

УДК 678.01:53

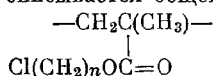
О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ДИПОЛЬНО-ЭЛАСТИЧЕСКИХ  
ПОТЕРЬ В ПОЛИМЕРАХ В СВЯЗИ С ИХ СТРОЕНИЕМ

Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова

Целью настоящей работы было изучение диэлектрических потерь и поляризации нормальных хлорпроизводных полиалкилметакрилатов. Результаты сравниваются с теми, которые были получены ранее для полимеров, представляющих собою структурные аналоги данного ряда, но атом хлора занимает другое положение в звене или замещен метильной группой [1—3].

Методика приготовления образцов и проведения измерений

Исследованы температурные и частотные зависимости  $\text{tg } \delta$  и  $\epsilon'$  полимеров  $\alpha$ -хлорметилметакрилата (П $\alpha$ ХММА),  $\beta$ -хлорэтилметакрилата (ПВХЭМА),  $\gamma$ -хлорпропилметакрилата (П $\gamma$ ХПМА) и  $\delta$ -хлорбутилметакрилата (П $\delta$ ХБМА). Строение химического звена этих полимеров описывается общей формулой



где  $n = 1, 2, 3$  и  $4$ . Синтез мономеров этих веществ и их особенности были описаны в работе [4].

Для диэлектрических измерений были приготовлены образцы в виде пленок толщиной 100—160  $\mu$ , полученные полимеризацией мономера между двумя стеклянными пластинами в присутствии перекиси бензоила (0,5%). Полимеризацию вели в течение 48 час. при 70°. Затем пленки освобождали от стекол и выдерживали при 60—80° и давлении  $10^{-1}$  мм рт. ст. до тех пор, пока вес пленки не становился постоянным. В качестве электродов применяли слой серебра, нанесенный распылением в вакууме.

Измерения  $\text{tg } \delta$  и емкости полимерных образцов вели при температурах от —170 до 160° в диапазоне частот от 20  $\text{гц}$  до 150  $\text{кгц}$ . Детали техники измерений описаны ранее [5].

Результаты экспериментов и их обсуждение

На рис. 1 представлены температурные зависимости  $\text{tg } \delta$  исследованных в работе полимеров, снятые при частоте 0,4 и 10  $\text{кгц}$ . Из рисунка видно, что для данных полимеров, строение которых отличается только числом метиленовых групп в боковой цепи, характерно наличие двух областей максимума  $\text{tg } \delta$ .

Примеры частотных зависимостей  $\text{tg } \delta$  и  $\epsilon'$ , наблюдаемых в области высоких температур, представлены на рис. 2 и 3. Кривые  $\text{tg } \delta = \varphi(f)$  (рис. 2), соответствующие температурам 110 и 117°, отличаются некоторой асимметрией из-за частичного наложения области дипольно-радикальных потерь, происхождение которых связано с движением группы  $\text{COO}$  — вместе с прилегающими к ней частями главной и боковой цепей.

Со стороны низких частот, в особенности при более высоких температурах, наблюдается резкий рост значений  $\operatorname{tg} \delta$  (рис. 1—3). Однако он не сопровождается каким-либо изменением характера зависимости диэлектрической проницаемости от частоты или температуры. Следовательно, диэлектрические потери данного вида не связаны с процессом установления поляризации и не являются дипольными. Их следует отнести за счет возросшей в этих условиях ионной проводимости данных хлорсодержащих полимеров.

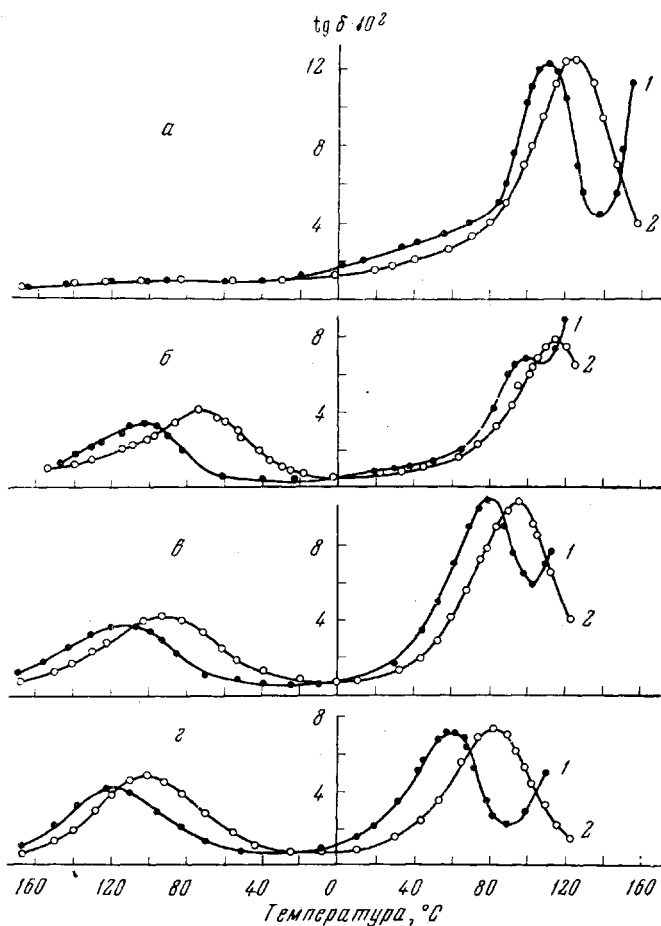


Рис. 1. Температурные зависимости полихлоралкилметакрилатов при 0,4 кГц (1) и 10 кГц (2):  
а — ПсХММА; б — ПВХЭМА; в — ПсХНМА; г — ПсХБМА

Значения  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ , наблюдаемые в ходе частотных зависимостей при частотах  $f_M$ , не зависят от температуры (рис. 2 и 3).

Возникновение области  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  дипольно-эластических потерь связано с релаксационным процессом, который развивается под воздействием внешнего электрического поля вследствие кооперированного движения сегментов. Переход от одного представителя ряда к следующему снижает температуру максимума  $\operatorname{tg} \delta$  дипольно-эластических потерь (если частота внешнего поля постоянна), т. е. уменьшает времена релаксации сегментов макромолекул. Одновременно с этим наблюдается уменьшение величины кажущейся энергии активации данного процесса, которую рассчитывали по тангенсу угла наклона зависимости  $\lg f_M = \varphi(1/T)$  ( $T$  — абсолютная температура, при которой  $\operatorname{tg} \delta$  проходит через максимум, если частота поля

равна  $f_m$ ) (рис. 4). Это результат внутренней пластификации полимера за счет удлинения боковых цепей.

Размер боковых цепочек не влияет на ширину набора времен релаксации дипольно-эластического процесса. В качестве характеристики спектра был принят параметр распределения  $\alpha$ , введенный Фуоссом и Кирквудом, вычисленный по круговым диаграммам [6]. Оказалось, что температурные зависимости  $\alpha$  для полимеров данного ряда представляют кривые, идущие параллельно (рис. 5).

С целью выяснения механизма дипольной поляризации полимеров

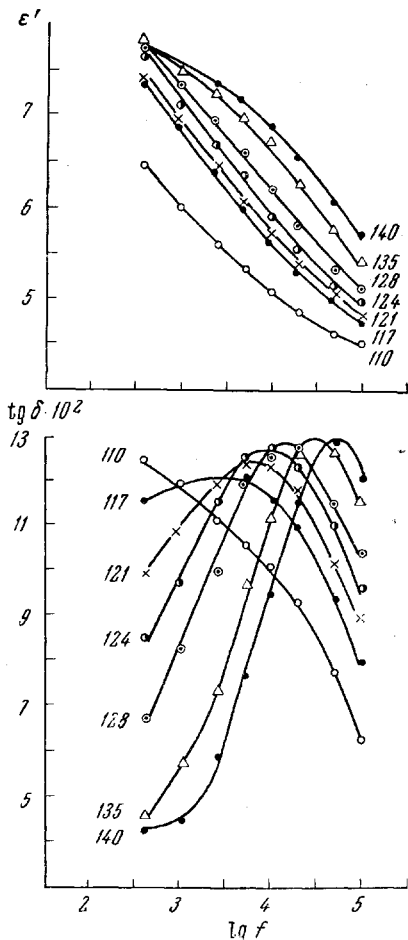


Рис. 2

Рис. 2. Частотные зависимости  $\text{tg } \delta$  и  $\epsilon'$  дипольно-эластических потерь ПАХММП.

Цифры у кривых соответствуют температуре измерений

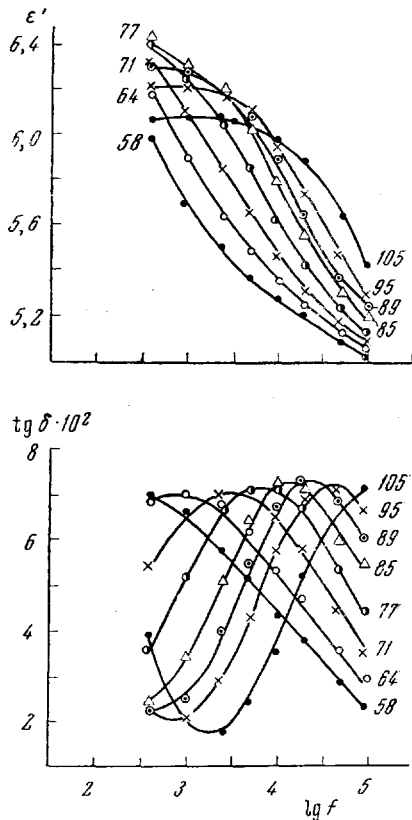


Рис. 3

Рис. 3. Частотные зависимости  $\text{tg } \delta$  и  $\epsilon'$  дипольно-эластических потерь ПБХБМА.

Цифры у кривых — температура измерений

рассматриваемого ряда была произведена оценка эффективных дипольных моментов. Эффективный дипольный момент звена макромолекулы  $\mu\sqrt{g}$  был рассчитан по статическим значениям диэлектрической проницаемости и квадрату оптического показателя преломления в соответствии с теорией Букингейма [7]. Он найден одинаковым, в пределах погрешности равным  $2,8 D$  для всех четырех представителей ряда, независимо от числа  $\text{CN}_2$ -групп в боковом привесеке. Следовательно, полярность мономерной единицы не меняется при переходе от одного гомолога к другому, если они

отличаются только длиной неполярного участка боковой цепи. Этот результат подтверждает более ранние наблюдения, выполненные на полиакрилметакрилатах и полиакрилатах [8].

Некоторые особенности дипольной поляризации полимеров при температурах выше  $T_c$  могут быть выявлены при рассмотрении круговых диаграмм, построенных по реальной и мнимой частям обобщенной диэлектрической проницаемости дипольно-эластических потерь. По значениям  $\epsilon_0$  и  $\epsilon_\infty$ , которые получены пересечением дуги круговой диаграммы с осью  $\epsilon'$ , формально можно рассчитать эффективный дипольный момент

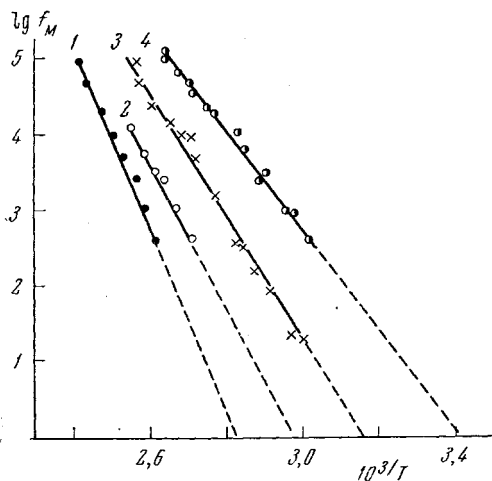


Рис. 4.

Рис. 4. Зависимость частоты максимума  $\text{tg } \delta$  дипольно-эластических потерь от обратной температуры:

1 — ПАХММА, 2 — ПРХЭМА, 3 — ПУХПМА, 4 — ПДХБМА

чической проницаемости дипольно-эластических потерь. По значениям  $\epsilon_0$  и  $\epsilon_\infty$ , которые получены пересечением дуги круговой диаграммы с осью  $\epsilon'$ , формально можно рассчитать эффективный дипольный момент

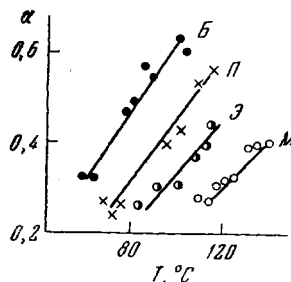


Рис. 5

Рис. 5. Температурная зависимость параметра распределения времен релаксации  $\alpha$  от температуры:

М — ПАХММА, Э — ПРХЭМА, П — ПУХПМА, Б — ПДХБМА

$(\mu\sqrt{g})_{\text{д.з.}}$ , который отвечает изменению полярности кинетического сегмента при переходе от стеклообразного к высокоэластическому состоянию (в расчете на одно звено) [9]. Эта величина характеризует изменение взаимодействий и взаиморасположений полярных групп и связей вследствие включения в тепловое движение крупных участков макромолекулы — сегментов.

Значение  $(\mu\sqrt{g})_{\text{д.з.}}$  зависит от номера гомолога и уменьшается в ряду от 2,5 D для ПАХММА до 1,6 D для ПДХБМА. Уменьшение этой величины при удлинении бокового привеска полимеров данного ряда не может быть отнесено за счет снижения фактора корреляции  $g$  (или  $\sqrt{g}$ ). Это очевидно, так как пространственное разделение полярных групп, их «разбавление», которое мы имеем при этом, должно вести, как и в случае сополимеризации полярного мономера с неполярным [10], к росту фактора корреляции и, тем самым, к увеличению эффективного дипольного момента. Следовательно, необходимо предположить, что наблюдаемое уменьшение  $(\mu\sqrt{g})_{\text{д.з.}}$  имеет место в результате снижения значений  $\mu$ . В свою очередь изменение  $\mu$ , по-видимому, связано только с уменьшением значений  $\mu_0$ , так как фактор дальнего действия, который отличает  $\mu$  от  $\mu_0$  [11], как показал расчет, при переходе от ПАХММА к ПДХБМА в пределах погрешности остается постоянным. Под  $\mu_0$  здесь следует понимать дипольный момент входящей в данный кинетический сегмент части моновзвена, обусловленный только полярностью и геометрией валентных связей (т. е. изолированной от взаимодействия с окружением).

Уменьшение  $\mu_0$ , вероятно, связано с прогрессирующей независимостью теплового движения главной цепи от движения конечного участка бокового привеска, несущего полярную группу ССl. Исследования динамических механических потерь [12] и ядерного магнитного резонанса [13],

Таблица 1

Температура стеклования полимеров алкилметакрилатов и их хлорпроизводных

Ряд и его структурная формула	Число групп $\text{CH}_2$ в боковой цепи				
	0	1	2	3	4
	температура стеклования, °C				
ПАМА $[-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-]$ $\begin{array}{c}   \\ \text{O}=\text{C}-\text{O}-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3 \end{array}$	115	66	46	27	—
П $\alpha$ ХАА $[-\text{CH}_2-\text{CCl}-]$ $\begin{array}{c}   \\ \text{O}=\text{C}-\text{O}-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3 \end{array}$	144	99	61	—	—
ПХАМА $[-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-]$ $\begin{array}{c}   \\ \text{O}=\text{C}-\text{O}-(\text{CH}_2)_n\text{Cl} \end{array}$	—	91*	63	44	20

\* Значение несколько занижено вследствие наличия небольшого количества низкомолекулярных продуктов.

выполненные на полимерах ряда алкилметакрилатов, также обнаруживают существование теплового движения концевой группы бокового привеска, не зависящего в первом приближении от движения главной цепи. Действительно, естественно предположить, что, если боковая цепь окажется до-

Таблица 2

Кажущаяся энергия активации дипольно-эластических потерь  $U_{д.э.}$

Гомологический ряд	Число групп $\text{CH}_2$ в боковой цепи				
	0	1	2	3	4
	$U_{д.э.}$ , ккал/моль				
ПАМА	100—135*	92	48	39	—
П $\alpha$ ХАА	131	97	46	—	—
ПХАМА	—	77**	46	38	30

\* Для полиметилметакрилата  $U_{д.э.}$  цитируется по работе [14], где в интервале температур 95—120° даны значения, меняющиеся от 100 до 135 ккал/моль. \*\* Значение может быть занижено из-за присутствия небольшого количества низкомолекулярных примесей.

статочной длиной и гибкой, то возникшее по каким-либо причинам движение ее конечной группы затухнет ранее, чем достигнет основной цепи.

На примере приводимых в данной работе и полученных ранее результатов можно выявить влияние замещения неполярных групп полярными в зависимости от места присоединения заместителя. В табл. 1—3 приведены температуры стеклования  $T_g$ , кажущиеся энергии активации и значения  $\text{tg } \delta_{\text{макс}}$  при 0,4 кГц дипольно-эластических потерь для соответствующих аналогов данного ряда (ПХАМА), рядов полиалкилметакрилатов (ПАМА) [1—2] и полихлоралкилакрилатов (П $\alpha$ ХАА) [3, 9].

Температура стеклования определена как абсцисса пересечения зависимости  $\lg f_M = \varphi(1/T)$  при  $\lg f_M = 0$  (рис. 4). При найденных таким образом  $T_c$  времена релаксации дипольно-эластического процесса всех исследованных полимеров одинаковы, и значения этой температуры дают представление о подвижности макроцепей. Из табл. 1 видно, что замещение метильной группы хлором и на конце боковой цепи, и соединенной непосредственно с главной цепью вызывает повышение  $T_c$ , причем абсолютная величина сдвига температуры стеклования примерно одинакова в обоих случаях.

Кажущаяся энергия активации не зависит ни от места присоединения хлора, ни от введения его вообще. Таким образом, усиление полярности мономерной единицы ведет к увеличению времен релаксации дипольно-эластического процесса, но не сказывается на скорости его изменения с температурой, которую определяет кажущаяся энергия активации.

Максимальные значения  $\text{tg } \delta_{\text{макс}}$  дипольно-эластического процесса, приведенные в табл. 3 для  $0,4 \text{ кгц}$ , определяются положением атома хлора. Потери дипольно-эластического типа значительно более высоки для полимеров ряда  $\alpha$ -хлоракрилатов. В ряду ПХАМА величины  $\text{tg } \delta_{\text{макс}}$  сближаются с таковыми для ряда ПАМА по мере повышения номера гомолога. Это является дополнительным подтверждением выдвинутого выше предположения о растущей независимости сегментального движения главной цепи и движения кинетической единицы, образованной конечной группой бокового привеса.

Сопоставление данных табл. 1 с результатами работы [15], где были проведены исследования диэлектрических потерь и поляризации полимеров ряда полиметилакрилата, а также полимера  $\beta$ -хлорэтилметакрилата, дает возможность качественно оценить влияние стерического фактора на кинетические свойства сегментов макромолекулы. Строение рассматриваемых полимеров отличается только заменой метильной группы в  $\alpha$ -положении (т. е. соединенной непосредственно с основной цепью) на атом водорода. Эта замена снижает стерические барьеры, тормозящие установление дипольной поляризации в полимере в высокоэластическом состоянии и, по-видимому, уменьшает длину кинетического сегмента. В результате значения  $\text{tg } \delta_{\text{макс}}$  при одинаковых частотах приложенного поля оказываются более высокими (по крайней мере — для трех первых представителей ряда), а времена релаксации и кажущаяся энергия активации дипольно-эластического процесса становятся меньше. Таким образом, усиление заторможенности молекулярного движения путем увеличения полярности звена или введения атомных групп, занимающих больший объем (стерический фактор), оказываются неэквивалентными с точки зрения кинетических характеристик цепи. Если в первом случае это ведет только к увеличению  $\tau$ , то во втором — наблюдается рост  $\tau$  и  $U_{д.э.}$

### Выводы

1. Удлинение боковых цепей в полихлоралкилметакрилатах уменьшает времена релаксации и кажущуюся энергию активации дипольно-эластического процесса, не меняя ширину распределения  $\tau$ .

2. Эффективный дипольный момент  $(\mu\sqrt{g})_{д.э.}$  кинетической единицы сегментального типа, рассчитанный на звено, уменьшается с ростом числа групп  $\text{CH}_2$  в боковой цепи. Его значение, так же как и  $\text{tg } \delta_{\text{макс}}$  дипольно-

Таблица 3

$\text{tg } \delta_{\text{макс}}$  дипольно-эластических потерь при  $0,4 \text{ кгц}$

Гомологический ряд	Число групп $\text{CH}_2$ в боковой цепи				
	0	1	2	3	4
	$\text{tg } \delta_{\text{макс}} \cdot 10^2$				
ПАМА	3	6	8	10	—
П $\alpha$ ХАА	17	16	13	—	—
ПХАМА	—	12	7	10	7

эластических потерь, сближается с аналогичными величинами полиалкил-метакрилатов с тем же числом групп  $\text{CN}_2$  в боковых цепях. Это объясняется тем, что увеличивается независимость движения концевых групп боковых цепей от движения главной углеродной цепи.

3. Изучено влияние полярных заместителей на времена релаксации, энергии активации и  $\text{tg } \delta_{\text{макс}}$  дипольно-эластических потерь в зависимости от положения их в звене. Введение полярной группы повышает времена релаксации, следовательно, —  $T_c$  полимера, независимо от ее положения. Кажущаяся энергия активации не зависит от введения полярных групп вообще и определяется стерическими условиями.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
23 XI 1963

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Ж. техн. физ., **28**, 132, 1958.
2. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Ж. техн. физ., **28**, 137, 1958.
3. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Высокомолек. соед., **2**, 1772, 1960.
4. А. И. Волкова, М. М. Котон, Высокомолек. соед., **6**, 480, 1964.
5. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Д. А. Дмитроченко, Ж. техн. физ., **26**, 1924, 1956.
6. C. J. F. Böttcher, Theory of electric polarisation, N. Y. 1952.
7. A. D. Buckingham, Proc. Roy. Soc., **A38**, 235, 1956.
8. Г. П. Михайлов, Л. Л. Бурштейн, Ж. техн. физ., **29**, 192, 1959.
9. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Высокомолек. соед., **2**, 1779, 1960.
10. Л. Л. Бурштейн, Г. П. Михайлов, Ж. техн. физ., **27**, 694, 1957.
11. R. Onsager, J. Amer. Chem. Soc., **58**, 1486, 1936.
12. E. A. W. Hoff, D. W. Robinson, A. H. Willbourn, J. Polymer Sci., **28**, 161, 1955.
13. K. M. Sinnott, J. Polymer Sci., **35**, 273, 1959.
14. S. Saito, T. Nakajima, J. Polymer Sci., **11**, 93, 1959.
15. Г. П. Михайлов, Л. В. Краснер, Высокомолек. соед., **4**, 1071, 1962.

#### CERTAIN SPECIFICITIES OF DIPOLE ELASTIC LOSSES IN POLYMERS IN RELATION TO THEIR STRUCTURES

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

#### Summary

The temperature-frequency dependences of  $\text{tg } \delta$  and  $\epsilon'$  have been determined for the first members of a number of polyalkylchloromethacrylates. The effect of side chain lengthening on the dipole-elastic type of losses has been examined. It has been found that providing the length of the side chain is sufficient the motions of the side chain and the backbone are independent of each other. The effect of the position of the polar group in the monounit on  $\tau$  and on the activation energy of the dipole-elastic losses has been elucidated.