

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1963

Том V

№ 7

678.744

ИЗУЧЕНИЕ ЭФФЕКТИВНЫХ ДИПОЛЬНЫХ МОМЕНТОВ
СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА С МЕТИЛАКРИЛАТОМ
И СТИРОЛА С МЕТИЛВИНИЛКЕТОНОМ

Г. П. Михайлов, Л. В. Краснер

В работах [1, 2] было показано, что исследование эффективных дипольных моментов ($\mu_{\text{эф}}$) в полимерах различного строения позволяет изучать молекулярные взаимодействия и их зависимость от строения макромолекулы.

С этой точки зрения изучение $\mu_{\text{эф}}$ сополимеров стирола с различными полярными компонентами может показать, как меняются молекулярные взаимодействия в зависимости от строения макроцепи и от строения бокового полярного радикала. Определение $\mu_{\text{эф}}$ при различных температурах позволит проследить, как меняются эти взаимодействия от температуры. Полученные данные дадут возможность глубже изучить природу дипольных диэлектрических потерь в полярных сополимерах.

В настоящей работе были изучены $\mu_{\text{эф}}$ и параметры корреляции g для сополимеров стирола с метилакрилатом (МА + СТ) и стирола с метилвинилкетоном (МВК + СТ).

Экспериментальные данные и их обсуждение

Ниже приведены значения плотности ρ и оптического показателя преломления n_D^2 при 20° для всех исследованных полимеров.

Значения ρ и n_D для сополимеров (МА + СТ):

МА, вес. % . . .	100	72	45	35	20	0
ρ	1,22	1,19	1,14	1,12	1,08	1,05
n_D	1,481	1,484	1,488	1,491	1,497	1,501

Значения ρ и n_D для сополимеров (МВК + СТ):

МВК, вес. % . . .	100	73	49	40	22	0
ρ	1,12	1,10	1,08	1,08	1,06	1,05
n_D	1,495	1,496	1,498	1,500	1,500	1,501

В табл. 1 даны значения ϵ_0 , ϵ_∞ , n_D^2 и ρ для температур, при которых были измерены частотные зависимости ϵ' и $\tan \delta$ для двух рядов сополимеров в работе [3]. Видно, что величины ϵ_0 и ϵ_∞ уменьшаются с возрастанием концентрации неполярного компонента. Величины ϵ_∞ для больших концентраций полярного компонента в 2–3 раза больше n_D^2 (табл. 1).

В табл. 2 помещены значения эффективных дипольных моментов и факторов корреляции g для сополимеров (МВК + СТ) и (МА + СТ), рассчитанные по теории Харриса и Олдера [4]. Для сравнения в таблице приведены те же величины для ПМВК и ПМА [5]. Величины $(\mu \sqrt{g})_1$ и $(\mu \sqrt{g})_2$ — эффективные дипольные моменты, полученные из общей молекулярной поляризации полимера при данной температуре в стеклообразном и в высокоэластическом состояниях, соответственно; g_1 и g_2 — соот-

Таблица 1

Значения ε_0 , ε_∞ и n_D^2 для сополимеров в стеклообразном и высокоэластическом состояниях

МВК, %	МВК + СТ				МА + СТ			
	t , °C	ε_0	ε_∞	n_D^2	МА, %	t , °C	ε_0	ε_∞
Сополимеры в стеклообразном состоянии								
100	52	12,55	6,35	2,20	100	21	7,66	4,8
	55	12,45	6,4	2,19		25	7,55	5,2
	59	12,20	6,35	2,19		32	7,50	4,9
	63	12,00	6,60	2,18		37	7,48	5,0
73	63	9,73	5,20	2,23	72	63	5,75	4,35
	74	9,55	5,40	2,22		68	5,70	4,45
	79	9,40	5,50	2,22		73	5,58	4,52
	89	9,00	5,55	2,20		81	5,55	4,52
49	89	7,30	4,76	2,19	45	81	4,18	3,35
	99	7,00	4,60	2,18		85	4,12	3,32
	103	6,85	4,60	2,18		89	4,07	3,32
	109	6,55	4,70	2,17		95	4,02	3,35
40	97	5,85	3,50	2,20	35	95	3,80	3,22
	102	5,80	3,55	2,19		99	3,75	3,22
	109	5,75	3,55	2,18		105	3,71	3,20
	114	5,70	3,60	2,17		112	3,68	3,20
22	100	4,45	3,23	2,24	20	100	3,16	2,86
	105	4,43	3,23	2,23		105	3,15	2,85
	110	4,40	3,28	2,22		111	36,13	2,83
	116	4,37	3,25	2,22		116	3,12	2,86
						123	3,10	2,88
Сополимеры в высокоэластическом состоянии								
100	-70	4,37	3,27	2,26	100	-110	4,56	3,16
	-62	4,34	3,27	2,26		-100	4,54	3,24
	-57	4,32	3,28	2,25		-86	4,50	3,28
	-53	4,30	3,23	2,25		-75	4,45	3,22
	-41	4,27	3,20	2,25				2,24
73	-67	3,78	3,00	2,28	72	-113	3,94	3,00
	-60	3,75	2,97	2,28		-97	3,91	2,92
	-52	3,72	3,00	2,27		-86	3,88	2,90
49	-65	3,50	3,02	2,29	45	-111	3,27	2,90
	-60	3,48	3,04	2,28		-97	3,25	2,90
	-52	3,44	3,00	2,27		-86	3,23	2,88
40	-67	3,33	3,01	2,29	35	-111	3,11	2,79
	-60	3,30	3,01	3,28		-98	3,09	2,77
	-53	3,27	2,99	2,28		-86	3,08	2,77
22	-67	3,03	2,71	2,28	20	-112	2,87	2,60
	-62	3,00	2,71	2,27		-97	2,87	2,60
	-52	2,94	2,68	2,27		-86	2,86	2,62

всегдающие факторы корреляции, характеризующие молекулярные взаимодействия в стеклообразном и в высокоэластическом состояниях; μ — дипольный момент конденсированного вещества, определяемый по Онзагеру, как $\mu = \mu_0 a$, где $\mu a = [(n^2 + 2)/3][(2\varepsilon + 1)/(2\varepsilon + n^2)]$, μ_0 — дипольный момент изолированной молекулы; $(\mu/g)_d$ — эффективный дипольный момент, полученный из молекулярной поляризации, обусловленной только дипольно-эластическим релаксационным процессом, который в случае наложения дипольно-радикальной релаксации выделяется по

Таблица 2

Значения эффективных дипольных моментов ($\mu\sqrt{g}$) и фактора корреляции g сополимеров

Полярный компонент, вес. %	t°, C	$(\mu\sqrt{g})_2, D$	a_2	g_2	$(\mu\sqrt{g})_{D, 2}, D$	t°, C	$(\mu\sqrt{g})_1, D$	a_1	$(\mu\sqrt{g})_{D, 1}, D$
----------------------------	--------------	----------------------	-------	-------	---------------------------	--------------	----------------------	-------	---------------------------

Сополимеры МВК + СТ

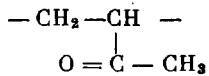
100	52÷63	2,4	1,3	0,4	1,3÷1,2	-70÷-41	0,9	1,2	0,1	0,5÷0,6
73	63÷89	2,5	1,3	0,4	1,4	-67÷-52	0,9	1,2	0,1	0,5÷0,6
49	89÷109	2,6	1,3	0,5	1,5	-65÷-53	1,0	1,2	0,1	0,5÷0,6
40	97÷114	2,8÷2,7	1,3	0,6	1,8÷1,7	-67÷-53	1,1	1,2	0,1	0,5÷0,6
22	100÷116	2,9÷2,8	1,3	0,7	1,9	-67÷-52	1,1	1,2	0,1	0,5÷0,6

Сополимеры МА + СТ

100	21÷50	1,8	1,3	0,6	1,9	-100÷-75	0,9÷1,0	1,2	0,2	0,6÷0,7
72	63÷81	1,8	1,3	0,6	0,9	-113÷-86	0,9	1,2	0,2	0,6÷0,7
45	81÷95	1,9	1,3	0,7	0,9	-111÷-86	1,0	1,2	0,2	0,6
35	95÷112	2,0÷1,9	1,2	0,8	1,0	-111÷-86	1,0	1,2	0,2	0,6
20	100÷123	2,1÷2,0	1,2	0,9	1,1	-112÷-86	1,0	1,2	0,2	0,6

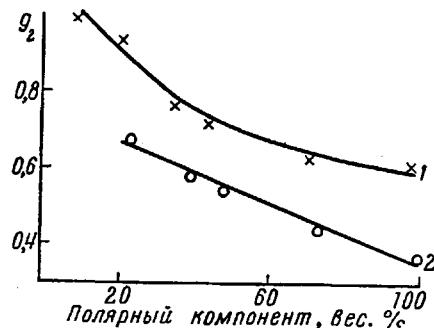
методу Дэвидсона и Коля [6]; $(\mu\sqrt{g})_{D, p}$ — эффективный дипольный момент, характеризующий дипольно-радикальный процесс. Эти величины рассчитываются по той же формуле, что и $(\mu\sqrt{g})_1$ и $(\mu\sqrt{g})_2$, но вместо n_D^2 используются соответствующие величины ϵ_∞ , приведенные в табл. 1.

Рассмотрение эффективных дипольных моментов следует начать со сравнения химического строения ПМА и ПМВК и характера релаксационных процессов, наблюдавшихся в этих полимерах. ПМВК отличается от ПМА составом бокового радикала. Его мономерное звено не имеет эфирного кислорода и представляется следующей структурной формулой:



Низкомолекулярный аналог мономерного звена — метилэтилкетон имеет дипольный момент $\mu_0 = 2,74 D$, что значительно отличается от μ_0 метилакрилата, для которого эта величина равна $1,77 D$. Данные о температурных зависимостях $tg \delta$ и ϵ' ПМА и ПМВК, полученные в работах [3, 5], показывают, что области максимума дипольно-эластических и дипольно-радикальных потерь ПМВК находятся при более высокой температуре, чем у ПМА. Это говорит о большей величине времени релаксации обоих процессов. Величина $tg \delta_{\max}$ дипольно-эластических потерь у ПМВК в 2 раза больше, а дипольно-радикальных несколько меньше. Кажущаяся энергия активации того и другого процесса у ПМВК выше.

Повышение времени релаксации и энергии активации обоих типов потерь ПМВК может объясняться более сильным дипольным взаимодействием



Зависимость величины фактора корреляции g_2 от концентрации полярного компонента:

1 — (МА + СТ); 2 — (МВК + СТ)

ствием. Различие в величинах $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ сравниваемых полимеров коррелируется с значениями эффективных дипольных моментов.

$(\mu \sqrt{g})_{\text{д.э.}}$ ПМВК значительно больше, чем $(\mu \sqrt{g})_{\text{д.э.}}$ ПМА. Величина $(\mu \sqrt{g})_{\text{д.р.}}$ ПМВК такая же, как и для ПМА. Как видно из табл. 2, $(\mu \sqrt{g})_2$ в двух рядах сополимеров растет с уменьшением концентрации полярного компонента. При этом величина a_2 меняется мало, а g_2 увеличивается. Боковой радикал в ПМВК более жесткий и более полярный и величина g в этом полимере того же порядка, что и в других полимерах с жесткими привесками (поли-*n*-хлорстирол [2], поли-*n*-хлорфенил- и полифенилметакрилат [1]). Это отличие ПМВК от ПМА приводит к тому, что изменение g_2 в сополимерах (МВК + СТ) отлично от изменения g_2 в МА + СТ.

На рисунке представлено изменение g_2 с концентрацией. В первом ряду g_2 остается все время меньше и меняется линейно с концентрацией. Во втором ряду g_2 меняется также от 100 до 40 % МА, затем начинается более быстрый рост. Это приводит к тому, что при концентрации 20 % МА в сополимере (МА + СТ) g_2 очень близко к единице. В сополимере (МВК + СТ) той же концентрации g_2 значительно отличается от единицы. Подобный характер изменения g показывает, что в сополимерах стирола с сильно-полярным компонентом молекулярное взаимодействие остается большим даже при условии, когда почти все полярные звенья разделены неполярными.

Рассмотрение $(\mu \sqrt{g})_1$, полученных из данных для стеклообразного состояния, показывает, что эта величина значительно меньше, чем в эластическом состоянии и не зависит от концентрации и в одном, и в другом ряду сополимеров. При этом $(\mu \sqrt{g})_1$ и $(\mu \sqrt{g})_{\text{д.р.}}$ для обоих рядов сополимеров одинаковы, что согласуется с величиной $\operatorname{tg} \delta_{\max}$.

Рассмотрение модели молекулы ПМА (4 звена) [6] показывает, что движение бокового радикала вокруг связи С — С может происходить свободно, так как не имеется стерических препятствий.

Рассмотрение подобной модели для (ПММА) [6] позволяет видеть, что движение бокового радикала при неподвижной цели тормозится СН₃-группой в *α*-положении соседнего звена. Исследование дипольно-радикальных потерь этих полимеров показывает, что у ПМА область их находится при более низкой температуре. Можно предположить, что в ПМА свобода вращения бокового радикала позволяет ему двигаться при очень низких температурах, когда основная цепь неподвижна. В ПММА движение бокового радикала требует поворота по крайней мере соседнего звена. Поэтому дипольно-радикальная релаксация осуществляется при более высоких температурах, когда возможно движение и небольших участков макроцепи. Наличие подвижности в основной цепи может дать возможность диполям раздвинуться на большие расстояния и этим самым ослабить их корреляцию.

Сравнение факторов корреляции g для стеклообразного состояния ПМА и ПММА [7] подтверждает это предположение: $g_{1\text{ПММА}} = 0,8$, а $g_{1\text{ПМА}} = 0,2$. Сравнение величин энергии активации также может указывать на то, что в ПММА имеется движение нескольких звеньев. Исходя из вышеизложенного о движении бокового радикала в ПМА, отсутствие концентрационной зависимости $\tau_{\text{д.р.}}$, $U_{\text{д.р.}}$ и g_1 в сополимерах (МА + СТ) можно объяснить тем, что боковой радикал при изменении строения цепи остается в тех же стерических условиях и может двигаться при неподвижной цепи. Предположение, что в ПММА движение бокового радикала требует движения соседних участков цепи, объясняет концентрационную зависимость $\tau_{\text{д.р.}}$, $U_{\text{д.р.}}$ и g_1 в сополимерах (ММА + СТ). В эластическом состоянии, когда возможно тепловое движение больших сегментов макромолекулы в ПММА, это движение наступает при более высоких температурах, чем в ПМА. Как показано в работе [8], в ПММА группа

СН₃ в а-положении блокирует движение сегментов цепи. Уменьшение количества тормозящих узлов при введении в цепь ПММА звеньев стирола увеличивает ее подвижность, что повышает величину $\text{tg } \delta_{\text{макс}}$ с увеличением концентрации стирола. В дальнейшем этот эффект перекрывается уменьшением полярных групп и $\text{tg } \delta_{\text{макс}}$ уменьшается. Величина $g_2 = 0,4$ также указывает на сильную заторможенность сегментального движения в ПММА.

Таким образом, вследствие различных стерических условий в данных полимерах их сополимеры со стиролом имеют различную зависимость $\tau_{\text{д.р.}}$ от концентрации. В то же время в обоих случаях разделение полярных групп неполярными ослабляет корреляцию диполей с окружением и g_2 увеличивается с увеличением концентрации стирола.

Таким образом, различие времен релаксации и энергий активации в этих полимерах и их зависимость от концентрации стирола определяется в основном различными стерическими факторами, а не характером взаимодействия диполей с окружением.

Выводы

1. Отсутствие изменения с концентрацией фактора корреляции, времени релаксации и энергии активации дипольно-радикальных потерь предполагает, что релаксационный процесс при низких температурах локализован в пределах одного мономерного звена и поэтому изменение строения цепи на нем не оказывается. Известно в то же время, что если изменения происходят в самих боковых радикалах, то можно наблюдать изменение этих величин. Об этом говорят исследования дипольно-радикальных потерь в гомологических рядах ПМА и поливинилацетата ПВА [9], где при удлинении бокового радикала $\tau_{\text{д.р.}}$ и $U_{\text{д.р.}}$ уменьшаются.

2. В высокоэластическом состоянии зависимость фактора корреляции, времени релаксации и кажущейся энергии активации от концентрации связана с большой длиной релаксирующих сегментов, строение и гибкость которых меняются при изменении строения макроцепи.

3. Сильная корреляция диполей в стеклообразном состоянии может быть связана с заторможенностью основных цепей, время релаксации которых велико при таких низких температурах.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
10 I 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Л. Бурштейн, Г. П. Михайлов, Ж. техн. физ., 27, 688, 1957.
2. Г. П. Михайлов, Л. Л. Бурштейн, Высокомолек. соед., 1, 1824, 1959.
3. Г. П. Михайлов, Л. В. Краснер, Высокомолек. соед., 5, 1085, 1963.
4. F. N. Harriss, B. Alder, J. Chem. Phys., 20, 1021, 1953.
5. Л. В. Краснер, Г. П. Михайлов, Высокомолек. соед., 1, 542, 1959.
6. J. Heijboer, Kolloid-Z., 148, 36, 1956.
7. Т. И. Борисова, Диссертация, Ленинград, 1961, ЛГУ.
8. Т. И. Борисова, Г. П. Михайлов, Высокомолек. соед., 1, 563, 1959.
9. Г. П. Михайлов, Л. В. Краснер, Высокомолек. соед., 4, 1071, 1962.

EFFECTIVE DIPOLE MOMENTS OF STYRENE-METHACRYLATE AND STYRENE-METHYL VINYL KETONE COPOLYMERS. II

G. P. Mikhaylov, L. V. Krasner

Summary

The effective dipole moments and the correlation factors g of (MA + St) and (MVK + St) have been calculated on the basis of data obtained in the investigation ³. It has been found that in the glass state g is independent of the concentration, whereas a dependence exists in the high-elastic region. A comparison of the results obtained with those for the copolymers (MMA + St) and polymers of the type PMA and PVA has allowed the dipole-radical interaction in the latter to be associated with the movement of the side radical, the backbone being fixed.