

**ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ  
И ПОЛЯРИЗАЦИИ СТЕРЕОРЕГУЛЯРНОГО  
ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА**

***Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова***

Стереорегулярные полимеры в ряде случаев по своим физическим свойствам сильно отличаются от атактических. Так, например, со спецификой их строения связано изменение кристаллизационной способности, изменения плотности, сдвиг температуры стеклования в сторону более низких (изотактический полиметилметакрилат) или более высоких температур (синдиотактический полиметилметакрилат и др. [1, 2]). Последнее свидетельствует о выяснении стереорегулярности строения макромолекулы на релаксационные свойства полимера.

Молекулярная релаксация полимеров может быть исследована диэлектрическим методом, причем этот метод оказывается применимым не только к полярным, но и к неполярным полимерам, так как последние практически всегда оказываются носителями некоторого количества связанных с макромолекулой полярных групп.

В настоящей работе была поставлена задача изучить релаксационные свойства изотактического и синдиотактического полиметилметакрилата (ПММА), который был получен с применением литийорганических катализаторов [1] в лаборатории А. А. Короткова Института высокомолекулярных соединений.

**Методика приготовления образцов и измерений**

Все образцы стереорегулярных полиметилметакрилатов высаживали из бензольного раствора метиловым спиртом, что обеспечивало полное отсутствие кристалличности, контролируемое рентгеновскими исследованиями [2].

Для диэлектрических измерений были изготовлены пленки путем выпаривания бензольных растворов на металлических пластинках. В остальном методика приготовления образцов совпадает с описанной ранее [3].

Плотность исследуемых полимерных материалов определяли путем гидростатического взвешивания, оптический показатель преломления измерен при помощи рефрактометра Аббе на пленках толщиной порядка 100 мк.

Измерения  $\operatorname{tg} \delta$  и диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  проводили в интервале температур от  $-160^\circ$  до  $140^\circ$  при частотах от 20 Гц до 100 кГц. Применяемая при диэлектрических измерениях аппаратура описана в предыдущих статьях [3].

**Результаты эксперимента и их обсуждение**

На рис. 1 представлены температурные зависимости  $\operatorname{tg} \delta$  изотактического [1], синдиотактического [2] и атактического образцов ПММА, причем последний был получен способом радикальной полимеризации с перекисью бензоила. Здесь же приводится кривая  $\operatorname{tg} \delta = \varphi(t^\circ)$  для изо-

тактического ПММА, степень регулярности которого по условиям полимеризации является промежуточной [4].

Из рисунка видно, что температурные зависимости  $\operatorname{tg} \delta$  дипольных потерь синдиотактического и атактического ПММА [4] в широкой области температур почти полностью совпадают. Наблюдается лишь сдвиг области  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  дипольно-эластических потерь синдиотактического образца к более высоким температурам, что согласуется с повышенным значением  $T_c$ , и небольшое расхождение низкотемпературных ветвей дипольно-радикальных потерь. Идентичность зависимостей  $\operatorname{tg} \delta = \varphi(t^\circ)$  сохраняется и при другой частоте приложенного поля — при 100 Гц (ее графическое изображение краткости ради мы опускаем).

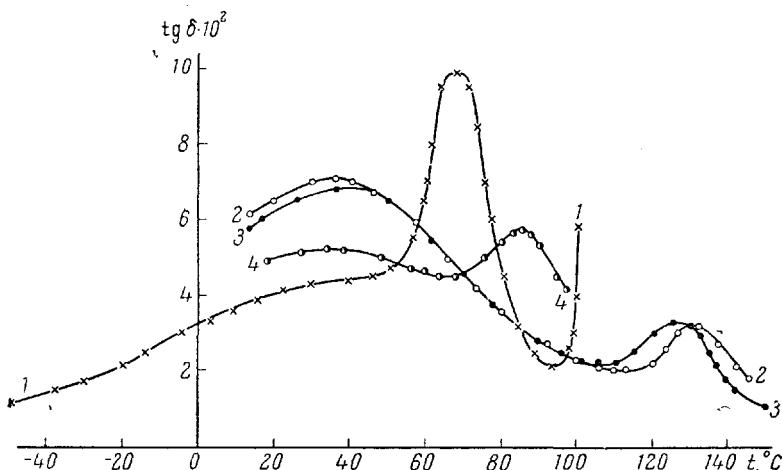


Рис. 1. Температурные зависимости  $\operatorname{tg} \delta$  ПММА различного строения при частоте 28 Гц

1 — изотактический ПММА; 2 — синдиотактический; 3 — атактический; 4 — ПММА промежуточной степенью изотактики

Таким образом можно считать, что времена релаксации дипольно-радикального процесса, связанные с подвижностью боковых цепей, одинаковы для синдио- и атактического строения макромолекулы ПММА. В то же время  $\tau$  дипольно-эластических потерь оказываются более высокими для синдиотактической структуры, что свидетельствует о большей затрудненности сегментального перемещения цепей в данном случае.

Совершенно отличный характер имеет температурная зависимость  $\operatorname{tg} \delta$  изотактического образца ПММА. Так же как и синдио- и атактический полимеры, изотактический ПММА в температурном ходе  $\operatorname{tg} \delta$  обнаруживает две области  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ , одна из которых соответствует дипольно-эластическому процессу, а вторая (со стороны низких температур) — дипольно-радикальному.

Если для атактического ПММА характерно наличие широкой области дипольно-радикальных потерь,  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  которых более чем в 2 раза превышает соответствующую величину дипольно-эластического процесса, то здесь наблюдается резкое «перераспределение» максимальных значений  $\operatorname{tg} \delta$  потерь обоих типов. Как и для многих других полимеров винилового ряда,  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  изотактического ПММА значительно выше для дипольно-эластических потерь, чем для дипольно-радикальных (примерно в 2 раза). Образец с промежуточной степенью изотактики (кривая 4) дает кривую  $\operatorname{tg} \delta = \varphi(t^\circ)$ , занимающую некоторое среднее положение.

Измерения при 20 Гц проведены до  $-160^\circ$ , причем в интервале низких температур получена монотонно спадающая зависимость  $\operatorname{tg} \delta$ .

На рис. 2 представлены частотные зависимости  $\operatorname{tg} \delta$  изотактического образца ПММА, снятые при различных температурах. Кривые при  $24\text{--}56^\circ$  описывают ход  $\operatorname{tg} \delta$  дипольно-радикальных потерь. При  $67^\circ$  со стороны низких частот наблюдается наложение области дипольно-эластических потерь, эффект которого увеличивается с повышением температуры. Сравнение температурных и частотных зависимостей  $\operatorname{tg} \delta$  данного образца ПММА позволяет предположить, что кривые  $\operatorname{tg} \delta = \phi(f)$  при температуре  $76^\circ$  и выше относятся к дипольно-эластическому процессу, хотя возможно несколько искажены вследствие наложения дипольно-радикальных потерь.

Характер частотных зависимостей диэлектрической проницаемости  $\epsilon' = \phi(f)$ , изображенных на рис. 3, полностью соответствует ходу  $\operatorname{tg} \delta$  с частотой.

Особый интерес в данном случае представляет функция  $\lg f_m = \phi(10^3/T)$ , построенная по результатам температурно-частотных исследований (рис. 4) ( $T$  — температура максимума  $\operatorname{tg} \delta$  по абсолютной шкале при частоте  $f_m$ ). В области температур, где дипольно-эластические и дипольно-радикальные потери могут наблюдаться раздельно при одной и той же частоте, функции  $\lg f_m = (10^3/T)$  представляют собой отрезки прямых линий, наклон которых можно рассматривать как температурный коэффициент времен релаксации соответствующего процесса ( $\alpha$ ).

При более высоких температурах, как видно из температурных и частотных кривых  $\operatorname{tg} \delta$  (рис. 1 и 2), наблюдается прогрессирующее наложение областей дипольно-радикальных и дипольно-эластических потерь. Иными словами, происходит совмещение процессов релаксации боковых привесков и сегментальной. В этом случае температура максимума  $\operatorname{tg} \delta$  температурной или частотной зависимости, представляющей в известном смысле суперпозицию дипольно-радикальных и дипольно-эластических потерь, связана с частотой  $f_m$  более сложным образом, не укладывающимся в рамки общей формулы  $f_m = f_0 e^{-U/RT}$ .

На рис. 4 это находит свое отражение в виде искривления функции  $\lg f_m = (10^3/T)$  для дипольно-эластических потерь.

Исследования, проведенные на ряде полимеров, показывают, что при определенных температурах времена релаксации дипольно-эластического и дипольно-радикального процессов сближаются, и при температуре выше той, которая соответствует  $\tau_{d.e.} = \tau_{d.r.}$ , наблюдается только один релаксационный процесс [5, 6]. Имеющийся экспериментальный материал позволяет предположить, что этот процесс может быть описан спектром времен релаксации, причем температурная зависимость наивероятнейшего  $\tau$  этого спектра совпадает с продолжением прямой  $\lg f_m = (10^3/T)$

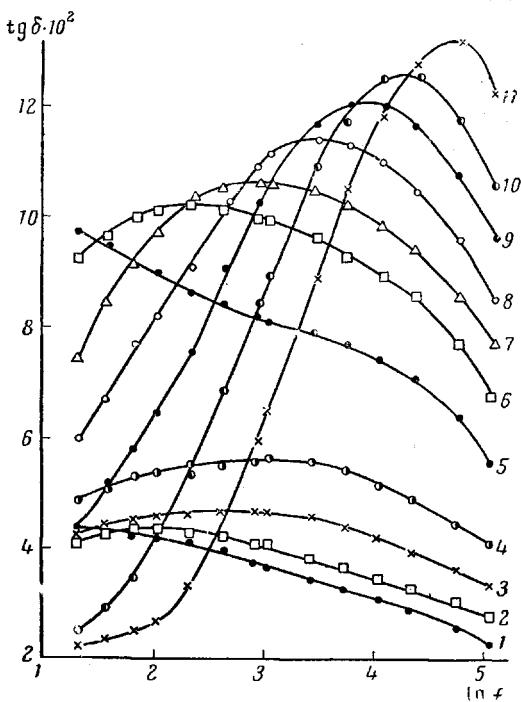


Рис. 2. Частотные зависимости  $\operatorname{tg} \delta$  изотактического ПММА при различных температурах:  
1 — 24; 2 — 34; 3 — 46; 4 — 56; 5 — 67; 6 — 73;  
7 — 78; 8 — 81; 9 — 85; 10 — 89; 11 — 95

дипольно-радикальных потерь. По сравнению с атактическим ПММА изотактический образец имеет меньшие времена релаксации дипольных потерь обоих видов (пунктирная прямая 3 рис. 4 относится к дипольно-радикальному процессу атактического процесса).

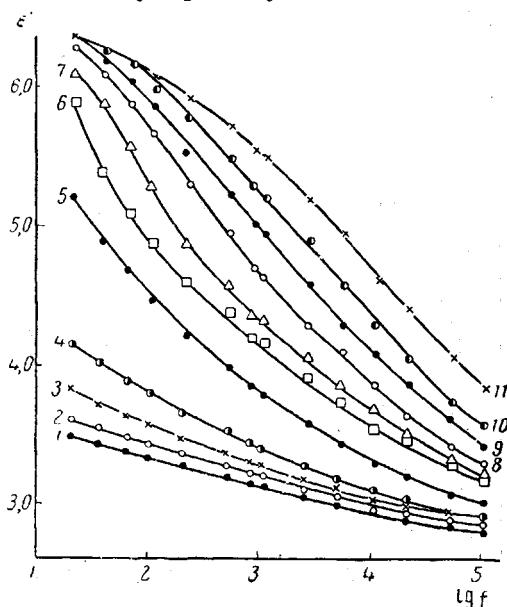


Рис. 3

Кажущаяся энергия активации, или температурный коэффициент времен релаксации, ди-

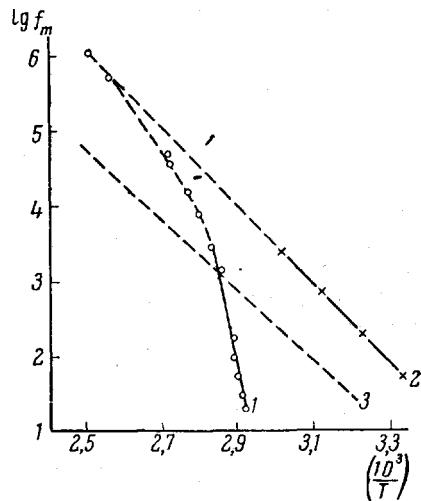


Рис. 4

Рис. 3. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости изотактического ПММА. Температуры те же, что и на рис. 2

Рис. 4. Зависимость  $\lg f_m = \phi(10^3 / T)$  для изотактического ПММА:

1 — дипольно-эластические потери; 2 — дипольно-радикальные потери; 3 — дипольно-радикальные потери атактического ПММА

пельно-радикальных потерь составляет 24 ккал/моль, что почти совпадает с соответствующим значением для атактического образца (21 ккал/моль). Аналогичная величина для дипольно-эластического процесса по-прежнему остается очень большой — она равна 138 ккал/моль. Таким образом, активационные величины процессов дипольно-радикальной и дипольно-эластической релаксации мало меняются при переходе от атактической и изотактической структуре ПММА.

Температура стеклования  $T_c$ , при которой время релаксации, описывающее сегментальное движение макромолекулы, составляет 1 сек., по данным диэлектрических измерений равна  $60^\circ$ . Эта величина хорошо согласуется с имеющимися в литературе значениями  $T_c$ , определенными другими методами. Температура, при которой время релаксации, характеризующее подвижность боковых цепей, равно 1 сек. по данным рис. 4 отвечает  $-12^\circ$ .

В настоящее время имеется весьма ограниченная методика анализа диэлектрических спектров времен релаксации. Однако мы попытались оценить параметр распределения времен релаксации  $\alpha$ , отражающий ширину спектра, на основе метода круговых диаграмм [7]. На рис. 5 представлена зависимость  $\alpha = \gamma(t^0)$ , где  $\alpha$  связано с параметром распределения из круговых диаграмм ( $\beta$ ) известным соотношением [8]:

$$\alpha = \frac{1 - \beta}{\sqrt{2} \cos \frac{(1 - \beta)\pi}{4}} .$$

Параметр ширины  $\alpha$ , рассчитанный для спектра дипольно-радикальной релаксации (область температур  $24 \div 56^\circ$ ) слабо растет с температурой. При более высоких температурах расчет производится для спектра дипольно-эластической релаксации, и здесь наблюдается более крутой подъем  $\alpha$ . К сожалению, температурно-частотный интервал, в котором проведены настоящие измерения, не позволяет сделать более конкретные выводы о характере изменения ширины спектров релаксации обоих типов, как в области их сосуществования, так и при более высокой температуре, где они вырождаются в один.

Представленный экспериментальный материал показывает, как изотактическое строение молекулы влияет на молекулярную релаксацию в ПММА. С точки зрения изучения связи структуры и свойств полимеров большой интерес представляет исследование эффективных дипольных моментов, рассчитанных на основании температурно-частотных и статических диэлектрических данных.

Для расчета использовали статистическую теорию поляризации Харриса и Алдера [9]. Детали расчета описаны ранее [10]. Результаты вычислений приведены в табл. 1, где даны и необходимые значения плотности  $\rho$  и квадратов оптического показателя преломления ( $n_D^2$ ).

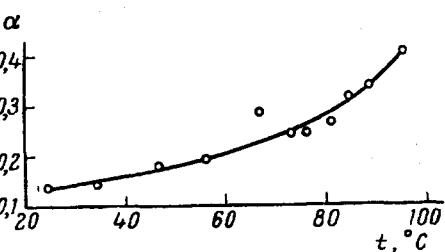


Рис. 5. Зависимость параметра ширины спектра времен релаксации  $\alpha$  от температуры для изотактического ПММА

Таблица 1

Эффективные дипольные моменты изотактического ПММА, полученные из температурно-частотных зависимостей обобщенной диэлектрической проницаемости

Температура, °C	$\rho, \text{г/см}^3$	$n_D^2$	$(\mu\sqrt{g})_{\text{д.р.}}$			Температура, °C	$\rho, \text{г/см}^3$	$n_D^2$	$(\mu\sqrt{g})_{\text{д.р.}}$			
			$(\mu\sqrt{g})_1$	$(\mu\sqrt{2})_1$	$(\mu\sqrt{2})_{\text{д.р.}}$				$(\mu\sqrt{g})_1$	$(\mu\sqrt{2})_1$	$(\mu\sqrt{2})_{\text{д.р.}}$	
в дебаях			в дебаях			в дебаях			в дебаях			
24	1,210	2,258	1,1	1,2	—	—	76	1,194	2,234	—	—	1,6
34	1,207	2,253	1,1	1,3	—	—	81	1,193	2,233	—	—	1,6
46	1,203	2,247	1,1	1,3	—	—	85	1,193	2,233	—	—	1,5
56	1,200	2,242	1,2	1,4	—	—	89	1,192	2,231	—	—	1,5
67	1,197	2,238	1,2	1,5	—	—	95	1,191	2,230	—	—	1,4

Эффективные дипольные моменты  $(\mu\sqrt{g})_{\text{д.р.}}$  и  $(\mu\sqrt{2})_1$  рассчитаны, исходя из данных дипольно-радикальных потерь. Это значит, что величина  $(\mu\sqrt{g})_{\text{д.р.}}$  характеризует структуру молекулы и молекулярные взаимодействия, которые определяются только движением боковых радикалов, если считать главную цепь неподвижной. При этом  $(\mu\sqrt{g})_{\text{д.р.}}$  вычислен по равновесным значениям обобщенной диэлектрической проницаемости  $\epsilon_0$  и  $\epsilon_\infty$ , найденным из круговых диаграмм для дипольно-радикальных потерь. Очевидно, что  $\epsilon_0$  и  $\epsilon_\infty$  связаны только с той частью статической поляризации, которая обусловлена ориентацией диполей в боковых привесках при неподвижной основной цепи. Величина  $(\mu\sqrt{g})_1$  характеризует «квазистатический» эффективный дипольный момент, который включает поляризацию не только вследствие ориентации боковых полярных групп, но и любую другую, устанавливающуюся с еще большей скоростью, например, деформационную поляризацию или поля-

ризацию вследствие ориентации дипольных групп, имеющей меньшие времена релаксации, чем рассматриваемый дипольно-радикальный процесс.

Определение  $(\mu Vg)_{d.e.}$  и  $(\mu Vg)_2$  может быть дано аналогичным образом, но по данным дипольно-эластических потерь. Следует отметить, что  $(\mu Vg)_2$ , вычисленный из температурно-частотных зависимостей  $\epsilon'$

Таблица 2

Эффективный дипольный момент изотактического ПММА, рассчитанный по статической диэлектрической проницаемости

$t, ^\circ\text{C}$	$\epsilon_0, \text{с}^{-1}\text{см}^3$	$n_D^2$	$\epsilon_0$	$\mu Vg, D$
110	1,188	2,225	5,78	1,79
130	1,184	2,219	5,44	1,75

и  $\epsilon''$ , должен совпадать с величиной статического эффективного дипольного момента, рассчитанного по статическому значению диэлектрической проницаемости  $\epsilon_0$ , что и подтверждает в пределах погрешности табл. 2.

Метод обработки экспериментальных данных при помощи круговых диаграмм в широком температурном интервале в ряде случаев не лишен некоторого

произвола, что ограничивает точность вычислений эффективных дипольных моментов. Гораздо более точным является расчет по статическим значениям диэлектрической проницаемости, но он возможен в очень узкой температурной области. Поэтому мы воздерживаемся от более подробного анализа температурной зависимости эффективных дипольных моментов на основании представленных данных.

Заслуживает внимания сопоставление полученных результатов для изотактического и атактического образцов ПММА [11]. Для удобства сравнения данные для  $(\mu Vg)_{d.p.}$  и  $(\mu Vg)_{d.e.}$  ПММА обоих видов структуры представлены на рис. 6. Из рисунка видно, что эффективные дипольные моменты, характеризующие дипольно-радикальный процесс, для атактического полимера несколько выше, чем для изотактического. Этому соответствует и более высокое значение  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  дипольно-радикальных потерь атактического образца при почти одинаковых значениях параметра ширины спектра времен релаксации. Поразительное совпадение наблюдается для соотношения значений  $(\mu Vg)_{d.e.}$  и  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  дипольно-эластических потерь обоих образцов ПММА. Для изотактического полимера обе указанные величины в 3 раза выше соответствующих значений атактического образца. Таким образом, перераспределение максимальных величин  $\operatorname{tg} \delta$  дипольно-эластических и дипольно-радикальных потерь, которое имеет место при переходе к изотактической структуре, находит свое объяснение в параллельном изменении эффективных дипольных моментов.

$\mu Vg$ , найденные по статическим диэлектрическим проницаемостям полимера обоих видов в конденсированном состоянии, существенных различий не имеют [12]. Более того, проведенные в нашей лаборатории научным сотрудником Л. Л. Бурштейн измерения эффективных дипольных моментов полимера в растворе при бесконечном разбавлении в пределах погрешности ( $\pm 0,03 D$ ) также не выявили никаких различий. Следовательно, внутримолекулярная корреляция диполей, превалирующая в полимере в высокоэластическом состоянии [12], не зависит заметным образом от регулярности строения цепи.

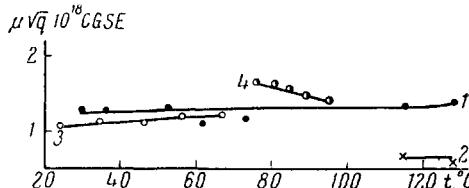


Рис. 6. Эффективные дипольные моменты в зависимости от температуры:

1, 2 —  $(\mu Vg)_{d.p.}$  и  $(\mu Vg)_{d.e.}$ , соответственно, для атактического ПММА; 3, 4 — то же для изотактического ПММА

### Выводы

1. Сравнение температурно-частотных зависимостей  $\operatorname{tg} \delta$  атактического и синдиотактического ПММА показало, что такое различие в регулярности структуры не влияет существенным образом на характер молекулярной релаксации в этом полимере. Наблюдается лишь увеличение времен релаксации дипольно-эластических потерь синдиотактического образца.

2. Диэлектрическая релаксация в изотактическом ПММА имеет резко отличный характер.  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  дипольно-эластических потерь возрос по сравнению с атактическим образцом более чем в 3 раза, а аналогичная величина дипольно-радикальных потерь, напротив, несколько уменьшилась. В результате такого перераспределения значений  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  в изотактическом ПММА характер зависимости  $\operatorname{tg} \delta = \varphi(t^\circ)$  приобрел типичный для полимеров винилового ряда вид,  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  дипольно-эластических потерь гораздо выше  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  дипольно-радикальных потерь. Одновременно снизились времена релаксации потерь обоих видов. Таким образом, специфическое влияние группы —CH<sub>3</sub> в  $\alpha$ -положении молекулы ПММА оказалось значительно сниженным в образце изотактического строения. Характер температурно-частотных зависимостей  $\operatorname{tg} \delta$  в случае ПММА может служить качественным критерием наличия участков цепей изотактической структуры.

3. Сопоставление эффективных дипольных моментов изотактического и атактического образцов ПММА, вычисленных из температурных зависимостей обобщенной диэлектрической проницаемости, дает результаты, полностью согласующиеся с наблюдаемыми изменениями значений  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  потерь обоих типов.

Эффективный дипольный момент, рассчитанный по статической диэлектрической проницаемости, не отличается от такового для атактического образца. Последнее может указывать на сохранение степени внутримолекулярной корреляции диполей в полимере в высокоэластическом состоянии при переходе от атактической к изотактической структуре.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
4 II 1960

### ЛИТЕРАТУРА

1. T. G. Fox, B. S. Garrett, W. E. Good, S. Gratch, J. F. Kincaid, A. Spell, J. D. Stoupipe, J. Amer. Chem. Soc., 80, 1768, 1958.
2. А. А. Коротков, С. П. Миценгендлер, В. Н. Красулина, Л. А. Волкова, Высокомолек. соед., 1, 1319, 1959.
3. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Л. А. Дмитриченко, Ж. техн. физики, 26, 1924, 1956.
4. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Ж. техн. физики, 28, 137, 1958.
5. Т. И. Борисова, Г. П. Михайлов, Высокомолек. соед., 1, 563, 1959.
6. П. Ф. Веселовский, Известия Томского политехнического института им. С. М. Кирова, 91, 399, 1956; H. Thurn, F. Würstlin, Kolloid-Z., 145, 133, 1956.
7. R. H. Cole, D. W. Davidson, J. Chem. Phys., 20, 1389, 1952.
8. C. J. F. Bättcher, Theory of electric polarization, New York, 1952.
9. F. E. Harris, B. J. Alder, J. Chem. Phys., 21, 6, 1953.
10. Т. И. Борисова, Г. П. Михайлов, Высокомолек. соед., 1, 574, 1959.
11. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Ж. техн. физики, 28, 132, 1958.
12. Г. П. Михайлов, Л. Л. Бурштейн, Ж. техн. физики, 29, 192, 1958.

### INVESTIGATION OF THE DIELECTRIC LOSSES AND POLARIZATION OF STEREOREGULAR POLYMETHYLMETHACRYLATE

*G. P. Mikhailov, T. I. Borisova*

#### S u m m a r y

The temperature-frequency relationships of the dielectric losses and dielectric constant of syndiotactic and isotactic polymethylmethacrylate (PMMA) have been investigated. The dielectric properties of the syndiotactic specimens have been found to be the same as those of the atactic polymers. Entirely different are the relationships exhibited by isotactic PMMA for the dipole losses of both types. The effective dipole moments calculated from data on the reduced dielectric constants are in complete agreement with the character of the changes in the dielectric losses.