

УДК 678.01:53+678.744

ДИПОЛЬНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ НОРМАЛЬНЫХ ПОЛИХЛОРАЛКИЛМЕТ-
АКРИЛАТОВ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова

В предыдущей работе были описаны некоторые особенности дипольно-эластических потерь первых представителей ряда полихлоралкилметакрилатов [1]. Боковые цепи этих полимеров оканчиваются атомом хлора и содержат последовательно увеличивающееся число метиленовых групп.

В полимерах такого строения наблюдаются дипольные потери дипольно-эластического и дипольно-радикального типов, каждый из которых связан с молекулярной кинетической единицей определенного объема и подвижности. С понижением температуры подвижность кинетических элементов макромолекулы уменьшается, что выражается в увеличении соответствующих им времен релаксации. В области низких температур, когда полимер находится в стеклообразном состоянии, можно наблюдать лишь движение самых мелких единиц, образованных легко подвижными атомными группировками, входящими в состав макромолекулы.

Сохранение молекулярной подвижности при низких температурах влияет на те физические свойства полимеров, в основе которых лежат процессы молекулярной релаксации, иными словами, на свойства, зависящие от времени, в течение которого молекула или ее отдельные участки способны перейти в состояние, статистически равновесное в условиях данного воздействия внешней среды. В настоящее время вопрос молекулярной подвижности полимеров приобретает особое значение в связи с проблемой хрупкости полимера в области низких температур [2, 3].

В данной работе была поставлена задача изучить релаксационные особенности макромолекул при низких температурах методом диэлектрических потерь, как одним из наиболее удобных и чувствительных методов исследования молекулярной подвижности в полимерах. Ниже излагаются результаты, полученные для поли- α -хлорметилметакрилата (П α ХММА), поли- β -хлорэтилметакрилата (П β ХЭМА), поли- γ -хлорпропилметакрилата (П γ ХПМА) и поли- δ -хлорбутилметакрилата (П δ ХБМА). Все сведения, относящиеся к методике исследования, приведены в предыдущей работе.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

В температурно-временных условиях, отвечающих стеклообразному состоянию, в полимерах ряда алкилакрилатов [4], алкилметакрилатов [5, 6], α -хлоралкилакрилатов [7] наблюдается область $\text{tg } \delta_{\text{макс}}$, которая обусловлена движением группы $\text{O}=\text{C}-\text{O}$ вместе с ближайшими атомами главной и боковой цепей. В полиалкилакрилатах при звуковых частотах эта область наблюдается вблизи -100° . Замещение атома водорода главной цепи группой NH_2 или атомом хлора увеличивает времена релаксации рассматриваемой кинетической единицы, смещая область $\text{tg } \delta_{\text{макс}}$ к $+20 \div 70^\circ$

(при тех же частотах). Как показало исследование сополимеров метилакрилата и метилметакрилата [8], это связано со стерическими барьерами, затормаживающими движение групп COO , которые создаются метильной группой или равноценным ей по объему атомом хлора. Поэтому можно считать, что искажение формы температурной зависимости $\text{tg } \delta$ П α ХММА в области $0-70^\circ$ [1], так же как и наблюдавшийся ранее пик аналогичной кривой П β ХЭМА при 20 *гц*, вызваны движением кинетической единицы, включающей группу COO .

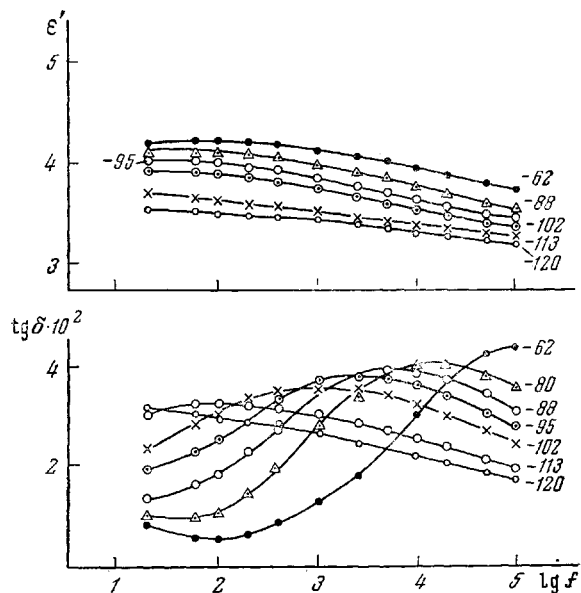


Рис. 1. Частотные зависимости $\text{tg } \delta$ и ϵ' дипольно-радикальных потерь П β ХЭМА.

Цифры у кривых соответствуют температуре измерений

Особого внимания заслуживают потери дипольно-радикального типа, которые наблюдаются для всех исследованных нами полимеров при $-130 \div -60^\circ$. Из представленных на рис. 1—3 частотных ходов $\text{tg } \delta$ и ϵ' полимеров П β ХЭМА, П γ ХПМА, П δ ХБМА видно, что в названной области температур $\text{tg } \delta$ проходит через максимум, а диэлектрическая проницаемость падает с частотой.

Появление второй области максимума дипольно-радикальных потерь связано с движением кинетической единицы, которую образует конечный участок боковой цепи полимера. Этот вид молекулярной релаксации ранее наблюдался при изучении механических динамических потерь полиалкилакрилатов [9—10]. Было установлено, что независимое движение конечной группы боковой цепи возможно, если за группой OSO , движение которой в сильной степени коррелировано основной цепью, следует цепочка по крайней мере из трех углеродных атомов. Так, в гомологическом ряду полиметилметакрилата этот вид релаксации наблюдался у старших гомологов, начиная с полипропилметакрилата. Наличие атома хлора на конце боковой цепи делает доступным наблюдение этого движения методом диэлектрических потерь и поляризации. Использование диэлектрического метода позволило установить, что этот вид молекулярного движения в галогенпроизводных полиалкилметакрилатов можно наблюдать уже для поли- α -хлорметилметакрилата, который является структурным аналогом полиэтилметакрилата. Это видно из рис. 4, где в укрупненном масштабе воспроизведена низкотемпературная часть зависимости $\text{tg } \delta$, снятой при 0,4, 10 и 100 *кГц*. Следовательно, гибкость боковой цепочки $\text{O}=\text{C}-$

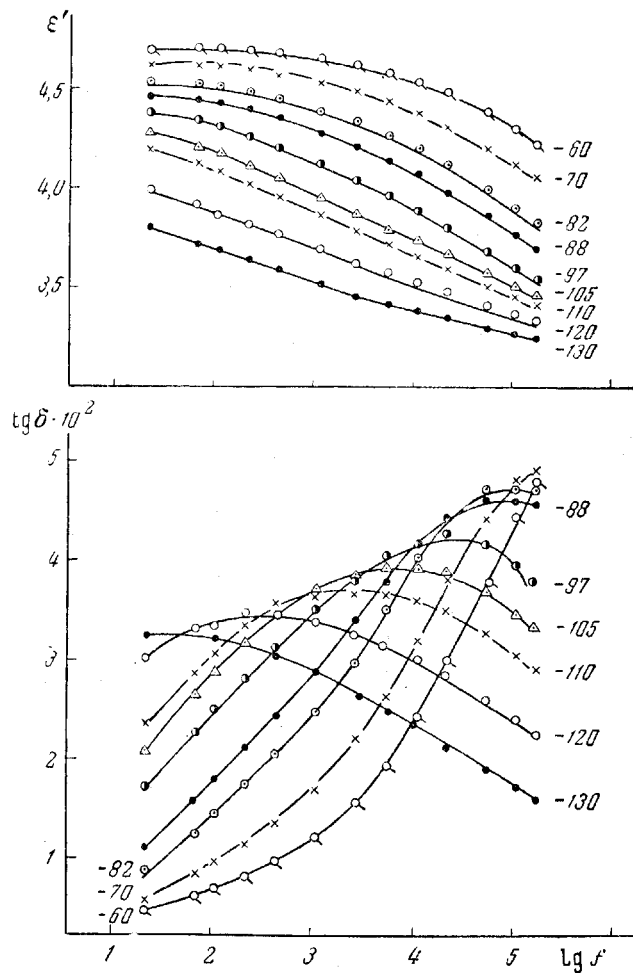


Рис. 2. Частотные зависимости $\text{tg } \delta$ и ϵ' дипольно-радикальных потерь ПУХПМА

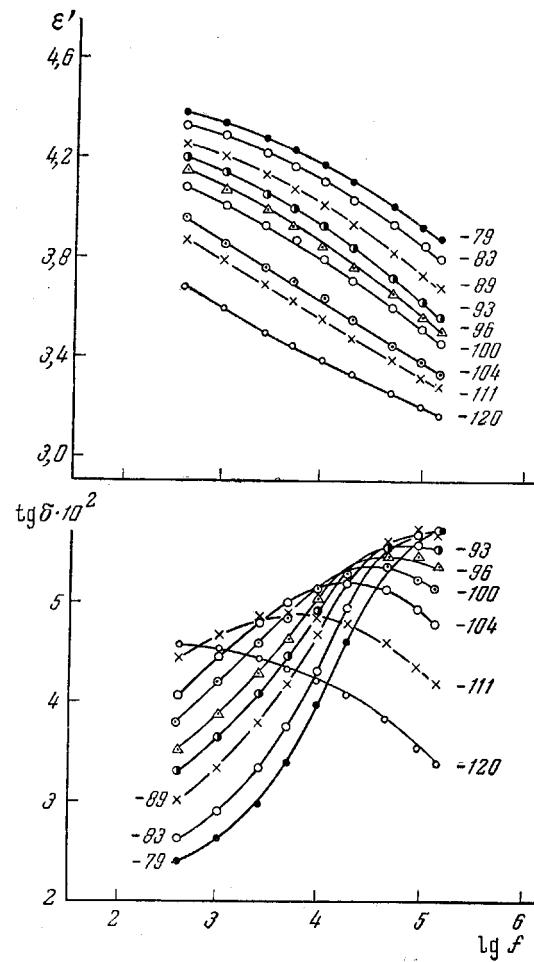


Рис. 3. Частотные зависимости $\text{tg } \delta$ и ϵ' дипольно-радикальных потерь ПБХВМА

—O—CH₂—Cl достаточна для ее участия в процессе молекулярного движения двояким образом, что имеет своим следствием появление двух областей диэлектрических потерь дипольно-радикального типа. Однако, как видно из рис. 1—4, значение $\text{tg } \delta_{\text{макс}}$ низкотемпературных потерь ПАХММА, по сравнению с последующими гомологами этого ряда, значительно ниже (в 4 раза).

По данным рис. 1—4 были построены зависимости логарифма частоты максимума $\text{tg } \delta$ от обратной температуры $\lg f_{\text{M}} = \varphi(1/T)$ (рис. 5). Оказы-

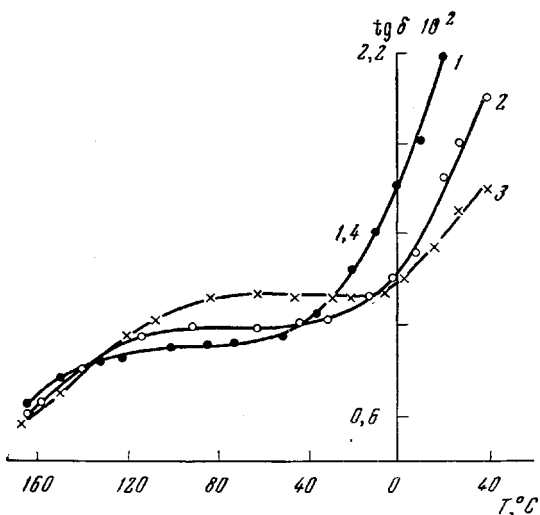


Рис. 4. Температурные зависимости $\text{tg } \delta$ дипольно-радикальных потерь ПАХММА при частотах 0,4 (1), 10 (2) и 100 (3) ксц

вается, температурная координата $\text{tg } \delta_{\text{макс}}$ (при соответственных частотах) по мере роста номера гомолога смещается к более низким температурам. Это значит, что времена релаксации рассматриваемого процесса уменьшаются. Следовательно, удлинение цепочки метиленовых групп в боковом радикале ослабляет внутримолекулярную корреляцию, существующую между концевым участком бокового привеска и группой COO, движение которой в свою очередь сильно блокировано главной цепью. Таким образом, в боковой цепи ПАХММА подвижность концевой кинетической единицы наименьшая, движение в значительной мере подавлено внутримолекулярной корреляцией, но переход к

следующему представителю ряда — ПБХЭМА — приводит к ее ослаблению. Дальнейший рост алкильного участка боковой цепи оказывает меньшее влияние, так как значения $\text{tg } \delta_{\text{макс}}$, начиная с ПБХЭМА, остаются постоянными (см. также [1]). Такого рода связь величины $\text{tg } \delta_{\text{макс}}$ с числом метиленовых групп в боковой цепи не может быть объяснена изменением ширины набора времени релаксации кинетических единиц данного вида. Параметр распределения времен релаксации α , вычисленный из круговых диаграмм, совпадает в пределах погрешности для ПБХЭМА, ПЧХПМА и ПБХБМА в области температур от -130° до -60° . При этом α возрастает почти линейно от 0,17 до 0,30.

Для полимеров с двумя, тремя и четырьмя CH₂-группами в боковом радикале наблюдается только уменьшение наимвероятнейшего времени релаксации (частота f_{M} растет с номером гомолога при данной температуре). На рис. 6 приведены температурные зависимости эффективного дипольного момента ($\mu\sqrt{g}$) д. р., рассчитанного по равновесным значениям диэлектрической проницаемости ϵ_0 и ϵ_{∞} круговых диаграмм данного дипольно-радикального процесса [7]. Наблюдаемое здесь повышение эффективного дипольного момента с удлинением боковой цепи, вероятно, также следует приписать ослаблению внутримолекулярной корреляции при переходе к следующему гомологу.

Дипольный момент изолированной молекулы μ_0 для соединений CH₃Cl, C₂H₅Cl, C₃H₇Cl, C₄H₉Cl оказывается одинаковым в пределах ошибки измерений и равным 1,98 D [11]. Если принять μ_0 кинетической единицы, образованной концом боковой цепи рассматриваемых полимеров, тоже рав-

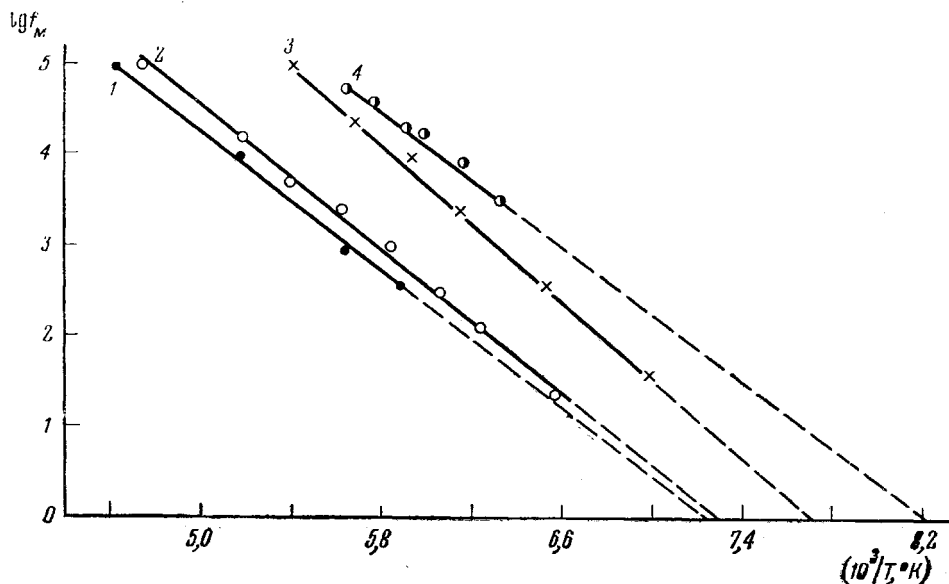
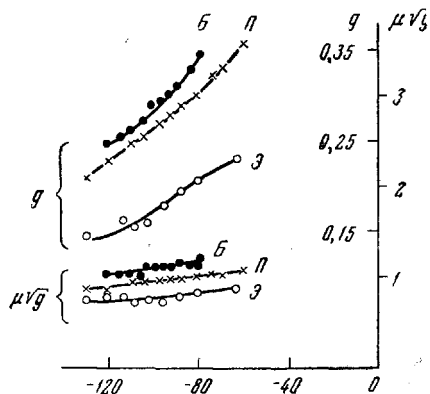


Рис. 5. Зависимость частоты максимума $\text{tg } \delta$ дипольно-радикальных потерь от обратной температуры:

1 — ПаХММА; 2 — ПрХЭМА; 3 — ПүХИМА; 4 — ПбХЭМА

ным $1,98 D$, то фактор корреляции g , рассчитанный по $(\mu_0 \sqrt{g})_{\text{д.р.}}$, составляет $0,2 \div 0,3$ и растет при переходе от ПрХЭМА к ПүХИМА и ПбХЭМА (рис. 6). Его значения несколько выше, чем найденные для дипольно-радикальных потерь в сополимерах стирола с метилакрилатом или метилвинилкетонном [12], что свидетельствует о меньшей заторможенности движения конечных групп боковых привесков по сравнению с группами COO и CO .

Рис. 6. Температурные зависимости эффективного дипольного момента $(\mu_0 \sqrt{g})_{\text{д.р.}}$ и фактора корреляции g :
 Э — ПрХЭМА; И — ПүХИМА; Б — ПбХЭМА



Рассматриваемый процесс низкотемпературной релаксации полярных групп в полимерах данного строения развивается с почти одинаковой энергией активации $U_{\text{д.р.}}$. Как видно из рис. 5, наклоны прямых $\lg f_M = \varphi(1/T)$ весьма близки и соответствуют $U_{\text{д.р.}}$, приведенным ниже:

Полимер	ПаХММА	ПрХЭМА	ПүХИМА	ПбХЭМА
$U_{\text{д.р.}}, \text{ккал/моль}$	8,9	9,2	9,6	8,6
$T'_{\text{с}}, \text{ } ^\circ\text{C}$	-135	-136	-143	-151

Концевые группы бокового радикала сохраняют свою подвижность вплоть до очень низких температур. Если, следуя общему методу, определить температуру стеклования этих групп как температуру, соответствующую $\lg f_m = 0$, то мы получим величины T_c' , приведенные выше.

Выводы

1. Изучение температурно-частотных зависимостей угла диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости полимеров гомологического ряда хлоралкилметакрилатов позволило сделать заключение о существовании в них по крайней мере трех форм молекулярного движения: сегментальной и движения двух видов атомных группировок. Кинетические единицы каждой из этих форм отличаются своей подвижностью, и соответствующие процессы молекулярной релаксации определяются своими наиболее вероятными τ и энергиями активации.

2. Исследован процесс дипольной релаксации концевых групп боковых цепей, который развивается при низких температурах (-100°). Исследование гомологического ряда полимеров дало возможность показать существование внутримолекулярной корреляции в полимерах данной структуры и изучить ее влияние на диэлектрические потери и поляризацию в данной области температур.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
23 XI 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Высокомолек. соед., 6, 1778, 1964.
2. H. Turn, *Ergebn. exakt. Naturwiss.*, 31, 222, 1959.
3. K. H. Illers, H. Breuer, *Kolloid-Z.*, 176, 110, 1961.
4. Г. П. Михайлов, Л. В. Краснер, Высокомолек. соед., 4, 1071, 1962.
5. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, *Ж. техн. физ.*, 28, 137, 1958.
6. Y. Ishida, K. Yamafuji, *Kolloid-Z.*, 177, 97, 1961.
7. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Высокомолек. соед., 2, 1779, 1960.
8. Т. И. Борисова, Диссертация, Ленинградский университет им. А. А. Жданова, 1960.
9. E. A. W. Hoff, D. W. Robinson, A. H. Willbourn, *J. Polymer Sci.*, 28, 161, 1955.
10. A. H. Willbourn, *Trans. Faraday Soc.*, 54, 717, 1958.
11. L. G. Wesson, *Tables electric moments*, 1948, Cambridge Mass.
12. Г. П. Михайлов, Л. В. Краснер, Высокомолек. соед., 5, 1091, 1963.

DIPOLE RELAXATION OF NORMAL POLYCHLORALKYLMETHACRYLATES AT LOW TEMPERATURES

G. P. Mikhailov, T. I. Borisova

Summary

The dielectric losses and permeabilities of chloralkyl methacrylate polymers with terminal chlorine atoms in the side chain have been investigated at sonic frequencies and low temperatures. It has been shown that besides dipole-elastic losses polymers of such structure possess two other regions of dipole radical losses. Of these, one, corresponding to motion of the COO-groups under conditions of the glassy state, is for sonic frequencies located at 70° ; the other, due to mobility of the kinetic units formed by the ends of the side chains, is observed at ca -100° . Lengthening of the side chain lowers the intramolecular interaction between the kinetic units, which finds expression in a decrease in relaxation time, increase in effective dipole moments and growth in $\lg \delta_{\max}$ values.