

**К ВОПРОСУ О ПОДВИЖНОСТИ МАКРОМОЛЕКУЛ
ПОЛИГАЛОГЕНСТИРОЛОВ**

**I. ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМ МОЛЕКУЛЯРНОГО ДВИЖЕНИЯ
ПОЛИ-2-ФТОР-5-МЕТИЛСТИРОЛА МЕТОДОМ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ
И ПОЛЯРИЗАЦИИ**

Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова

С молекулярной подвижностью полимерных цепей, с их релаксационными характеристиками связаны многие свойства полимеров. С точки зрения практического использования высокомолекулярных соединений особую важность представляет изучение форм теплового движения макромолекул в стеклообразном состоянии полимера.

Для полимеров винилового ряда характерно наличие двух форм теплового движения. Перемещение полимерной цепи в пространстве осуществляется в результате смещения отдельных ее участков — сегментов. Кроме того, существуют кинетические единицы меньшего размера, образованные, например, боковой группой или даже частью ее, которые участвуют в тепловом движении как независимые в первом приближении элементы. В соответствии с этим при наложении электрического поля наблюдаются две ступени установления дипольной или ориентационной, поляризации, каждая из которых проявляется в некотором температурно-частотном диапазоне как область резкого изменения диэлектрической проницаемости ϵ' и одновременного прохождения через максимум значения тангенса угла диэлектрических потерь ($\operatorname{tg} \delta$).

Диэлектрические потери, связанные с процессом сегментального движения и с движением более мелких кинетических единиц, получили название дипольно-эластических и дипольно-радикальных потерь соответственно.

Подвижность кинетического элемента, определяющая наивероятнейшие времена релаксации τ дипольно-эластических и дипольно-радикальных потерь, широко меняется в зависимости от температуры и строения макромолекулы.

Известно, что для τ формально выполняется закон $\tau = \tau_0 e^{U/RT}$, где U — энергия активации данного процесса, R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура, τ_0 — некоторый предэкспоненциальный множитель, слабо меняющийся с температурой. Вследствие различия предэкспоненциальных множителей и энергий активации наивероятнейшие τ , а следовательно, и температуры, при которых $\operatorname{tg} \delta$ дипольно-эластических и дипольно-радикальных потерь проходит через максимум (t_m), сближаются по мере повышения температуры образца полимера. При достаточно высокой температуре обе описанные формы теплового движения вырождаются в одну, а дипольные потери проявляются в виде одной области $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ [1—2].

Строение макроподцепи и ее повторяющейся единицы определяет значение τ при той или иной температуре. В полистироле фенильные кольца присоединены к основной цепи и в значительной степени ограничивают свободу ее перемещения. Кроме того, наличие сильного внутримолекулярного взаимодействия по плоскости фенильных радикалов весьма

тормозит движение последних в стеклообразном состоянии. Возникает вопрос, возможно ли движение фенильных колец в молекуле полистирола, независимое от главной цепи, или оно осуществляется только в процессе сегментального движения (т. е. выше температуры стеклования T_c).

Данные по исследованию молекулярной релаксации, полученные при дилатометрических измерениях [3—4], методом ядерного магнитного резонанса [5—7] и динамических механических [8—10] и диэлектрических [11] потерь указывают на сохранение подвижности боковых радикалов ниже T_c . Однако эти данные относятся в основном к растянутым или спищим образцам полистирола, т. е. к полимеру сискаженной структурой. (Влияние такого рода искажений в случае полистирола может быть особенно велико, так как он отличается сравнительно рыхлой молекулярной упаковкой [12—14].)

Диэлектрические исследования полистирола и его галогенпропизводных, не подвергавшихся специальной спивке или растяжению, в диапазоне звуковых и более высоких частот обнаруживают только одну область $\operatorname{tg} \delta_{\max}$, обусловленную сегментальным движением основной цепи [15].

В данной работе была поставлена задача исследовать молекулярную подвижность поли-2-фтор-5-метилстирола (ПФМеС) в стеклообразном состоянии. В этом полимере к стерическим препятствиям движению боковых радикалов присовокупляется сильное дипольное взаимодействие групп CF_2 .

Методика измерений и приготовления образцов

Измерения $\operatorname{tg} \delta$ и ϵ' образцов ПФМеС было проведено в диапазоне частот от 15 гц до 150 кгц при температурах от -160 до 165° . Применяемая аппаратура была описана нами ранее [16—18].

ПФМеС был синтезирован научным сотрудником Ленинградского политехнического института им. М. И. Калинина Докукиной под руководством Котона *. Данные по синтезу галогенстиролов и исследованию их химических и некоторых физических свойств имеются в работе этих авторов [18].

Образцы для измерений $\operatorname{tg} \delta$ и ϵ' были приготовлены в виде пленок, полученных выпариванием бензольных растворов ПФМеС на металлической подложке. Предварительно полимер был освобожден от низкомолекулярных примесей путем переосаждения из раствора в бензole метиловым спиртом. В качестве электродов применяли слой серебра, нанесенный распылением в вакууме. Плотность полимера при 20° была определена гидростатическим взвешиванием, оптический показатель преломления — с помощью рефрактометра Аббе.

Результаты эксперимента и их обсуждение

На рис. 1 представлены температурные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ и ϵ' образца ПФМеС, полученные при частотах 20 гц и 400 гц . В области низких температур (до -160°) диэлектрические потери дипольного типа не наблюдаются. При 115 — 120° кривые $\operatorname{tg} \delta = \varphi(t^\circ)$ проходят через максимум, причем форма кривых относительно температуры t_m оказывается несколько асимметричной. Сравнивая ширину (по оси температур) левой и правой ветви кривых $\operatorname{tg} \delta = \varphi(t^\circ)$ на уровне $\operatorname{tg} \delta_{\max}/2$, мы видим, что асимметрия увеличивается при понижении частоты электрического поля. Подобная асимметрия кривых $\operatorname{tg} \delta = \varphi(t^\circ)_{f=\text{const}}$ или $\operatorname{tg} \delta = \varphi(f)_{t=\text{const}}$ наблюдается в полимерах в случае частичного совмещения областей $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ потерь двух типов, например, дипольно-эластических и дипольно-радикальных, если соответствующие им времена релаксации оказываются близкими по величине. Построив температурную зависимость фактора потерь $\epsilon'' = \epsilon' \operatorname{tg} \delta$, который обладает свойством аддитивности, мы попытались разделить области ϵ''_{\max} дипольных потерь обоих видов (рис. 2).

* Синтез мономера ПФМеС проводился при участии дипломанта А. В. Виноградовой.

Мы предположили, что правая часть кривой $\epsilon'' = \phi(t^\circ)$ отражает закономерности более высокотемпературного релаксационного процесса и не искажена наложением второй области дипольных потерь. Считая, что область максимума зависимости $\epsilon'' = \phi(t^\circ)$ высокотемпературного процесса является симметричной, и, вычитая значения ϵ'' , соответств-

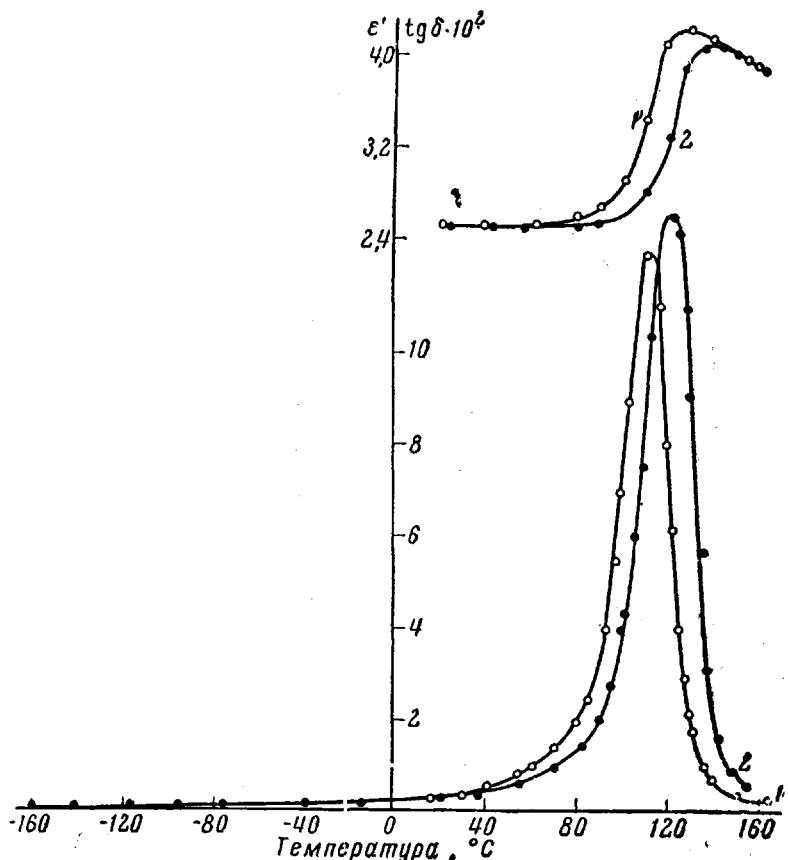


Рис. 1. Температурные зависимости $\text{tg } \delta$ и ϵ' ПФМсС;
частоты 20 гц (1) и 400 гц (2)

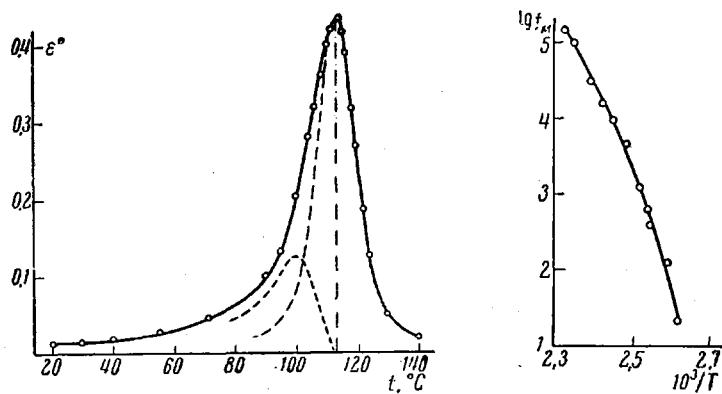


Рис. 2. Температурные зависимости
фактора потерь ПФМсС при 15 гц

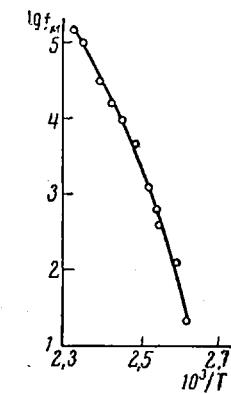


Рис. 3. Зависимость
 $\lg f_m = \phi(1/T)$
ПФМсС

вующей этой области, из экспериментальной кривой, мы получили ход $\epsilon'' = \phi(t^\circ)$ (штриховая линия), который может быть приписан второму типу молекулярной релаксации в данном полимере.

Усиление асимметрии кривой $\operatorname{tg} \delta = \phi(t^\circ)$ с понижением частоты показывает, что при измерениях $\operatorname{tg} \delta$ и ϵ' в электрических полях достаточно низкой частоты возможно разделение областей $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ дипольно-

эластических и дипольно-радикальных потерь. Для частично спитого полистирола четко выраженный максимум $\operatorname{tg} \delta$ механических потерь,

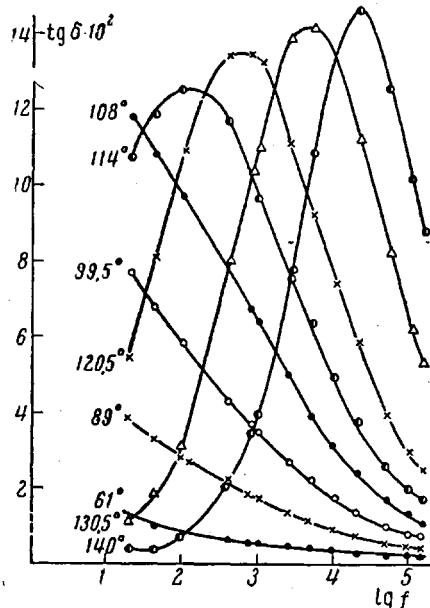


Рис. 4. Частотные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ ПФМеС

Цифры у кривых соответствуют температуре, при которой получена данная кривая

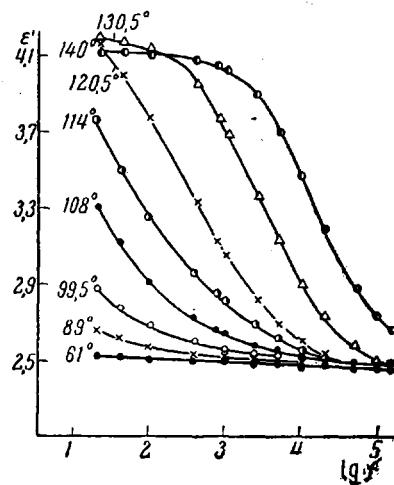


Рис. 5. Частотные зависимости ϵ' ПФМеС

Цифры у кривых соответствуют температуре, при которой получена данная кривая

соответствующий дипольно-радикальной релаксации, наблюдался Илларсом и Енкелем при частоте 1 гц [9].

Таким образом, для непосредственного наблюдения областей $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ дипольно-эластических и дипольно-радикальных потерь требуются частоты ниже 1 гц.

Параметры каждого из выделенных нами релаксационных процессов оцениваются весьма приблизительно. Однако вопрос о возможности и наличии второго типа молекулярного движения в данном полимере получает однозначный ответ. Этот вывод подтвержден результатами исследования релаксационных особенностей тех же образцов ПФМеС методом ядерного магнитного резонанса, проведенного в лаборатории Волькенштейна [19].

Данные метода ЯМР и диэлектрических исследований, взаимно дополняющие друг друга, позволяют установить, что в ПФМеС высокотемпературный процесс молекулярной релаксации связан с сегментальной подвижностью главной цепи.

Процесс, проявляющийся при 90–100° (в области использованных нами частот), обусловлен независимым от главной цепи движением боковых радикалов.

Асимметрия кривых $\epsilon'' = \phi(t^\circ)$ ПФМеС, имеющая место при измерениях в диапазоне низких частот (15–100 гц), исчезает при более высокотемпературных исследованиях. Следовательно, при температурах выше 100–120° наивероятнейшие τ обоих процессов сравниваются по величине, и оба процесса сливаются в один. На рис. 3 дана зависимость $\lg f_m = \phi(1/T)$, где f_m — частота, при которой $\operatorname{tg} \delta$

такого объединенного процесса проходит через максимум. Из рисунка видно, что кажущаяся энергия активации этого процесса, определяемая по наклону зависимости $\lg f_m = \varphi(1/T)$, не является постоянной величиной. Она меняется от 90 ккал/моль при 100° до 45 ккал/моль при 160°. Возможной причиной этого может быть влияние прогрессирующего совмещения областей дипольно-эластических и дипольно-радикальных потерь, которое имеет место при температуре вблизи 100°.

Расчет эффективных дипольных моментов ПФМеС по статическому значению диэлектрической проницаемости ϵ_0

$t, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{г}/\text{см}^3$	n_D^2	ϵ_0	$\mu_0 \sqrt{g}$
130,5	1,098	2,337	4,19	1,44
135	1,095	2,332	4,15	1,46
140	1,092	2,326	4,11	1,44
145	1,088	2,319	4,06	1,44
150	1,084	2,312	4,02	1,44
155	1,081	2,307	3,96	1,43
160	1,077	2,300	3,92	1,43

На рис. 6 приведена температурная зависимость параметра ширины спектра времен релаксации α . В стеклообразном состоянии ПФМеС значение α составляет 0,2—0,3. При более высоких температурах α растет, достигая величины 0,5—0,6. Рост параметра α в области температур, когда сегментальное движение макромолекул и движение боковых радикалов сливаются в одно, означает сужение распределения времен релаксации, т. е. увеличение однородности структуры полимера.

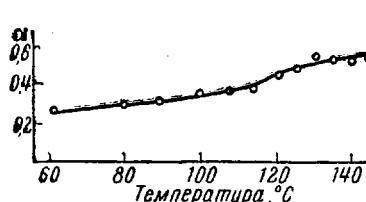


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость параметра ширины спектра времен релаксации α от температуры

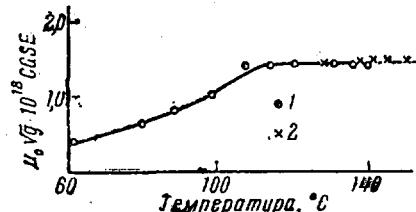


Рис. 7

Рис. 7. Зависимость эффективного дипольного момента $\mu_0 \sqrt{g}$ от температуры: 1 — получено по данным круговых диаграмм; 2 — по данным статической поляризации

Эффективные дипольные моменты $\mu_0 \sqrt{g}$ были рассчитаны по формуле Букинггейма [20] (μ_0 — дипольный момент изолированной кинетической единицы, \sqrt{g} — параметр корреляции, который изменяет величину дипольного момента кинетической единицы за счет взаимодействия ближнего порядка).

Для расчета были использованы равновесные значения диэлектрической проницаемости ϵ_0 и ϵ_∞ , соответствующие значению ϵ' в постоянном поле и в поле бесконечно высокой частоты, полученные экстраполяцией круговых диаграмм.

В таблице указаны результаты вычисления эффективных дипольных моментов ПФМеС по значению диэлектрической проницаемости ϵ_0 ; ϵ_0 соответствует статической, т. е. не зависящей от частоты электрического поля поляризации, которая при данных измерениях наблюдается при температуре выше 130°, ρ — плотность образца ПФМеС, n_D^2 — квадрат оптического показателя преломления.

В интервале температур до 110° (рис. 7) величины $\mu_0 V g$ вычислены по данным круговых диаграмм в условиях частичного совмещения дипольно-властических и дипольно-радикальных потерь. Поэтому рост $\mu_0 V g$ может быть отнесен за счет прогрессирующего наложения релаксационных процессов обоих типов.

Выше 110° эффективный дипольный момент должен быть приписан кинетической единице той единой формы теплового движения, которая имеет место в ПФМеС при высоких температурах. При этом $\mu_0 V g$ достигает постоянного значения ($\sim 1,45 D$), совпадающего с величиной, полученной нами по данным статической поляризации (см. таблицу).

Выводы

1. В ПФМеС в стеклообразном состоянии и при температурах, несколько превышающих T_c , возможно существование двух форм независимого, в первом приближении, теплового движения. Вследствие сильного взаимодействия между фенильными радикалами времена релаксации, определяющие их подвижность, оказываются близкими к значениям τ сегментального типа движения макромолекул.

2. В области высоких температур релаксационные свойства полимера определяются единым процессом молекулярной релаксации, в который переходят обе формы теплового движения, свойственные полимеру при низких температурах.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
14 VII 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. И. Борисова, Г. П. Михайлов, Высокомолек. соед., 1, 574, 1959.
2. Г. П. Михайлов, А. М. Лобанов, В. А. Шевелев, Высокомолек. соед., 3, 794, 1961.
3. J. Wada, H. Hirose, T. Asano, S. Fukutomi, J. Phys. Soc., Japan, 14, 1064, 1959.
4. G. M. Martin, S. S. Rogers, L. Mandelkern, J. Polymer Sci., 20, 579, 1951.
5. A. Odajima, J. Sohma, M. Koike, J. Chem. Phys., 23, 1959, 1955.
6. A. Odajima, J. Sohma, M. Koike, J. Phys. Soc. Japan, 12, 272, 1957.
7. R. Kosfeld, Kolloid-Z., 172, 182, 1960.
8. J. A. Sauer, D. E. Kline, J. Polymer Sci., 18, 491, 1955.
9. K. H. Illers, E. Jenkel, Reolog. Acta, № 2/3, 322, 1958.
10. K. H. Illers, E. Jenkel, J. Polymer Sci., 41, 528, 1959.
11. K. Huff, F. H. Müller, Kolloid-Z., 153, 5, 1957.
12. В. А. Каргин, Т. В. Гатовская, А. А. Тагер, Ж. физ. химии, 29, 883, 1955.
13. А. А. Тагер, М. В. Циллипоткина, А. И. Суворова, Докл. АН СССР, 124, 133, 1959.
14. Ю. С. Липатов, В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Ж. физ. химии, 30, 1075, 1956.
15. К. З. Фаттахов, Ж. техн. физики, 22, 313, 1952.
16. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Д. А. Дмитроченко, Ж. техн. физики, 26, 1924, 1956.
17. Т. И. Борисова, Г. П. Михайлов, Высокомолек. соед., 1, 563, 1959.
18. А. Ф. Докукина, М. М. Котон, О. К. Минеева, В. А. Париков, Ж. общ. химии, 26, 1651, 1956.
19. Н. М. Баженов, М. В. Волькенштейн, А. И. Колыцов, А. С. Хачатуров, Высокомолек. соед., 3, 290, 1961.
20. Г. П. Михайлов, Л. Л. Бурштейн, Успехи физ. наук, 74, 3, 1961.

ON THE MOBILITY OF POLYHALOGENOSTYRENE MOLECULES.
I. INVESTIGATION OF THE FORMS OF MOTION
OF POLY-2-FLUORO-5-METHYLSTYRENE BY THE DIELECTRICAL LOSSES
AND POLARIZATION METHODS

G. P. Mikhailov, T. I. Borisova

S u m m a r y

The molecular relaxation of poly-2-fluoro-5-methylstyrene has been investigated by the dielectrical losses and polarization methods. Measurements of $\text{tg } \delta$ and ϵ' were carried out at frequencies ranging from 15 to 150 000 Hz at temperatures from -160 to 160° . The phenyl side radicals have been found to retain a certain amount of mobility in poly-2-fluoro-5-methylstyrene in the glassy state. At higher temperatures the segmental motion of the macrochains and the motion of the side groups merge into a single process which is described by its own set of relaxation times and its own activation values. The effective dipole moment $\mu_0 V_g$ of the respective kinetic unit of such a combined high temperature molecular relaxation process has been calculated.