

678.744

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ И ЧАСТОТНЫХ  
ЗАВИСИМОСТЕЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ  
СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА С МЕТИЛАКРИЛАТОМ  
И СТИРОЛА С МЕТИЛВИНИЛКЕТОНОМ. I**

*Г. П. Михайлов, Л. В. Краснер*

Исследованием температурно-частотных зависимостей совместных полимеров стирола с метилакрилатом (МА + СТ) и стирола с метилвинилкетоном (МВК + СТ) было установлено, что наивероятнейшее время релаксации  $\tau$  не меняется с концентрацией для дипольно-радикальной релаксации и возрастает для дипольно-эластической с увеличением концентрации стирола [1].

В случае совместного полимера стирола с метилметакрилатом (ММА + СТ) наблюдается уменьшение  $\tau$  для обоих видов релаксации [2, 3]. Различие, наблюдаемое в дипольно-радикальной релаксации ПММА, по сравнению с ПМА, естественно было приписать влиянию групп  $\text{CH}_3$ , находящихся в  $\alpha$ -положении. Это влияние может ослабляться введением в основную цепь звеньев стирола, где в  $\alpha$ -положении находится атом водорода.

В сополимерах (МА + СТ) и (МВК + СТ) данный вид взаимодействия, т. е. взаимодействие атома водорода с его ближайшими соседями, не меняется при введении в основную цепь звеньев стирола, поскольку у последнего в  $\alpha$ -положении присутствует атом водорода. Целью настоящей и последующей работ было установить причины различной зависимости  $\tau$  от концентрации для дипольно-радикальной и дипольно-эластической релаксаций, а также причин, вызывающих различный характер дипольно-радикальной релаксации сополимеров (МА + СТ) и (ММА + СТ).

В данной работе приведены экспериментальные результаты и сделаны некоторые заключения по исследованию диэлектрической релаксации сополимеров (МА + СТ) и (МВК + СТ).

**Образцы и методика измерений**

Сополимеризацию проводили при малой конверсии ( $\sim 10\%$ ) для всех концентраций для того, чтобы получить статистическое распределение компонент в макромолекуле. Концентрацию полярного компонента определяли химическим анализом сополимера по содержанию кислорода. Сополимеры были приготовлены в лаборатории проф. А. А. Ваншайдта научным сотрудником Г. А. Петровой. Образцы приготавливали так, как описано в работе [3]. Измерения проводили в диапазоне частот 20–100 000  $\text{гц}$  в интервале температур  $-120 \pm +130^\circ$ .

**Опытные данные и их обсуждение**

На рис. 1 представлены температурные зависимости  $\text{tg}\delta$  и  $\epsilon'$  для двух рядов сополимеров (МА + СТ) и (МВК + СТ). Из рисунка видно, что у всех сополимеров наблюдаются две области, в которых  $\text{tg}\delta$  проходит

через максимум, так же как у всех однокомпонентных полярных полимеров. Область максимума  $\text{tg } \delta$  дипольно-эластических потерь сдвигается к более высоким температурам с увеличением содержания стирола. Величины  $\text{tg } \delta_{\max}$  и  $\epsilon'$  при этом уменьшаются. В области дипольно-радикальных потерь положение  $\text{tg } \delta_{\max}$  не зависит от концентрации стирола и соответствует положению  $\text{tg } \delta_{\max}$  полярного компонента. Величина  $\text{tg } \delta_{\max}$

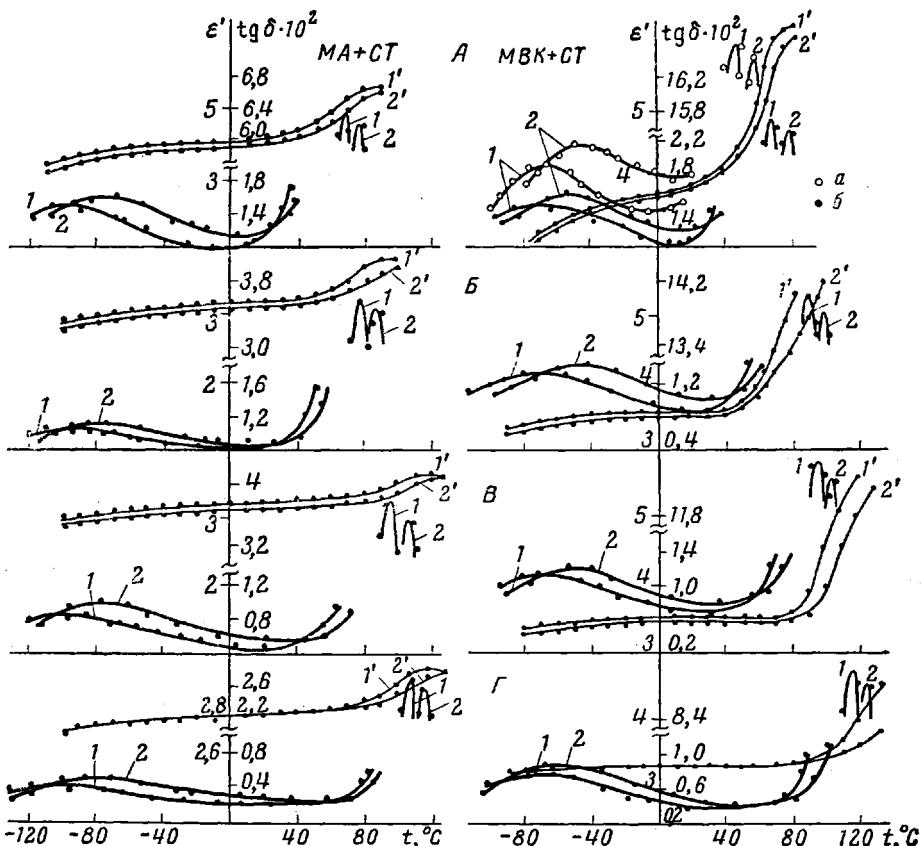


Рис. 1. Температурные зависимости  $\text{tg } \delta$  и  $\epsilon'$  сополимеров (МА + СТ) и (МВК + СТ)  
Кривые 1, 1' — 1 кг/с; 2, 2' — 10 кг/с. А — 72% МА; 100% МВК (а); 73% МВК (б); Б — 50% МА;  
40% МВК; В — 35% МА; 40% МВК; Г — 20% МА; 22% МВК

дипольно-радикальных потерь также уменьшается с ростом концентрации стирола. Значения кажущихся энергий активации, полученные на основании температурных зависимостей  $\text{tg } \delta$  на нескольких частотах, приведены ниже. Для сравнения приведены энергии активации для ПМА [4], ПМВК [5] и ПСТ [6]:

МА, % . . . . .	100	72	45	35	20	9	0
$U_{\text{д. э.}}, \text{ккал/моль}$ . . . . .	42,2	44,3	56,5	58,2	66,3	68	78
МВК, % . . . . .	100	73	50	40	22	0	
$U_{\text{д. э.}}, \text{ккал/моль}$ . . . . .	46	48,7	53,5	56	62,5	78	

Из этих данных видно, что в зависимости от концентрации кажущаяся энергия активации дипольно-эластических потерь меняется от величины, соответствующей полярному компоненту, до величины, соответствующей полистиролу.

Кинетическая гибкость молекулы, определяемая скоростью, с которой макромолекула меняет свою конфигурацию, у ПСТ меньше, чем у ПМА и ПМВК, вследствие сильного внутримолекулярного взаимодействия

бензольных колец. Это взаимодействие, а также стерическое влияние колец обуславливает высокие активационные величины и времена релаксации в ПСТ.

Из цифровых данных, приведенных выше, видно, что  $U_{\text{д.э.}}$  увеличивается уже при небольшом содержании стирола, когда стерический фактор еще не играет большой роли. Величины энергии активации дипольно-

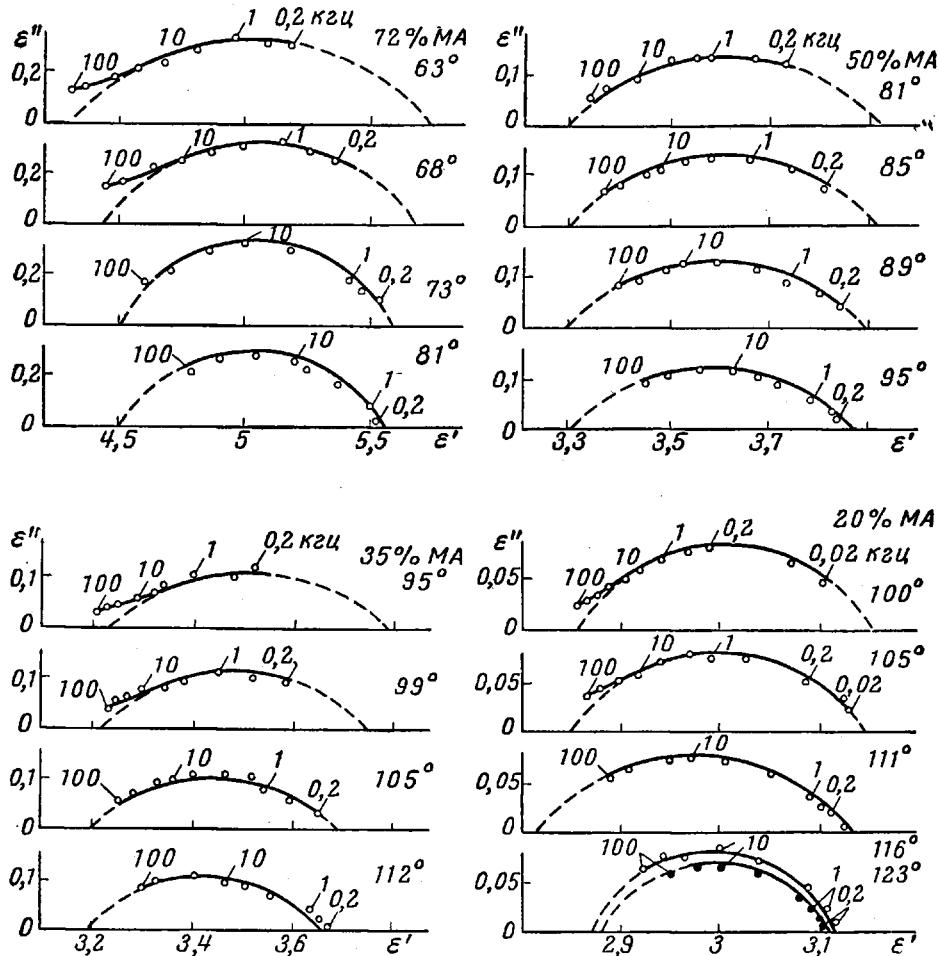


Рис. 2. Зависимость  $\varepsilon'' = f(\varepsilon')$  для сополимеров (МА + СТ) в эластическом состоянии

радикальных потерь изученных сополимеров не зависят от концентрации и равны 9,6 и 11,7 ккал/моль для сополимеров (МА + СТ) и (МВК + СТ) соответственно. Эти значения совпадают с тем, что получено для полярных компонент.

Сравнение результатов, полученных для сополимеров (МА + СТ) и (МВК + СТ), указывает на совершенно аналогичные зависимости времени релаксации и энергии активации от концентрации, несмотря на то что полярные компоненты этих сополимеров различаются и строением и величиной дипольного момента бокового радикала.

На рис. 2, 3, 4 даны частотные зависимости  $\varepsilon''$  и  $\varepsilon'$  в виде круговых диаграмм. В обоих рядах сополимеров для дипольно-эластической релаксации эти зависимости описываются дугами, которые имеют отклонения при высоких частотах. Такой характер указанных зависимостей, полученный для однокомпонентных полярных полимеров и для сополиме-

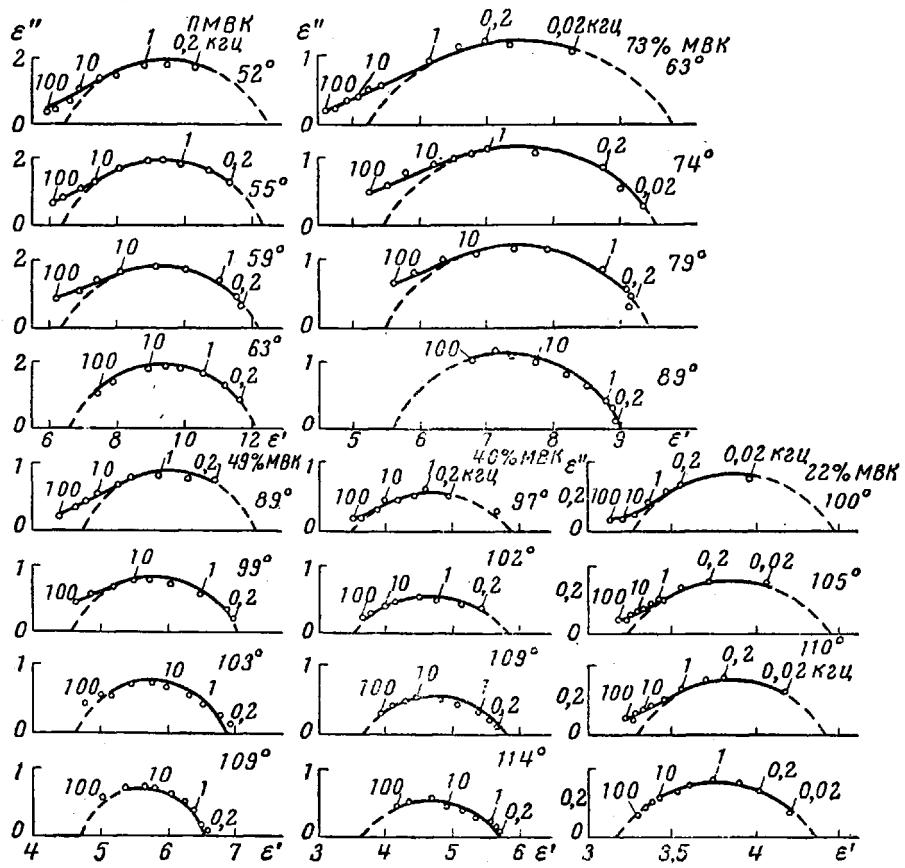


Рис. 3. Зависимость  $\epsilon'' = f(\epsilon')$  для сополимеров (МВК + СТ) в эластическом состоянии

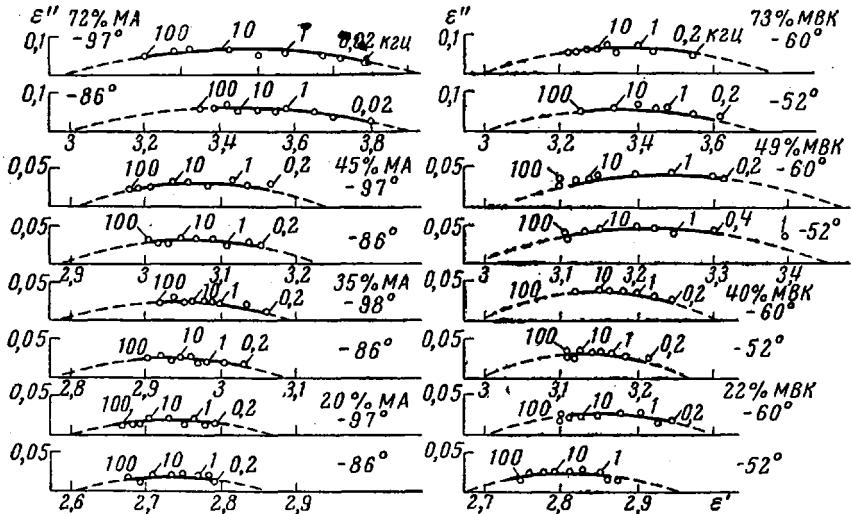


Рис. 4. Зависимость  $\epsilon'' = f(\epsilon')$  для сополимеров (МА + СТ) и (МВК + СТ) в стеклообразном состоянии

ров (MMA + СТ), проанализирован и объяснен в работах [2, 4] тем, что в области около  $T_c$  в данном диапазоне частот можно наблюдать наложение дипольно-эластической и дипольно-радикальной релаксаций.

Доказательством того, что отклонения диаграмм от правильной дуги отражают наложение именно этих процессов, служит исследование температурно-частотных зависимостей целого ряда полимеров и сополимеров. В случае  $\text{tg } \delta \cdot 10^4$  подобных исследований ПММА и сополимеров (MMA + СТ) можно наблюдать две области прохождения  $\text{tg } \delta$  через максимум и обработка этих данных по методу круговых диаграмм дает отклонения от правильной дуги со стороны низких частот, если кривая получена ниже  $T_c$  или со стороны высоких, если кривая получена выше  $T_c$ . В случае исследования частотных зависимостей дипольно-радикальных потерь таких полимеров, как ПМА, поливинилацетат, поли- $\beta$ -хлорэтилакрилат и поли- $\beta$ -хлорвинилпропионат, можно видеть с повышением температуры постепенный переход от дипольно-радикальной релаксации к дипольно-эластической. В данном диапазоне частот не удается наблюдать оба процесса одновременно, но видны кривые с минимумом, который должен разделять область, где  $\text{tg } \delta$  проходит через максимум. Выше  $T_c$  в некоторой температурной области можно наблюдать дипольно-эластические потери, которые не перекрывают низко-частотную ветвь дипольно-радикальных потерь.

Круговая диаграмма отражает это наложение процессов в виде отклонения от правильной дуги на высоких частотах. Интересно, что отклонения на круговых диаграммах сохраняются и для сополимеров

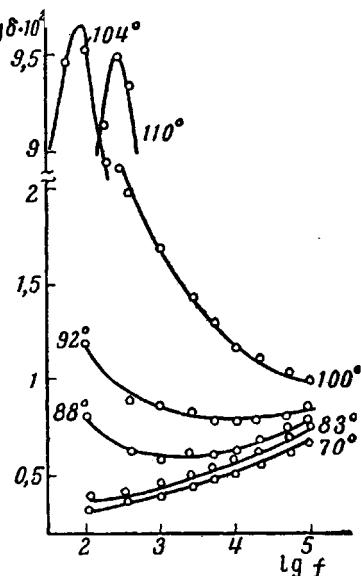


Рис. 5. Частотные зависимости  $\text{tg } \delta$  для сополимера 22% МВК

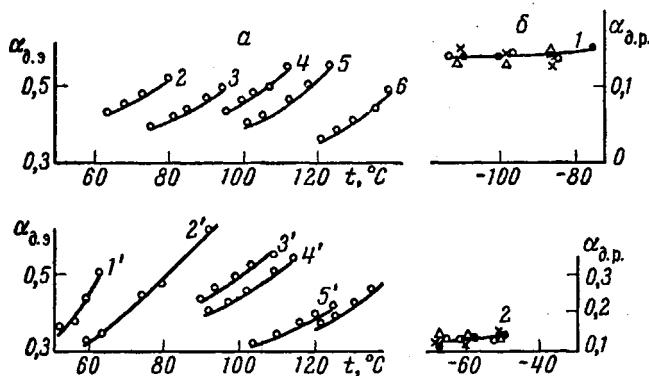


Рис. 6. Температурные зависимости параметра  $\alpha$ .  
 $\alpha$  — дипольно-эластические потери: 2 — 72% МА; 3 — 50% МА;  
 $\frac{4}{4}$  — 35% МА; 5 — 20% МА; 6 — ПСТ: 1' — ПМВК; 2' — 73% МВК;  
 $3'$  — 49% МВК; 4' — 40% МВК; 5' — 22% МВК.  $\alpha_{d.p.}$  — дипольно-радикальная потеря: 1' — (МА + СТ); 2 — (МВК + СТ)

с большими концентрациями стирола, где области релаксации разделяются за счет того, что  $\tau_{d.p.}$  не меняется, а  $\tau_{d.e.}$  растет с концентрацией. Можно было бы предположить, что в этом случае имеется наложение какого-либо другого процесса, например высокочастотного, о котором сообщалось в работе [7] для ряда полимеров. Но пример частотных зави-

симостей сополимера с 22% МВК (рис. 5) показывает, что здесь также имеется постепенный переход от зависимостей, описывающих дипольно-радикальную релаксацию, к сложным зависимостям, описывающим наложение, и далее к зависимостям дипольно-эластической релаксации. Явления наложения процессов наблюдаются вблизи  $T_c$  данного сополимера и поэтому не могут включать высокочастотный процесс, описанный в работе [7], который наблюдается значительно выше  $T_c$ .

Круговые диаграммы дипольно-радикального процесса в сополимерах описываются такими же широкими дугами, как и в полярных компонентах. На основании частотно-температурных зависимостей по теории Фуосса — Кирквуда [8] и из круговых диаграмм были получены параметры распределения времен релаксации  $\alpha$  при различных температурах. На рис. 6 даны температурные зависимости  $\alpha$  для всех исследованных сополимеров, а также для ПМВК и ПСТ. (Для ПСТ  $\alpha$  рассчитана по данным работы [6].) Величины  $\alpha$ , полученные для ПМА, ПМВК и ПСТ, различаются очень мало. Средняя величина  $\alpha$  дипольно-эластического процесса —  $\alpha_{d.r.}$  для данных рядов сополимеров слегка уменьшается с увеличением концентрации стирола. Для дипольно-радикального процесса  $\alpha_{d.r.}$  значительно меньше  $\alpha_{d.r.}$  и не зависит от концентрации.

### Выводы

1. Исследование диэлектрической релаксации сополимеров (МА + СТ) и (МВ + СТ) показало, что зависимости  $\tau$ ,  $U$  и  $\alpha$  от концентрации в обоих рядах сополимеров аналогичны. Это приводит к заключению, что характер теплового движения в сополимерах независит от строения и полярности бокового радикала полярного компонента.

2. Установлено, что  $U_{d.r.}$  и  $\tau_{d.r.}$  не зависят от концентрации и соответствуют величинам полярных компонент.

3. Показано, что в данных рядах сополимеров концентрация не влияет на ширину спектра времен релаксации в стеклообразном состоянии.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
10 I 1962

### ЛИТЕРАТУРА

- Г. П. Михайлов, Л. В. Краснер, Ж. техн. физ., 26, 1738, 1956.
- Т. И. Борисова, Г. П. Михайлов, Высокомолек. соед., 1, 563, 1959.
- Т. И. Борисова, Г. П. Михайлов, Высокомолек. соед., 1, 574, 1959.
- Л. В. Краснер, Г. П. Михайлов, Высокомолек. соед., 1, 542, 1959.
- Г. П. Михайлов, Ж. техн. физ., 11, 1395, 1951.
- О. Вроенс, Ф. Н. Мюллер, Kolloid-Z., 140, 121, 1955.
- Г. П. Михайлов, А. М. Лобанов, В. А. Шевелев, Высокомолек. соед., 3, 794, 1961.
- R. Fuoss, I. Kirkwood, J. Amer. Chem. Soc., 63, 385, 1941.

### THE TEMPERATURE AND FREQUENCY DEPENDENCIES OF THE DIELECTRIC LOSSES OF STYRENE-METHACRYLATE AND STYRENE-METHYL VINYL KETONE COPOLYMERS. I

G. P. Mikhaylov, L. V. Krasner

#### Summary

Temperature and frequency dependencies of  $\text{tg } \delta$  and  $\epsilon'$  of the copolymers (MA + ST) and (MVK + ST) have been determined. The measurements were carried out in the frequency range of 20 to 100 000 cycles and temperatures ranging from  $-120$  to  $130^\circ\text{C}$ . It has been found that the relaxation time, activation energy and the relaxation time distribution parameter are independent of the styrene concentration. They change with change in styrene concentration in the high elastic state.