,3	1,2	131,5		1,8	
58,5	1,1	1,3	1,2	137		1,8	
69	1,1	1,3	1,1				
77,5	1,1	1,3	1,1				
87,5	1,1	1,4	1,1				
96,5	1,2	1,4	1,1				
107	1,2	1,5	1,2				
115	1,3	1,5	1,4				
122,5	1,4	1,6	1,5				
129		1,7	1,5				
131,5		1,8	1,5				
137		1,8	1,7				

T, °C	Дипольно-радикальные потери			T, °C	Дипольно-радикальные потери		
	$(\mu V \bar{g})_{\text{д.р.}}$	$(\mu V \bar{g})_1$	$\mu V \bar{g}$ по [6]		$(\mu V \bar{g})_{\text{д.р.}}$	$(\mu V \bar{g})_2$	$\mu V \bar{g}$ по [6]
	D	D	D		D	D	D
90,2% MMA							
31	1,1	1,4	1,3	85	1,2	1,4	1,2
46,5	1,1	1,3	1,2	95	1,2	1,4	1,2
56,5	1,1	1,3	1,2	105,5	1,2	1,4	1,3
70,5	1,1	1,4	1,2	114,5	1,2	1,5	1,3
82	1,1	1,4	1,2	125	1,2	1,6	1,4
95	1,2	1,4	1,2				
106	1,2	1,4	1,2				
112	1,2	1,5	1,2				
125	1,3	1,5	1,3				
99,2% MMA							
93,3% MMA							
34,5	1,1	1,4	1,3	34	1,2	1,4	1,3
44	1,2	1,4	1,3	45	1,2	1,5	1,3
60	1,2	1,4	1,3	60	1,2	1,4	1,3
74,5	1,2	1,4	1,2	75	1,0	1,5	1,2
				81,5	1,2	1,5	1,2
				94	1,2	1,5	1,2
				102	1,2	1,5	1,3
				110	1,2	1,5	1,3
				120,5	1,6	1,6	1,3

Ограничимся рассмотрением результатов, полученных по методу круговых диаграмм. Из таблицы видно, что изменение концентрации полярной компоненты влияет на величину эффективного дипольного момента. $(\mu V \bar{g})_{\text{д.р.}}$ при увеличении содержания MMA от 18 до 55,5% меняется незначительно, в пределах погрешности измерений, имея в среднем величину $0,9 \pm 1,0$. Далее, с ростом концентрации MMA, $(\mu V \bar{g})_{\text{д.р.}}$ возрастает до значения 1,2, что совпадает с данными для полиметилметакрилата [4]. Та же закономерность свойственна и величине $(\mu V \bar{g})_1$.

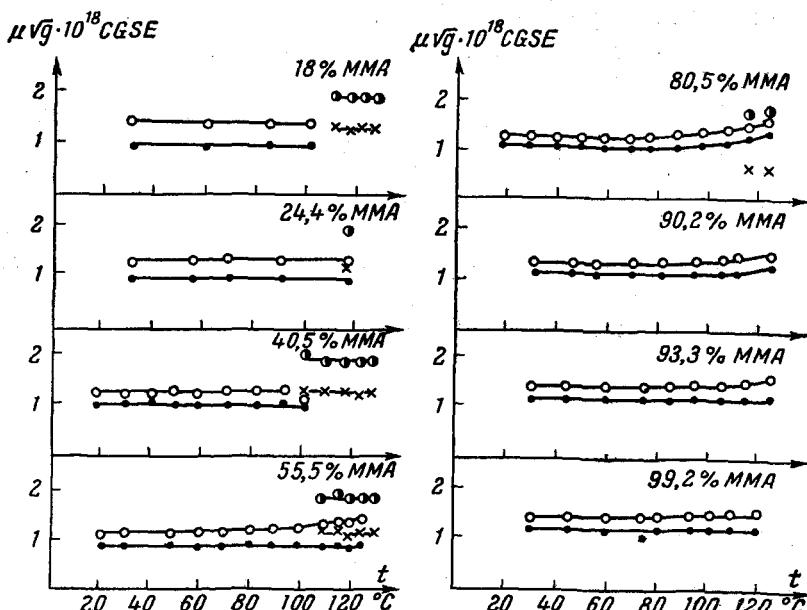


Рис. 3. Температурные зависимости значений эффективных дипольных моментов для сополимеров метилметакрилата со стиролом различной концентрации

● — $(\mu V \bar{g})_{\text{д.р.}}$; ○ — $(\mu V \bar{g})_1$; ✕ — $(\mu V \bar{g})_{\text{д.а.}}$; ■ — $(\mu V \bar{g})_2$

Интересен характер концентрационной зависимости дипольных моментов $(\mu \sqrt{g})_{\text{д.в.}}$ и $(\mu \sqrt{g})_2$. Их изменения более ощутимы, чем величины дипольно-радикального процесса. $(\mu \sqrt{g})_{\text{д.в.}}$ уменьшается с ростом содержания MMA от 18 до 80,5% от значения 1,35 до 0,7. То же можно сказать и о моменте $(\mu \sqrt{g})_2$: его величина падает от 2,0 до 1,8, что находится в полном согласии с результатами работы Бурштейн [7] и является доказательством возрастания внутримолекулярного взаимодействия с увеличением концентрации MMA. Температурные зависимости эффективных дипольных моментов сополимеров исследованного состава представлены на рис. 3.

В пределах точности измерений величины $(\mu \sqrt{g})_{\text{д.р.}}$ и $(\mu \sqrt{g})_1$ остаются постоянными в интервале температур от комнатной до $+120 \div 130^\circ$. Такое же постоянство значений характерно и для $(\mu \sqrt{g})_{\text{д.в.}}$ и $(\mu \sqrt{g})_2$, хотя область температур, для которых получены эти данные, значительно уже.

Ранее нами были исследованы температурные зависимости эффективных дипольных моментов некоторых полиэфиров метакриловой кислоты [4]. Было найдено, что зависимость $\mu \sqrt{g} = \varphi(t^\circ)$ для указанных полимеров состоит из трех участков. В свете изложенных в настоящей работе экспериментальных данных первый участок зависимости $\mu \sqrt{g} = \varphi(t^\circ)$, где $\mu \sqrt{g} = \text{const}$, соответствует величине $(\mu \sqrt{g})_{\text{д.р.}}$, которая также не меняется при повышении температуры. Третью ступень, отчетливо наблюдаемую для полипропилметакрилата и полибутилметакрилата, несомненно следует отождествить с $(\mu \sqrt{g})_{\text{д.в.}}$.

Выводы

Результаты исследований эффективных дипольных моментов сополимеров MMA со стиролом, так же как и некоторых полиэфиров метакриловой кислоты, показывают, что в соответствии со сложным характером теплового движения следует ввести понятие о двух независимых эффективных дипольных моментах $(\mu \sqrt{g})_1$ и $(\mu \sqrt{g})_2$.

При повышении температуры величины $(\mu \sqrt{g})_1$ и $(\mu \sqrt{g})_2$ для сополимера данного состава остаются постоянными в пределах точности измерений и расчета. С ростом концентрации MMA в сополимере значение $(\mu \sqrt{g})_1$ увеличивается, а $(\mu \sqrt{g})_2$ падает. Возможно, это является одной из причин одновременного повышения $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ дипольно-радикальных потерь и понижения $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ дипольно-эластических.

Увеличение концентрации MMA, по-видимому, ослабляет межмолекулярные взаимодействия в сополимере в стеклообразном состоянии, чему соответствует рост величин $(\mu \sqrt{g})_{\text{д.р.}}$ и $(\mu \sqrt{g})_1$, и усиливает внутримолекулярные в высокоэластическом, так как $(\mu \sqrt{g})_{\text{д.в.}}$ и $(\mu \sqrt{g})_2$ падают.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
11 XII 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. И. Борисова, Г. П. Михайлов. Высокомолек. соед., 1, 463, 1959.
2. F. E. Harris, B. J. Alder, J. Chem. Phys., 21, 6, 1953.
3. Л. Л. Бурштейн, Г. П. Михайлов, Ж. техн. физ., 27, 688, 1957.
4. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Ж. техн. физ., 28, 132, 1958.
5. R. H. Cole, D. W. Davidson, J. Chem. Phys., 20, 1389, 1958.
6. R. Fuoss, J. Kirkwood, J. Amer. Chem. Soc., 63, 385, 1941.
7. Л. Л. Бурштейн, Диссертация. ИВС, АН СССР, 1957.

**INVESTIGATION OF THE EFFECTIVE DIPOLE MOMENTS
OF METHYLMETHACRYLATE-STYRENE COPOLYMERS****T. I. Borisova, G. P. Mikhailov****S u m m a r y**

With the aid of the circular diagram and the Fuoss and Kirkwood methods the effective dipole moments of the methylmethacrylate monomer unit as a function of its concentration in the copolymer with styrene has been calculated on the basis of the temperature frequency correlations of the generalized dielectric constant. With growth in concentration of the methylmethacrylate the values of the effective dipole moments corresponding to the molecular relaxation of the vitreous state of the polymer increase, whereas the analogous quantities for the case of the high elastic state diminish.

No changes in the effective dipole moments with the temperature have been observed in the temperature range investigated.