

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ ПОЛИМЕРОВ ГОМОЛОГИЧЕСКИХ
РЯДОВ МЕТИЛАКРИЛАТА И ВИНИЛАЦЕТАТА**

Г. Н. Михайлов, Л. В. Краснер

Исследование диэлектрических потерь и поляризации в полиметилакрилате (ПМА) и поливинилацетате (ПВА) показало, что различие в строении бокового полярного радикала у этих полимеров сказывается на характере теплового движения и молекулярного взаимодействия в стеклообразном и в эластическом состоянии [1].

В настоящей работе проводилось дальнейшее исследование влияния строения бокового радикала на дипольно-радикальные и дипольно-эластические потери. Исследовались следующие представители ряда ПМА — полизтилакрилат (ПЭА) и полипропилакрилат (ППА) и ряда ПВА — поливинилпропионат (ПВП) и поливинилбутират (ПВБ). Кроме того, исследовались β -хлорзамещенные ППА и ПВБ, которые имеют следующие структурные формулы мономерных звеньев:

Поли- β -хлорэтилакрилат (П- β -ХЭА) Поливинил- β -хлорпропионат (ПВ- β -ХП)



Измерения $\operatorname{tg}\delta$ и ϵ' были проведены в интервале температур от -170 до $+80^\circ$ в диапазоне частот $0,2$ — 100 кгц.

Все полимеры были приготовлены в лаборатории М. М. Котона сотрудником лаборатории А. И. Волковой.

Опытные данные и их обсуждение

На рис. 1 представлены температурные зависимости $\operatorname{tg}\delta$ и ϵ' для первых трех представителей гомологических рядов ПМА и ПВА и для П- β -ХЭА и ПВ- β -ХП. У всех этих полимеров так же, как и у большинства полярных аморфных полимеров, наблюдаются две области, где $\operatorname{tg}\delta$ проходит через максимум. Две области дисперсии видны и на температурных зависимостях ϵ' . Одна из этих областей соответствует высокоэластическому состоянию полимера, а другая стеклообразному.

Соответственно принято относить диэлектрические потери в первом состоянии полимера к дипольно-эластическим (д. э.) и во втором состоянии — к дипольно-радикальным (д.р.).

Величина $\operatorname{tg}\delta_{\max}$ для первого типа потерь примерно на порядок выше величины $\operatorname{tg}\delta_{\max}$ для второго типа; $\operatorname{tg}\delta_{\max}$ и ϵ' уменьшаются с удлинением бокового радикала для обоих типов потерь. Приведение на рис. 1 данных для ПМА и ПВА, полученных в ранее опубликованной работе [1], позволяет провести сравнение представителей двух гомологических рядов полимеров.

Сравнение показывает, что в обоих рядах с увеличением числа групп CH_2 в боковом радикале $\operatorname{tg}\delta_{\max}$ передвигается к более низким температурам, как в области дипольно-эластических, так и в области дипольно-радикальных потерь.

Для дипольно-эластических потерь подобное явление наблюдается для гомологического ряда ацеталей поливинилового спирта [2] и для

гомологического ряда эфиров метакриловой кислоты [3]. Для дипольно-радикальных потерь этот сдвиг области $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ не наблюдался.

В работах [2, 3, 4] показано, что для ряда эфиров метакриловой кислоты и ацеталей $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ дипольно-радикальных потерь не смещается при увеличении числа групп CH_2 в боковом радикале.

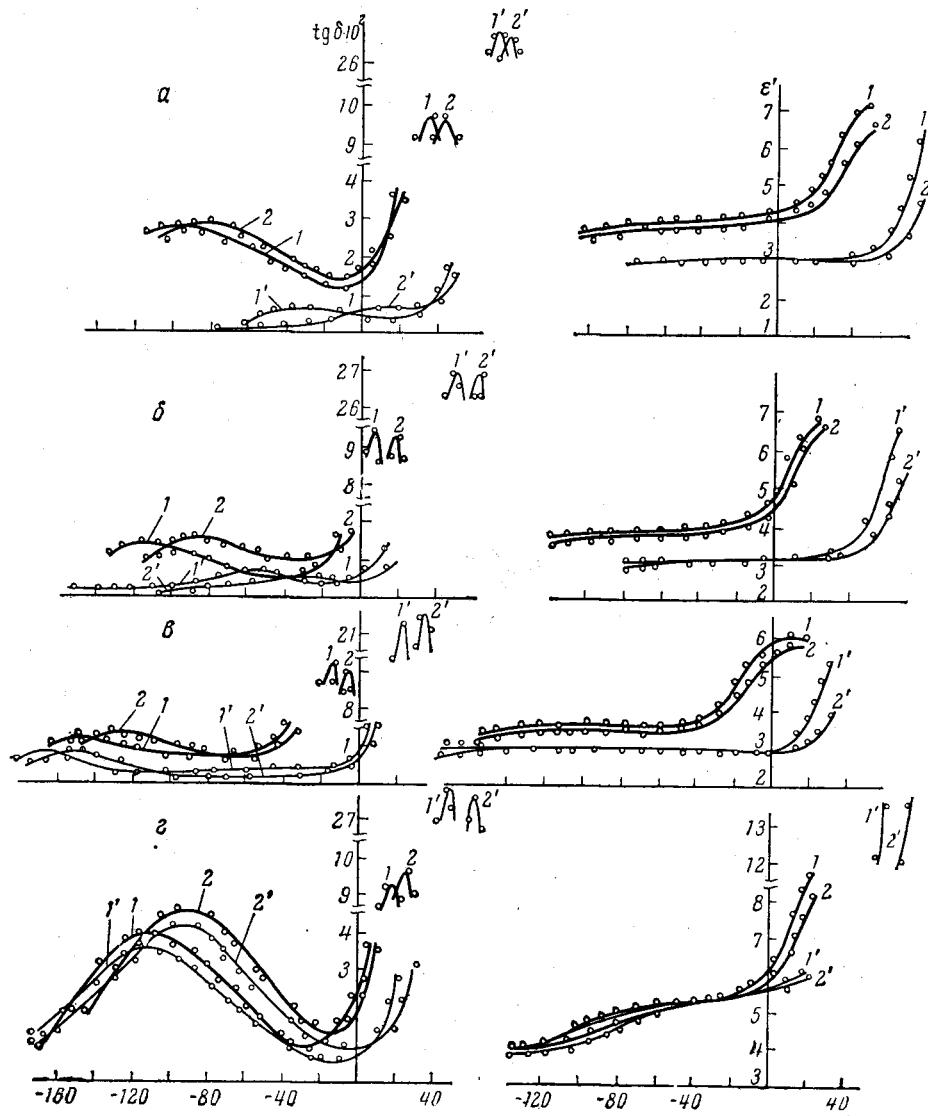


Рис. 1. Температурные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ и ϵ' :

1 и $1'$ — 1 кг/с; 2 и $2'$ — 10 кг/с; a — 1, 2 — ПМА; $1', 2'$ — ПВА; b — 1, 2 — ПЭА; $1', 2'$ — ПВП; c — 1, 2 — ППА; $1', 2'$ — ПВБ; d — 1, 2 — П- β -ХЭА; $1', 2'$ — ПВ- β -ХП

Из сравнения зависимостей $\operatorname{tg} \delta = \phi(t)$ для полимеров двух гомологических рядов в стеклообразном состоянии видно, что у первых двух представителей в ряду ПМА область релаксации находится при более низкой температуре, чем в ряду ПВА. При переходе к третьим представителям при более низкой температуре находится область релаксации у гомолога из ряда ПВА, т. е. у ПВБ. Обращает на себя внимание то, что значение $\operatorname{tg} \delta$ дипольно-радикальных потерь меньше в ряду ПВА. Сравнение этих зависимостей для дипольно-эластического

процесса показывает, что область релаксации находится при более низкой температуре для всех членов ряда ПМА. Величины $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ и ϵ' больше в ряду ПВА.

Сопоставление дипольно-радикальных потерь П- β -ХЭА и ПВ- β -ХП показывает, что они наблюдаются в одном интервале температур и

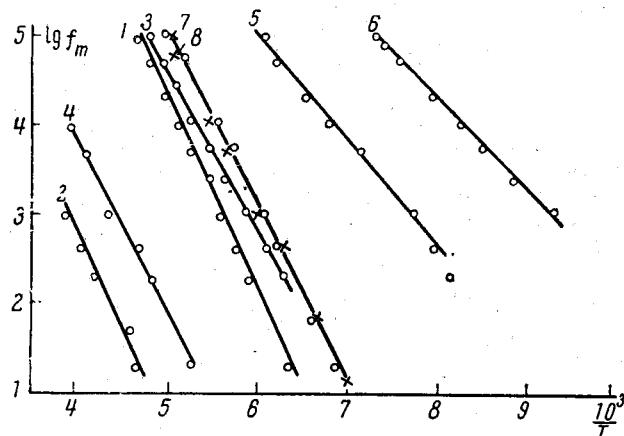


Рис. 2. Зависимости $\lg f_m$ от $1/T$ для дипольно-радикальных потерь:

1 — ПМА; 2 — ПВА; 3 — ПЭА; 4 — ПВП; 5 — ППА; 6 — ПВБ;
7 — П- β -ХЭА; 8 — ПВ- β -ХП

имеют очень близкие значения $\operatorname{tg} \delta$ и ϵ' . Область релаксации дипольно-радикального процесса β -хлорзамещенных лежит при более высоких температурах, чем у ППА и ПВБ.

В случае высокоэластической релаксации введение хлора также смешает $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ к более высоким температурам по сравнению с ППА и ПВБ. При этом $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ ПВ- β -ХП значительно больше и находится при более высокой температуре, чем у П- β -ХЭА. Таким образом, β -хлорзамещенный гомолог из ряда ПВА ведет себя аналогично нормальнм представителям этого ряда.

На рис. 2 приведены зависимости $\lg f_m$ от $1/T$ для дипольно-радикальных потерь всех исследованных полимеров. Та же зависимость была получена и для дипольно-эластических потерь. Для обоих типов потерь в исследованных интервалах температур эти зависимости представляют прямые линии, из наклона которых были получены энергии активации дипольно-радикального процесса и кажущиеся энергии активации дипольно-эластического процесса. Значения их приведены в таблице.

Значения энергии активации U , ккал/моль

Тип потерь	Полимер							
	ПМА	ПВА	ПЭА	ПВП	ППА	ПВБ	П- β -ХЭА	ПВ- β -ХП
Дипольно-радикальные	9,6	10,5	8,2	8,8	5,7	4,8	8,6	8,9
Дипольно-эластические	42	48	39	44	33	31	40	46

Из таблицы видно, что энергии активации дипольно-радикального процесса в обоих рядах уменьшаются с увеличением числа групп CH_2 в боковом радикале. Для первых двух представителей рядов величина энергии активации немножко меньше в ряду ПМА. При переходе к третьему представителю ряда ПВА, к ПВБ, энергия активации снижается так, что становится меньше, чем у ППА. Последнее находится в соответствии с бо-

лее низкой температурой области $\tau_{\text{гмакс}}$ дипольно-радикальных потерь ПВБ (рис. 1, б).

Введение хлора в β -положение повышает энергию активации для обоих типов потерь, что, очевидно, обусловлено увеличением полярности макромолекул.

Полученные данные для двух гомологических рядов полимеров интересно сравнить с данными для ряда полиметилметакрилата (ПММА) [3, 4]. В последнем ряду время релаксации τ и энергия активации дипольно-радикального процесса не меняется с ростом числа групп CH_2 в боковой цепи. Кроме того, существует значительное различие в величинах энергии активации. А именно, в рядах ПМА и ПВА эта величина уменьшается от 10 до 5 ккал/моль, в ряду ПММА она постоянна и равна 20 ккал/моль. В работах [3, 4] показано, что повышенное значение U для ПММА и его гомологов в случае дипольно-радикальных потерь обусловлено тем, что движение полярных радикалов происходит вместе с некоторым участком цепи. Особенно убедительно это показано в работах по изучению сополимеров MMA со стиролом [5]. Из этих данных видно, что изменение строения цепи влияет на время релаксации и энергию активации дипольно-радикального процесса.

Величины энергии активации дипольно-радикального процесса, полученные для полимеров рядов ПМА и ПВА, позволяют заключить, что дипольно-радикальная релаксация может рассматриваться как элементарный процесс, т. е. она связана с движением лишь бокового полярного радикала при заторможенной цепи. Подтверждением этого является и то, что изменение строения цепи при сополимеризации MA со стиролом [6] не влияет на время релаксации и энергии активации дипольно-радикальных потерь. Уменьшение энергии активации дипольно-радикальных потерь с увеличением длины бокового радикала может быть связано либо с увеличением свободы вращения вокруг C—C-связей в этом радикале, либо с увеличением расстояния между диполем и CH_3 -группой, которая может создавать стерические препятствия.

Выводы

1. Установлено влияние изомерии в строении бокового радикала на τ и U дипольно-радикального и дипольно-эластического процессов. Присоединение полярного радикала к цепи через эфирный кислород повышает τ и U обоих процессов. При этом уже для третьего представителя ряда ПВА роль атома кислорода ослабевает и τ и U становятся меньше, чем для того же гомолога ряда ПМА.

2. Установлено для исследованных рядов полимеров, что с увеличением числа групп CH_2 в боковом радикале время релаксации и энергия активации дипольно-радикального процесса уменьшаются. Это явление может быть обусловлено как возрастанием свободы вращения с увеличением числа C—C-связей, так и ослаблением стерического препятствия группы CH_3 .

3. Установлено, что замещения CH_3 -группы на конце бокового радикала хлором повышает время релаксации, энергию активации дипольно-радикального и кажущуюся энергию активации дипольно-эластического процессов. Это повышение может быть связано с повышением полярности полимера.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
27 IV 1961

ЛИТЕРАТУРА

- Л. В. Краснер, Г. П. Михайлов, Высокомолек. соед., 1, 542, 1959.
- И. М. Эрлих, П. Н. Щербак, Ж. техн. физики, 25, 9, 1955.
- Т. И. Борисова, Г. П. Михайлов, Ж. техн. физики, 18, 137, 1958.
- Т. И. Борисова, Г. П. Михайлов, Ж. техн. физики, 18, 132, 1958.
- Т. И. Борисова, Г. П. Михайлов, Высокомолек. соед., 1, 563, 1959.
- Г. П. Михайлов, Л. В. Краснер, Ж. техн. физики, 26, 1538, 1956.

**TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE DIELECTRICAL LOSSES IN HOMOLOGS
OF METHYL ACRYLATE AND VINYL ACETATE POLYMERS***G. P. Mikhailov, L. V. Krasner***S u m m a r y**

The temperature dependence of $\text{tg } \delta$ and ϵ' of some members of the homologous series of polymethylacrylates and polyvinylacetates as well as of their β -chloro-substituted derivatives has been investigated at frequencies within the limits 0.2—100 kHz. Measurements were made within the temperature range —170— —80°. It has been found that addition of a polar radical to the chain via the ester oxygen augments the relaxation time and activation energy of dipole-radical and dipole-elastic processes. A rise in relaxation time and activation energy has also been observed for the β -chloro-substituted polymers of both series.