

УДК 678.01 : 53 + 678.744

**ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ
СТЕРЕОРЕГУЛЯРНЫХ ПОЛИМЕРОВ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА
В ТОЛУОЛЕ**

П. Ф. Веселовский, В. К. Матвеев

Пространственно регулярные полимеры в литературе известны под общим названием стереорегулярных [1, 2]. Оказалось, что, изменяя пространственное строение молекул, можно значительно изменить физические свойства полимера. Согласно экспериментальным данным [3, 4], температурная зависимость ϵ' и $\operatorname{tg} \delta$ полистирола, полученного методом стереоспецифической полимеризации, мало чем отличается от аналогичной зависимости для полистирола атактического строения. В то же время дипольные моменты, рассчитанные на мономерное звено полимерной молекулы, оказались разными. Так, например, при исследовании поляризации растворов полистирола в толуоле при 34° было найдено [5], что для атактического полистирола $\mu = 0,36$ Д, для изотактического 0,43 Д. При исследовании растворов полиметилметакрилата в бензоле [6, 7] было найдено, что для синдиотактического ПММА $\mu = 1,26$ Д, для атактического $1,28 \div 1,35$ Д и изотактического $1,42 \div 1,46$ Д. В работе [7] отмечается, что у стереорегулярных полимеров оказываются различными не только дипольные моменты, но также и наивероятнейшие времена релаксации. Различие дипольных моментов атактического и изотактического поливинилизобутилового эфира было найдено в работе [8]. В работах [9—11] также обнаружена разница между значениями дипольных моментов атактического полиметилметакрилата и третичного полибутилметакрилата и значениями дипольных моментов их изотактических изомеров.

Анализ температурно-частотных зависимостей ϵ' и $\operatorname{tg} \delta$, полученных для стереорегулярных полимеров полиметилметакрилата и третичного полибутилметакрилата, позволил авторам работ [9—11] сделать некоторые выводы о влиянии стереорегулярности на диэлектрические свойства полимеров. Так, например, авторы работ [9—11] считают, что наивероятнейшее время релаксации дипольно-эластического процесса у синдиотактических стереоизомеров больше, чем у атактических, и значительно больше, чем у изотактических. Наивероятнейшее время релаксации дипольно-радикального процесса у атактических стереоизомеров больше, чем у изотактических. Полимеры изотактического строения, по сравнению с синдиотактическими и атактическими, характеризуются более низкими значениями T_c , кажущейся энергией активации U^* , более высокими значениями μ и $\operatorname{tg} \delta$ в области максимума. Эти различия, по мнению авторов работ [9—11], могут быть связаны с уменьшением специфического влияния группы CH_3 в α -положении, внутримолекулярной корреляции полярных групп и молекулярного взаимодействия в изотактических полимерах, по сравнению с полимерами атактического и синдиотактического строения.

Следует заметить, что библиография по диэлектрическим свойствам стереорегулярных полимеров к настоящему моменту весьма невелика. По-

этому приведенный выше краткий обзор практически охватывает все основные работы, известные нам к моменту написания статьи.

Как известно [12, 13], при переходе в раствор молекулярная упорядоченность полимерных цепей изменяется: макромолекулы раздвигаются, теряют связность. В результате становятся осуществимыми такие комбинации конформаций, которые ранее были запрещены.

Применяя диэлектрический метод для исследования растворов стереорегулярных полимеров, можно, по-видимому, изучить влияние внутри- и межмолекулярных взаимодействий на диэлектрические релаксационные процессы, проявляющиеся в стереорегулярных полимерах, и уточнить ряд специфических вопросов, затронутых выше.

Результаты измерений и их обсуждение

Методику приготовления образцов и измерений применяли ту же, что и в ранее опубликованной работе [14] и др. Измерения ϵ' и $\operatorname{tg} \delta$ в широком интервале температур выполнены при фиксированных частотах, охватывающих диапазон от 50,0 гц до 1,8 мгц. Применявшаяся для этих целей аппаратура описана в предыдущих статьях [14, 15] и др.

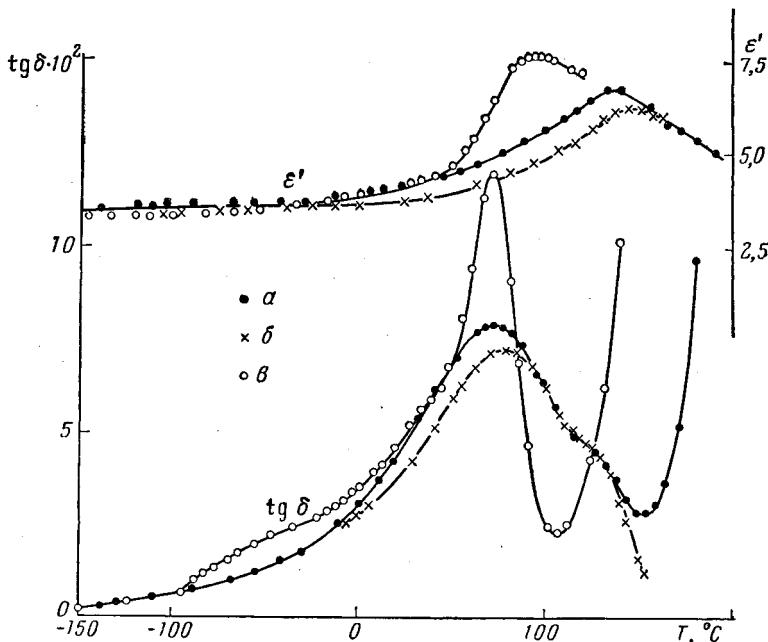


Рис. 1. Зависимость ϵ' и $\operatorname{tg} \delta$ стереорегулярных полимеров ПММА от температуры для $f = 400,0$ гц:

a — синдиотактический; *b* — атактический; *c* — изотактический ПММА

На рис. 1 приводятся зависимости ϵ' и $\operatorname{tg} \delta$ атактического, синдиотактического и изотактического ПММА от температуры для частоты 400,0 гц. Аналогичные зависимости были получены и для других частот переменного электрического поля. Из рис. 1 видно, что в интервале температур $0 \div 100^\circ$ $\operatorname{tg} \delta$ проходит через максимум. Значение $\operatorname{tg} \delta$ в максимуме у изотактического ПММА ($\operatorname{tg} \delta_m = 1,2 \cdot 10^{-1}$) больше, чем у синдиотактического ($\operatorname{tg} \delta_m = 7,8 \cdot 10^{-2}$) и атактического ($\operatorname{tg} \delta_m = 7,2 \cdot 10^{-2}$). В интервале температур $100 \div 150^\circ$ на кривой $\operatorname{tg} \delta = \varphi(t)$ для атактического и синдиотактического ПММА наблюдается ступенька, которая, по мнению авторов работы [16], обусловливается неразрешившимся при данной частоте высокотемпературным максимумом $\operatorname{tg} \delta$ релаксационных диэлектрических потерь.

В интервале температур ниже 50° довольно четко выявляется асимметрия кривой $\operatorname{tg} \delta = \varphi(t)$ у изотактического ПММА; при этом в интервале температур $-20 \div -100^\circ$ на кривой $\operatorname{tg} \delta = \varphi(t)$ наблюдается ступенька, которую авторы работы [9] принимают за нераразрешившийся низкотемпературный максимум $\operatorname{tg} \delta$.

В области $\operatorname{tg} \delta_m \epsilon'$ также проходит через максимум, причем зависимость $\epsilon' = \varphi_2(t)$ имеет характерную S-образную форму. Интересно, что ϵ'_m атактического ПММА меньше ϵ'_m синдиотактического ПММА и меньше ϵ'_m изотактического ПММА. Небольшие участки линейной зависимости $\epsilon' = \varphi_2(t)$ при высоких температурах относятся к области установившейся поляризации. Под высокими температурами здесь подразумеваются температуры выше тех, при которых наблюдаются ϵ'_m .

При проведении настоящего исследования были приготовлены и измерены ϵ' и $\operatorname{tg} \delta$ растворов ПММА в толуоле с концентрациями: от 0,2 до 91,7 вес. % нерегулярного (атактического) ПММА; от 1,0 до 80,0 вес. %

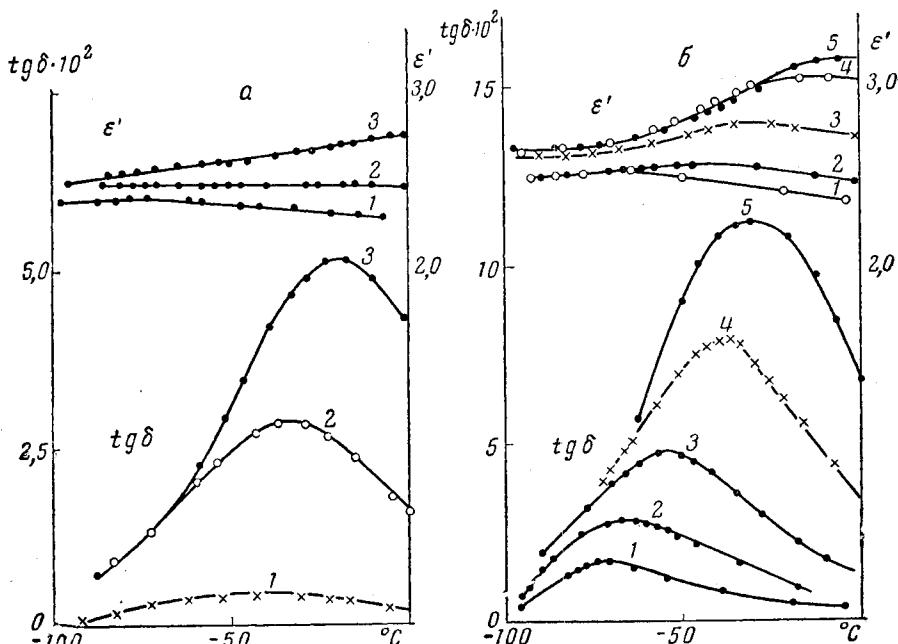


Рис. 2. Зависимости ϵ' и $\operatorname{tg} \delta$ растворов стереорегулярных полимеров ПММА от температуры для $f = 1,8$ мгц: *a* — растворы синдиотактического ПММА в толуоле следующих концентраций, вес. %:

1—1,0; 2—8,0; 3—18,5;

b — растворы изотактического ПММА в толуоле следующих концентраций, вес. %:

1—5,8; 2—11,0; 3—20,6; 4—38,0; 5—52,0

изотактического ПММА и от 1,0 до 18,5 вес. % синдиотактического ПММА. В качестве иллюстрации на рис. 2 приводятся некоторые результаты этих измерений. Видно, что по мере уменьшения концентрации ПММА в толуоле, максимум $\operatorname{tg} \delta$ смещается в область более низких температур. При этом ϵ' и $\operatorname{tg} \delta$ уменьшаются. Аналогичные зависимости были получены и для других частот переменного электрического поля.

На рис. 3 приводятся зависимости $\lg f_m = \varphi_3(1/T)$, где f_m — частота и T — абсолютная температура, при которых наблюдается $\operatorname{tg} \delta_m$. Для того, чтобы иметь возможность сосредоточить внимание на основных закономерностях, на рис. 3 приводятся не все кривые. Так, например, для атактического и синдиотактического ПММА приводятся лишь данные измерений

разбавленных растворов и образцов ПММА в конденсированном состоянии. Для сравнения на рис. 3 приводятся также данные измерений изотактического ПММА, взятые из работы [9] для того интервала температур и диапазона частот, в котором можно проводить сравнения с результатами настоящего исследования. Видно, что результаты наших измерений удовлетворительно совпадают с экспериментальными данными работы [9]. Правда, взятые из работы [9] данные имеют значительно большие отклонения от проведенного нами усреднения кривой $\lg f_m = \varphi_3(1/T)$.

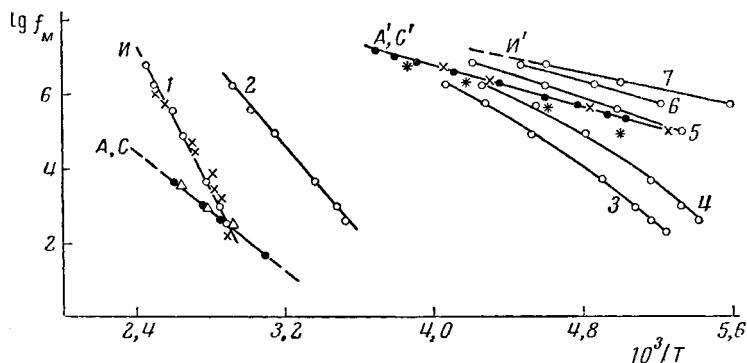


Рис. 3. Зависимости $\lg f_m$ от $1/T$ для стереорегулярных полимеров ПММА и их растворов в толуоле.

A (•) — атактический, *C* (Δ) — синдиотактический, *I*, *1* (\times) — изотактический ПММА (точки \times взяты из работы [9]; *A'* — растворы атактического ПММА ($c = 0,2; 0,7; 4,3; 8,0$ вес.% ПММА), *C'* — растворы синдиотактического ПММА (\times — $c = 1,0$ и \times — $c = 8,0$ вес.% ПММА); *II*, *7* — раствор изотактического ПММА ($c = 5,8$ вес.% ПММА); *1* — 100,0; *2* — 80,0; *3* — 52,0; *4* — 38,0; *5* — 20,6; *6* — 11,0 и *7* — 5,8 вес.% изотактического ПММА в толуоле

Результаты измерений, приведенных на рис. 3, показывают, что как в самих образцах, так и в их растворах наблюдающийся максимум $\operatorname{tg} \delta$ с ростом частоты смещается в область более высоких температур. Это свидетельствует о том, что механизм обнаруженных нами потерь — релаксационный.

Используя условие (17) максимума $\operatorname{tg} \delta : \omega t \approx 1$, можно определить наивероятнейшие времена релаксации τ и по наклону касательной в данной точке кривой $\lg f_m = \varphi_3(1/T)$ — значения кажущейся энергии активации U^* . Оказалось, что для атактического и синдиотактического ПММА $U^* = 20,0$ ккал/моль, для изотактического ПММА $U^* = 45,0$ ккал/моль. В области более низких частот, до 20,0 гц, согласно данным работы [9], для изотактического ПММА $U^* = 138,0$ ккал/моль. Эти расчеты указывают на криволинейный характер зависимости $\lg f_m = \varphi_3(1/T)$. Приведенные на рис. 3 результаты показывают, что в выбранном нами интервале частот криволинейный характер зависимости $\lg f_m = \varphi_3(1/T)$ особенно четко проявляется в растворах (кривые 3, 4). Видно также, что с повышением температуры и уменьшением концентрации ПММА в растворе угол наклона кривых к оси абсцисс уменьшается, так что в пределе кривые стремятся к соответствующим прямым, полученным для сильно разбавленных растворов (например, к прямой 7 для раствора с концентрацией изотактического ПММА $c = 5,8$ вес.%).

Отмеченное выше показывает, что кажущаяся энергия активации, рассчитываемая по углу наклона касательной к кривой $\lg f_m = \varphi_3(1/T)$ в данной точке, имеет смысл лишь температурного коэффициента наивероятнейшего времени релаксации данного релаксационного процесса. По мере уменьшения концентрации атактического и синдиотактического ПММА в растворе U^* сначала увеличивается до 30,0 ккал/моль при $c = 70,0$ вес.% ПММА, а затем уменьшается до 6,5 ккал/моль при $c = 4,0-6,0$ вес.%

ПММА. В случае изотактического ПММА, по мере уменьшения с U^* уменьшается от 45,0 до 4,5 ккал/моль при с = 5,8 вес. % ПММА.

Из рис. 3 видно, что кривые, обозначенные буквами А, С и II, пересекаются в точке, соответствующей $f = 350,0 \text{ гц}$ и $t = 73^\circ$. Поэтому, если измерения будут проводиться при частотах выше 350,0 гц, то наивероятнейшие времена релаксации у изотактического ПММА всегда будут меньше, а температуры, при которых наблюдается $\lg \delta_m$, всегда ниже, чем у атактического и синдиотактического ПММА. Этот случай характерен для измерений, выполненных в настоящей работе, и, в частности, для измерений при $f = 400,0 \text{ гц}$, приведенных на рис. 1.

Наоборот, если измерения будут проводиться при частотах ниже 350,0 гц, то наивероятнейшие времена релаксации у изотактического ПММА всегда будут больше, а температуры, при которых наблюдается $\lg \delta_m$, всегда выше, чем у атактического и синдиотактического ПММА. Этот случай характерен для измерений, выполненных в работе [9], и, в частности, для измерений при $f = 28,0 \text{ гц}$, приведенных в цитируемой работе на рис. 1.

Из рис. 3 видно, что в сильно разбавленных растворах наивероятнейшие времена релаксации при -80° у изотактического ПММА почти на порядок меньше, чем у атактического и синдиотактического ПММА, поэтому релаксационные максимумы $\lg \delta$ у растворов изотактического ПММА при $f = 1,0 \text{ мгц}$ оказываются смещеными на $\sim 25^\circ$ в сторону более низких температур, по сравнению с аналогичными данными, полученными для растворов атактического и синдиотактического ПММА. При понижении температуры и уменьшении частоты эти различия становятся больше. Наоборот, при повышении температуры и увеличении частоты эти различия уменьшаются и, по-видимому, при $f > 10^8 \text{ гц}$ исчезают совсем. Из данных, приведенных на рис. 2, следует, что значения $\lg \delta_m$ у растворов изотактического и синдиотактического ПММА при сравнимых концентрациях примерно одинаковы.

Таким образом, приведенное выше показывает, что основные выводы, сделанные в работах [9–11] относительно влияния стереорегулярности на диэлектрические свойства ПММА, оказываются справедливыми и для сильно разбавленных растворов. Однако в сильно разбавленных растворах эффекты, связанные со стереорегулярностью, проявляются более четко, чем у полимеров в конденсированном состоянии. Кроме того, как и следовало ожидать, они оказываются непосредственно связанными со спецификой строения, теплового движения и внутримолекулярных взаимодействий, изолированных макромолекул. Так, например, уменьшение энергии активации в сильно разбавленных растворах у изотактического ПММА, по сравнению с соответствующими значениями, полученными для сильно разбавленных растворов атактического и синдиотактического ПММА, как нам кажется, свидетельствует об уменьшении энергии внутримолекулярных взаимодействий в изолированных макромолекулах изотактического ПММА.

Приведенные данные показывают, что диэлектрический метод позволяет достаточно надежно определить, имеет ли исследуемый полимер изотактическое или синдиотактическое (атактическое) строение. Однако в настоящее время весьма затруднительно дать ответ на вопрос: может ли диэлектрический метод быть эффективным и может ли вообще быть применен для определения степени микротактичности, т. е. соотношения изотактических и синдиотактических конфигураций в одной цепи.

Криволинейный характер зависимости $\lg f_m$ от $1/T$, наблюдаемый у стереорегулярных полимеров ПММА и их растворов ($c > 6,0 \text{ вес. \%}$), большие значения U^* , S-образный характер зависимости ϵ' в области максимума $\lg \delta$ — все это позволяет отнести обнаруженные потери к типу так называемых дипольно-эластических диэлектрических потерь.

В разбавленных растворах ($c < 6,0 \text{ вес. \%}$ ПММА) зависимость $\lg f_m$ от $1/T$ в широком интервале температур удовлетворительно описывается

уравнением прямой. По углу наклона прямой и были рассчитаны энергии активации U . Как было отмечено выше, для изотактического ПММА $U = 4,5 \text{ ккал/моль}$, для атактического и синдиотактического ПММА $U = 6,5 \text{ ккал/моль}$. При экстраполяции прямой $\lg f_m - \varphi_3(1/T)$ к $1/T = 0$ можно определить собственную частоту колебаний релаксирующего элемента. Оказалось, что для всех трех стереорегулярных полимеров ПММА она равна $\sim 10^{13} \text{ Гц}$. Отмеченное выше позволяет отнести наблюдаемые в сильно разбавленных растворах ПММА диэлектрические потери к типу так называемых дипольно-радикальных диэлектрических потерь.

Как известно [12, 13], в сильно разбавленных растворах встречи изолированных полимерных молекул друг с другом маловероятны. Поэтому можно предполагать, что межмолекулярные взаимодействия не будут оказывать заметного влияния на релаксационные процессы, проявляющиеся в разбавленных растворах. Однако встречи сегментов, принадлежащих одной и той же гибкой цепной молекуле, могут быть достаточно частыми. Следовательно, внутримолекулярные взаимодействия должны оказывать существенное влияние на диэлектрическую релаксацию. По нашему мнению, именно они и являются ответственными за релаксационные процессы, наблюдаемые в сильно разбавленных растворах.

Приведенные экспериментальные данные показывают, что релаксационные процессы, обнаруженные в изолированных молекулах стереорегулярных полимеров ПММА (сильно разбавленные растворы), имеют много общего с аналогичными процессами, наблюдаемыми у полимеров в конденсированном состоянии при температурах ниже T_c .

Авторы выражают благодарность О. Е. Метрухину за проведенным им измерения синдиотактического и изотактического ПММА и М. П. Платонову за проведенные им измерения растворов синдиотактического и изотактического ПММА.

Выводы

1. Установлено, что специфические особенности влияния стереорегулярности на диэлектрические свойства полимера в массе, ранее обнаруженные в работах [9—11], связаны с индивидуальными особенностями строения изолированных макромолекул.

2. Предполагается, что релаксационные процессы в сильно разбавленных растворах обусловлены внутримолекулярными взаимодействиями радикалов, принадлежащих одной и той же изолированной макромолекуле. В частности, уменьшенное значение энергии активации у изотактического ПММА в сильно разбавленном растворе по отношению к энергии активации, полученной для сильно разбавленных растворов атактического и синдиотактического ПММА, как нам кажется, может быть связано с уменьшением внутримолекулярных взаимодействий в изолированных макромолекулах изотактического ПММА.

3. Установлено, что диэлектрические потери в сильно разбавленных растворах могут быть отнесены к типу дипольно-радикальных диэлектрических потерь.

Ленинградский политехнический институт
им. М. И. Калинина

Поступила в редакцию
21 VII 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Natta, J. Polymer Sci., **16**, 147, 1955.
2. Н. Гейлорд, Г. Марк, Линейные и стереорегулярные полимеры, Изд. ин. лит., 1962.
3. Г. П. Михайлов, Б. И. Сажин, Успехи химии, **29**, 864, 1960.
4. Г. П. Михайлов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, **6**, 404, 1961.
5. W. R. Krigbaum, A. Roig, J. Chem. Phys., **31**, 544, 1959.
6. R. Baeskai, H. A. Pohl, J. Polymer Sci., **42**, 151, 1960.
7. H. A. Pohl, R. Baeskai, W. P. Purcell, J. Phys. Chem., **64**, 1701, 1960.
8. M. Takeda, Y. Imamura, S. Okamura, T. Higashimura, J. Chem. Phys., **33**, 631, 1960.

9. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Высокомолек. соед., 2, 619, 1960.
 10. Т. И. Борисова, Л. Л. Бурштейн, Г. П. Михайлов, Высокомолек. соед., 4, 1479, 1962.
 11. Л. В. Краснер, Л. Л. Бурштейн, Г. П. Михайлов, Тезисы докл. X науч. конфер. ИВС АН СССР, Л., 1963, стр. 44.
 12. В. А. Кагин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, Изд. МГУ, 1960.
 13. С. С. Вуюцкий, Растворы высокомолекулярных соединений, Госхимиздат, 1960.
 14. П. Ф. Веселовский, И. А. Гандельман, Укр. физич. журн., 9, 99, 1964.
 15. П. Ф. Веселовский, Изв. Томского политехнич. ин-та, 91, 399, 1956.
 16. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Д. А. Дмитриченко, Ж. техн. физ., 26, 1924, 1956.
 17. Деба, Полярные молекулы, ГТТИ, 1931.
-

THE DIELECTRIC PROPERTIES (ϵ' AND $\operatorname{tg} \delta$) OF STEREOREGULAR POLYMETHYLMETHACRYLATE SOLUTIONS IN TOLUENE

P. F. Veselovskii, V. K. Matveev

S u m m a r y

The present investigation was undertaken to elucidate the effect of stereoregularity on the dielectrical properties of polymers and to exclude the effect of molecular interaction on relaxation processes observed in polymers. Measurements of ϵ' and $\operatorname{tg} \delta$ for a large number of solutions of stereoregular polymethylmethacrylate (PMMA) (0,1 to 1000% by weight of PMMA) in toluene have shown that the conclusions drawn earlier with respect to bulk stereoregular polymers can be also extended to their highly dilute solutions. The specific effect of stereoregularity on the dielectric properties of the polymer is associated mainly with intramolecular interactions, structural specificities and thermal motion of the individual macromolecules.