

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНЫХ ДИПОЛЬНЫХ МОМЕНТОВ α- И β-ХЛОРЗАМЕЩЕННЫХ ПОЛИАЛКИЛМЕТАКРИЛАТОВ

Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова

Изучение методом диэлектрических потерь молекулярной релаксации некоторых полихлоралкилметакрилатов и сравнение полученных данных с результатами аналогичных исследований полиалкилметакрилатов выявило ряд особенностей, которые связаны с введением в цепь полимера второй полярной группы [1]. В частности, введение атома хлора в α-положение повышает времена релаксации τ дипольноэластических (д. э.) и дипольнорадикальных (д. р.) потерь. В то же время присоединение СCl на конце боковой цепи (в β-положение) влияет только на τ д. э. процесса.

У хлорзамещенных полимеров рассматриваемого ряда наблюдается резкое повышение значений $\text{tg}\delta_{\text{макс}}$ д. э. потеря, тогда как максимальные величины $\text{tg}\delta$ д. р. потеря почти не меняются.

Эти явления можно попытаться объяснить путем анализа спектров времен релаксации д. э. и д. р. потеря и эффективных дипольных моментов, рассчитанных на мономерное звено макромолекулы.

Исследование эффективных дипольных моментов ($\mu\sqrt{g}$) и их температурных зависимостей может служить методом изучения молекулярных взаимодействий в полимерах. Сопоставление результатов исследования эффективных дипольных моментов полимеров в разбавленных растворах и в конденсированном состоянии позволило сделать вывод о том, что в высокоэластическом состоянии в полимерах и сополимерах преобладающим является внутримолекулярное взаимодействие [2].

Рост времен релаксации у хлорзамещенных полимеров рассматриваемого ряда и характер изменений максимальных значений $\text{tg}\delta$ свидетельствуют о специфичности влияния второй полярной группы, в зависимости от способа ее присоединения, на молекулярные взаимодействия в полимере.

Возникает вопрос, какими изменениями молекулярных взаимодействий сопровождается замещение неполярной группы на полярную, и можно ли судить об этом на основании температурных зависимостей параметра распределения времен релаксации α и $\mu\sqrt{g}$, рассчитанных из температурно-частотных кривых обобщенной диэлектрической проницаемости.

Экспериментальные данные и методика расчета

Были изучены температурные зависимости эффективных дипольных моментов и параметров распределения времен релаксации для полимеров, перечисленных в табл. 1. Там же приведены плотность ρ и оптический показатель преломления n_D , необходимые для расчетов $\mu\sqrt{g}$.

Структурные формулы этих полимеров, а также методика приготовления образцов и измерения $\text{tg}\delta$ и ϵ' были изложены нами ранее [1], поэтому здесь их описание не дается.

Вычисление эффективных дипольных моментов проводили в соответствии со статистической теорией Харриса и Алдера [3], используя найденные из круговых диаграмм [4] равновесные значения диэлектрической

проницаемости. Мы не приводим здесь детали расчета $\mu\sqrt{g}$ и a , так как это было сделано ранее [5, 6].

Экспериментальные данные представлены в виде круговых диаграмм в комплексной плоскости обобщенной диэлектрической проницаемости

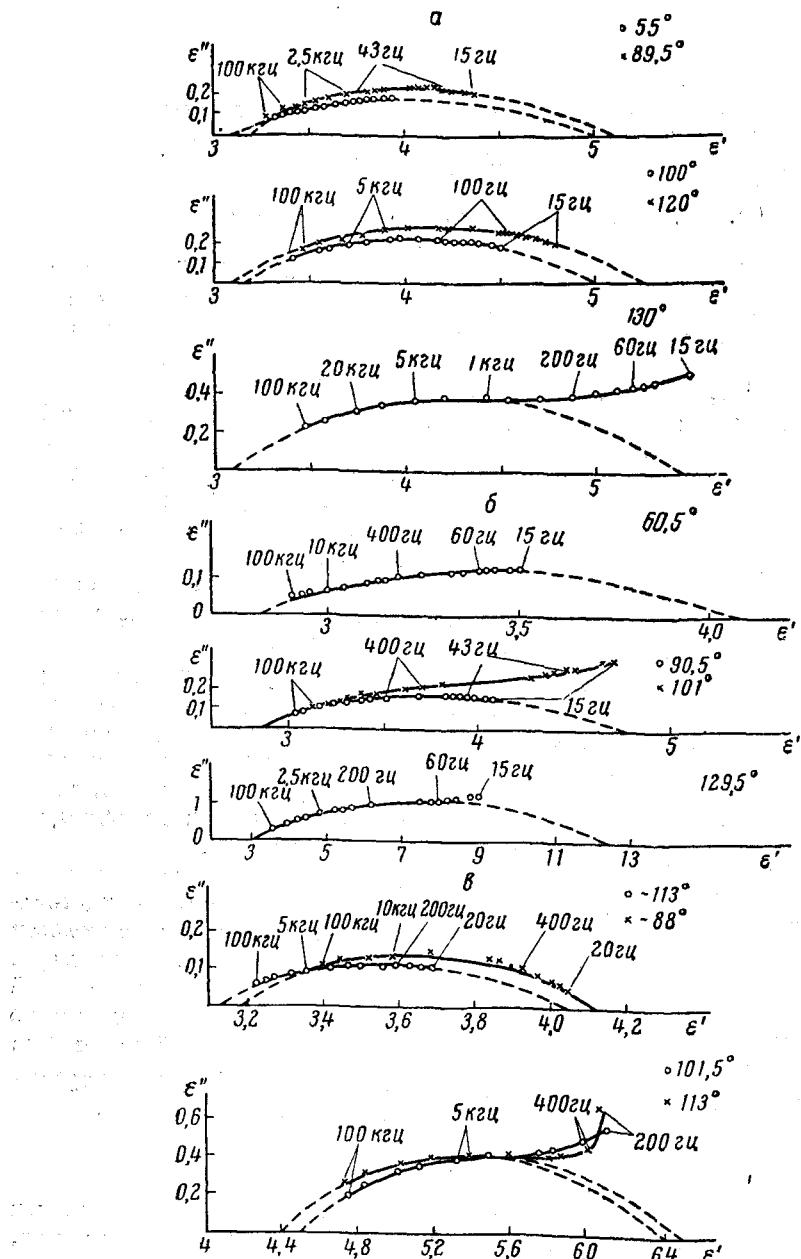


Рис. 1. Зависимости $\epsilon'' = \phi(\epsilon')$ и построение круговых диаграмм для ПМ- α -ХА (а), для ПЭ- α -ХА (б), для П- β -ХЭМА (в)

$\epsilon'' = \phi(\epsilon')$. Параметром является температура. Некоторые из круговых диаграмм воспроизведены на рис. 1, а, б, в.

Как видно из рисунков, экспериментальные точки в каждом случае укладываются на участок дуги окружности. Путем экстраполяции, продолжая дугу до пересечения с осью абсцисс, мы получаем равновесные

значения диэлектрической проницаемости ϵ_0 и ϵ_∞ . Первое из них соответствует диэлектрической проницаемости полимера при данной температуре в постоянном поле, второе — в поле бесконечно высокой частоты.

Таблица 1
Плотность и оптический показатель преломления некоторых полихлоралкилметакрилатов

Название полимера	Условное обозначение	ρ при 20° , г/см^3	n_D при 20°
Поли- α -хлорметилакрилат	ПМ- α -ХА	1,48	1,514
Поли- α -хлорэтилакрилат	ПЭ- α -ХА	1,38	1,508
Поли- α -хлорпропилакрилат	ПП- α -ХА	1,27	1,499
Поли- α -хлоризопропилакрилат	П-изо-П- α -ХА	1,25	1,491
Поли- α -хлорэтилметакрилат	П- β -ХЭМА	1,38	1,514

Зависимости $\epsilon'' = \phi(\epsilon')$, полученные при относительно низких температурах, описывают процесс д. р. релаксации. С повышением температуры в данном интервале частот становится возможным наблюдение д. э. потерь, о чем свидетельствует подъем кривой $\epsilon'' = \phi(\epsilon')$ со стороны низких частот (рис. 1, б, 101°).

При еще более высоких температурах круговые диаграммы $\epsilon'' = \phi(\epsilon')$ следует приписать релаксации д. э. типа (рис. 1, б, $129,5^\circ$; рис. 1, в, $107,5$ и 113°).

Подъем зависимости $\epsilon'' = \phi(\epsilon')$ на рис. 1, а (130°) и рис. 1, в ($107,5$ и 113°) связан с ростом ионной проводимости материалов при высоких температурах в области низких частот [1].

Однако непосредственное наблюдение при одной и той же температуре и д. р., и д. э. потерь в данном диапазоне частот оказалось невозможным. Это объясняется отсутствием более низких частот, чем те, которыми мы располагали. Разделение релаксационных процессов при помощи круговых диаграмм при высоких температурах также оказалось невыполнимым, так как $\text{tg}\delta_{\max}$ д. э. потеря хлорзамещенных полимеров данного ряда на порядок выше, чем соответствующее значение для д. р. потеря. Вследствие этого величины ϵ_∞ д. э. процесса, вероятно, несколько занижены, так как получены экстраполяцией дуги, описывающей два перекрывающихся релаксационных процесса. Однако из-за уже упомянутого различия в масштабах обоих процессов завышение эффективного дипольного момента ($\mu\sqrt{g}_{d.e.}$), который относится к дипольной релаксации в высокоэластическом состоянии, не следует ждать слишком большим.

Определение параметров распределения времен релаксации

Из круговых диаграмм были вычислены параметры распределения времен релаксации для всех исследованных образцов полимеров. На рис. 2 приводятся значения α в зависимости от температуры. Из рисунка видно, что с повышением температуры параметр распределения α несколько увеличивается, причем абсолютные значения его, так же как и их относительные изменения с температурой, близки для всех исследованных в работе полимеров. Более того, сравнивая зависимости $\alpha = \phi(t^\circ)$ данного ряда с теми, которые мы получили при изучении гомологического ряда целиакилметакрилатов [5] и сополимеров метилметакрилата со стиролом [6], легко убедиться в том, что значительных расхождений между ними не

наблюдается. Следовательно, спектры т. д. э. и д. р. потерь, соответственно, всех перечисленных здесь полимеров и сополимеров имеют примерно одинаковую ширину. Таким образом, резкое возрастание $\text{tg}\delta_{\max}$ д. э. по-

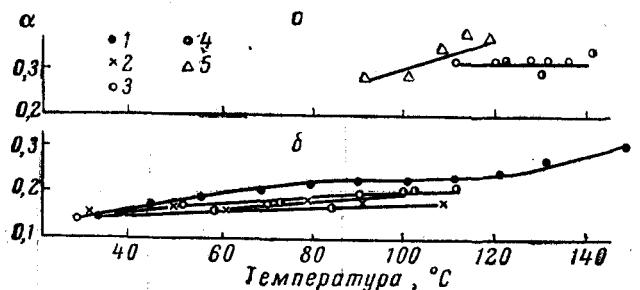


Рис. 2. Зависимость параметра распределения времен релаксации α от температуры: *a* — для спектра дипольноэластических потерь, *b* — для спектра диполь-радикальных потерь

1 — для ПМ- α -ХА; 2 — ПЭ- α -ХА; 3 — ПП- α -ХА; 4 — П-изо-
П- α -ХА; 5 — П- β -ХЭМА

терь α -хлорзамещенных полимеров по сравнению с полиалкилметакрилатами не сопровождается столь же резким сужением спектра времен релаксации.

Вычисление эффективных дипольных моментов

Применяя указанную методику, были рассчитаны значения эффективных дипольных моментов $\mu\sqrt{g}$, характерных для стеклообразного и высокоэластического состояний полимеров.

Применение метода круговых диаграмм дает возможность определить равновесные величины ε_0 и ε_∞ , соответствующие каждому релаксационному процессу в отдельности. Это позволяет рассчитать эффективные дипольные моменты, каждый из которых будет определяться только строением полимера и молекулярными взаимодействиями в том объеме, где происходит релаксация данного вида с данными т.

Используя соответствующую пару величин ε_0 и ε_∞ , можно получить значения $(\mu\sqrt{g})_{\text{д.р.}}$ и $(\mu\sqrt{g})_{\text{д.в.}}$, которые определяют структуру и молекулярные взаимодействия стеклообразного и высокоэластического состояния полимера.

Как указывалось ранее [6], $(\mu\sqrt{g})_1$ и $(\mu\sqrt{g})_2$, рассчитанные по тем же формулам, но с квадратом оптического показателя преломления вместо ε_∞ , дают представление о «квазистатическом» и «статическом» эффективных дипольных моментах, которые определяются поляризацией, устанавливающейся за время, меньшее или равное $\tau_{\text{д.р.}}$ или $\tau_{\text{д.в.}}$ соответственно.

В табл. 2 представлены значения эффективных дипольных моментов полимеров рассматриваемого ряда, вычисленные при разных температурах.

Дипольные моменты, относящиеся к стеклообразному состоянию, слабо повышаются с температурой.

Как видно из табл. 2, значения $(\mu\sqrt{g})_{\text{д.р.}}$ близки к единице для всех образцов α -хлорзамещенных полимеров, т. е. не отличаются от таких для ряда полиалкилметакрилатов [5]. В то же время, как указывалось выше, величина $\text{tg}\delta_{\max}$ д. р. потерь при введении атома хлора в макромолекулу в α -положение заметно не меняется. Сохраняется ширина распределения времени релаксации данного процесса и кажущаяся энергия активации [1]. Следовательно, можно считать, что и д. р.

Таблица 2

Эффективные дипольные моменты некоторых замещенных полиалкилметакрилатов

Название полимеров	Температура, °C	Дипольнорадикальные потери		Дипольноэластические потери	
		($\mu\sqrt{g}$) _{д.р.}	($\mu\sqrt{g}$) ₁	($\mu\sqrt{g}$) _{д.э.}	($\mu\sqrt{g}$) ₂
в дебаях					
ПМ- α -ХА	31,5	1,1	1,3		
	44,5	1,1	1,4		
	55	1,1	1,4		
	67,5	1,1	1,4		
	78,5	1,1	1,5		
	89,5	1,2	1,5		
	100	1,2	1,5		
	110,2	1,2	1,6		
	120	1,3	1,7		
	130	1,4	1,7		
ПЭ- α -ХА	31,5	1,0	1,2		
	49	1,1	1,3		
	60,5	1,1	1,3		
	77,5	1,2	1,4		
	90,5	1,3	1,6		
	118,5			2,9	3,2
	122,5			3,1	3,5
	129,5			3,0	3,4
	134,3			3,0	3,4
ПП- α -ХА	29,5	1,0	1,2		
	49,5	1,0	1,3		
	89,5			2,3	2,3
	110			2,0	2,1
	118			2,1	2,2
	125,7			2,1	2,2
	130			2,1	2,3
	135			2,1	2,3
П-изо-П- α -ХА	57,5	0,8	1,0		
	71	0,9	1,1		
	111			1,9	2,1
	120			2,2	2,4
	129,3			2,3	2,5
	140			2,2	2,4
П- β -ХЭМА	-130	0,6	0,7		
	-120	0,6	0,9		
	-113	0,6	0,9		
	-108	0,6	0,9		
	-102	0,6	1,0		
	-95	0,6	0,9		
	-88	0,7	1,0		
	-80	0,7	1,0		
	-62	0,7	1,1		
	+45			0,8	1,7
	63			0,9	1,8
	80			1,2	2,1
	90,5			1,3	2,2
	101			1,4	2,3
	107,5			1,3	2,3
	113			1,3	2,3
	118			1,3	2,3

потери в поли- α -хлоралкилакриатах, так же как и в полимерах гомологического ряда метилметакрилата, связаны с ориентацией полярной группы $O=C—O$, подвижность которой меняется незначительно (τ д.р. потеря у α -хлорзамещенных полимеров несколько выше). Таким образом, влияние второго диполя CCl_3 , соединенного непосредственно с цепью,

которую можно считать в этих условиях неподвижной, очень слабо склоняется на движении карбонильной группы в электрическом поле.

Резко отличная картина наблюдается в случае д. э. процесса α -хлорзамещенных полимеров. Значения $(\mu V g)_{d.e.}$ выросли до $2,5 \div 3,5 D$ вместо $1,6 \div 1,7 D$ для полиалкилметакрилатов. Одновременно и величины $tg \delta_{max}$ того же процесса возросли в 3—6 раз.

Объемы группы CH_3 и атома хлора примерно равны, поэтому можно считать, что стерические условия при переходе от полимеров ряда MMA к ряду М- α -ХА существенно не изменяются.

Учитывая неизменность ширины распределения τ д. э. процесса у полимеров обоих рядов, можно заключить, что резкое повышение значений $tg \delta_{max}$ потерь данного типа может быть отнесено за счет усиления полярности монозвена цепи при образовании полярной связи CCl . Иными словами, это можно объяснить увеличением эффективного дипольного момента $(\mu V g)_{d.e.}$, характеризующего дипольную релаксацию, которая развивается в объемах порядка сегмента цепи и связана с одновременным ориентационным движением обеих полярных групп.

Влияние атома хлора, находящегося на конце боковой цепи, на дипольную релаксацию изучено на примере П- β -ХЭМА. Замещение атомом хлора группы CH_3 на конце бокового радикала не влияет на величину $tg \delta_{max}$ д. э. потерь, а также и д. р., связанных с релаксацией групп $O = C — O$. (Сравнение в данном случае следует проводить с полипропилметакрилатом, так как он является аналогом П- β -ХЭМА в отношении объема боковых цепей.)

Как уже упоминалось, малые времена релаксации и энергия активации ориентационного движения группы CCl в β -положении говорят о большой подвижности и незначительных размерах релаксатора [1]. Вероятно, это обусловлено гибкостью участка боковой цепи, разделяющей оба диполя ($O = C — O(CH_2)_2Cl$). Поэтому ориентационные процессы каждого из диполей развиваются независимо друг от друга, имея разные наивероятнейшие τ . По той же причине, в электрическом поле низкой частоты (или при высоких температурах), когда время наблюдения сравнимо с τ д. э. процесса, ориентация групп OCO , соединенных с главной цепью посредством указанного гибкого сочленения, устанавливается в течение очень короткого времени (в соответствии со своим наивероятнейшим τ), следовательно, без заметного сдвига по фазе с полем и не влияет на $tg \delta_{max}$ д. э. потерь.

Значения эффективных дипольных моментов, вычисленные для этого полимера, не противоречат данной картине релаксации. $(\mu V g)_{d.e.}$ имеют значения, близкие к таковым для полипропилметакрилата. Это можно понять, если предположить, что кинетическая единица д. э. процесса, который осуществляется путем сегментального перемещения макроцепи, состоит из группы $O = C — O$ вместе с участком главной цепочки.

Величины статических моментов $(\mu V g)_2$, которые отражают интегральную поляризацию, напротив, отличаются от аналогичных значений для полипропилметакрилата (примерно на $0,6 D$), так как учитывают еще и долю поляризации, связанную с ориентацией диполя CCl .

Эффективные дипольные моменты $(\mu V g)_{d.r.}$ и $(\mu V g)_1$ вычислены только по данным д. р. потерь, обусловленных движением групп CCl . Рассчитать соответствующие величины для процесса, вызванного движением групп $O = C — O$, не удалось, так как д. р. потери этого вида молекулярного движения в данном температурночастотном интервале выражены очень слабо. В работах по исследованию статических эффективных дипольных моментов полимеров и сополимеров было установлено, что в высокоЕластическом состоянии превалирующим является внутримолекулярное взаимодействие. Представленные данные о величинах эффективных дипольных моментов хлорзамещенных полиалкилметакрилатов и их изменениях с

температурой в области, охватывающей и стеклообразное и высокоэластичное состояние полимера, дают материал для изучения изменения молекулярных взаимодействий при введении в цепь второй полярной группы в α - или β -положение.

Однако эффективный дипольный момент является величиной, которая зависит не только от молекулярных взаимодействий, но и от полярности и пространственного расположения связей, т. е. определяется еще и структурой звена макромолекулы. Поэтому полный анализ изменения молекулярного взаимодействия с температурой возможен лишь в том случае, если известно μ_0 — дипольный момент изолированного звена.

Выводы

1. Исследование параметров распределения времен релаксации α -и β -хлорзамещенных полиалкилметакрилатов показало, что его значения как по величине, так и по характеру температурных изменений не отличаются от таковых для полимеров ряда полиалкилметакрилатов.

2. Значения эффективных дипольных моментов $(\mu V g)_{d.e.}$, рассчитанных по данным д. р. потерь, не меняются при замещении группы CH_3 в α -положении на атом хлора.

Эффективные дипольные моменты $(\mu V g)_{d.e.}$, рассчитанные по данным д. э. релаксации, резко возросли при введении хлора в α -положение и почти не изменились при введении атома хлора в β -положение.

Статические дипольные моменты $(\mu V g)_2$, отражающие интегральную поляризацию, увеличиваются при введении хлора в мономерное звено и в α -, и в β -положении.

3. Изменение максимальных величин tgd д. р. и д. э. потерь при введении хлора в цепь полимера связаны с аналогичными изменениями соответствующих значений эффективных дипольных моментов.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
12 V 1960

ЛИТЕРАТУРА

- Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Высокомолек. соед., 2, 1772, 1960.
- Л. Л. Бурштейн, Г. П. Михайлов, Ж. техн. физики, 29, 192, 1959.
- F. E. Hargis, B. J. Alder, J. Chem. Phys., 21, 6, 1953.
- R. H. Cole, D. W. Davidson, J. Chem. Phys., 20, 1589, 1952.
- Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Ж. техн. физики, 28, 132, 1958.
- Т. И. Борисова, Г. П. Михайлов, Ж. высокомолек. соед., 1, 574, 1959.

EFFECTIVE DIPOLE MOMENTS OF α AND β CHLOROSUBSTITUTED POLYALKYLMETHACRYLATES

G. P. Mikhailov, T. I. Borisova

Summary

Based on the temperature and frequency relations of the generalized dielectric constant $\epsilon = \epsilon' - i \epsilon''$ an analysis has been made of the spectrum of relaxation times and the effective dipole moments have been calculated for α and β chlorine derivatives of polyalkylmethacrylates. The results have been compared with analogous data for the homologous series of polyesters of methacrylic acid. The effect of the second polar group on the relaxation properties of the polymer, depending upon the position of the incorporated dipole, has been elucidated.