

УДК 678-13 + 678.01 : 53 + 678.744 : 678.746

ВЛИЯНИЕ СТЕРИЧЕСКОГО ФАКТОРА НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ
РЕЛАКСАЦИЮ СОПОЛИМЕРОВ МЕТИЛАКРИЛАТА
С α -МЕТИЛСТИРОЛОМ

**Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Н. Н. Иванов,
А. С. Нигманходжаев**

Кинетические свойства макромолекулы и ее частей в конденсированном состоянии в значительной мере определяются внутри- и межмолекулярными барьерами, создаваемыми атомными группировками большого объема (стрическое торможение) или в результате взаимодействия полярных групп. Исследование диэлектрической релаксации сополимеров метилакрилата (МА) со стиролом [1] и метилметакрилата (ММА) с α -метилстиролом (α MeC) [2] и стиролом [3] выявило тормозящее влияние метильной группы, присоединенной непосредственно к главной цепи макромолекулы.

Рассматривая молекулярную модель ПММА, Хейбоер пришел к заключению о том, что движение бокового полярного привеска встречает на своем пути метильную группу соседнего монозвена и тормозится в основном ею [4].

Учитывая приближенность результатов рассмотрения моделей, мы поставили своей целью изучить особенности диэлектрической релаксации сополимеров МА с α MeC, где метильная группа вносится в главную цепь звеном неполярного компонента, и сравнить полученные данные с имеющимися для сополимеров МА и MMA со стиролом.

Образцы и методика эксперимента

Были исследованы температурно-частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь ($\operatorname{tg} \delta$) и диэлектрической проницаемости (ϵ') сополимеров, условия полимеризации, состав и некоторые характеристики которых приведены в таблице.

Исходный мономер α MeC перед полимеризацией был обработан 10%-ным раствором метабисульфата калия и 15%-ным раствором KOH, промыт дистиллированной водой и высущен над CaCl_2 и металлическим натрием. Затем мономер был перегнан при 54—55° и давлении 14 мм рт. ст. Метилакрилат был подвергнут сушке над CaCl_2 с последующей перегонкой при 44° и 200 мм рт. ст. Температура полимеризации для всех образцов была 80°. Полученные полимеры были трижды переосаждены из бензольных растворов метанолом и затем высушены до постоянного веса при постепенном повышении температуры до 60° и давлении 10^{-2} ат.

В качестве образцов для электрических измерений были использованы диски диаметром 55 мм и толщиной 100—300 μ , приготовленные прессованием. Слои серебра, нанесенные распылением в вакууме на поверхность диска, служили электродами.

Измерения $\operatorname{tg} \delta$ и емкости образцов проведены при частотах 0,05—150 кгц и температурах от —140 до +180°.

Результаты эксперимента и их обсуждение

На рис. 1 представлены зависимости $\operatorname{tg} \delta = \varphi(T)$ сополимеров МА — α MeC в широком интервале температур (2,5 кгц). Для всех образцов наблюдаются раздельно области дипольно-групповых (—80 — —10°)

и дипольно-сегментальных ($30-150^\circ$) потерь. Как видно из рисунка, с увеличением содержания α МеС обе области потерь уменьшаются по высоте и сдвигаются к высоким температурам. В то же время форма обла-

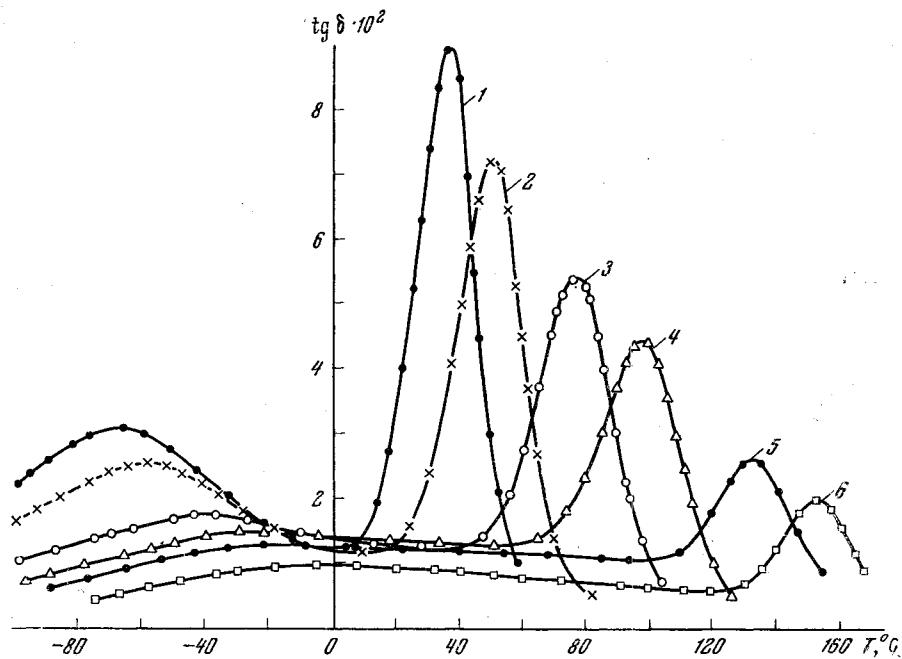


Рис. 1. Температурные зависимости $\text{tg } \delta$ ПМА и его сополимеров с α -метилстиролом при частоте 2,5 кгц:

1 — 100; 2 — 87,3; 3 — 66,0; 4 — 53,0; 5 — 39,5; 6 — 26,2% МА

стии $\text{tg } \delta_{\max}$ дипольно-групповых потерь приобретает асимметрию, особенно заметную для образцов МА-34 и МА-26. Эта асимметрия, по-види-

Характеристика сополимеров МА с α МeС

Свойства	Образец:					
	ПМА	МА-87	МА-66	МА-53	МА-39	МА-26
Содержание МА в сополимере, мол. %	100	87,3	66,0	53,0	39,5	26,2
Количество инициатора (перекись бензоила), % по весу	—	1,0	0,2	0,2	0,2	0,2
Конверсия, %	—	19,4	19,1	23,9	23,2	16,4
Характеристическая вязкость	—	0,39	0,47	0,46	0,49	0,345
Молекулярный вес, тысячи	—	76	98	95	95	61
Плотность 20° С, g/cm^3	1,220	1,205	1,164	1,130	1,114	1,101
Показатель предомления, n_D , 20° С	1,482	1,504	1,527	1,546	1,561	1,574
Температура стеклования, T_c , °С	8	26	52	74	107	127

мому, не может быть обусловлена частичным наложением областей дипольно-групповых и дипольно-сегментальных потерь, так как темпера-

турные координаты соответствующих величин $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ более раздвинуты именно для образцов с большим содержанием аМеС.

В качестве примера частотные зависимости фактора потерь $\epsilon'' = \epsilon' \operatorname{tg} \delta$ и ϵ' для сополимера МА-87 приведены на рис. 2. В соответствии с температурными ходами $\operatorname{tg} \delta$ (рис. 1) зависимость $\epsilon'' = \phi(f)$ при частотах 10^2 — 10^5 Гц проходит через максимум дважды: при низких температурах ($<0^\circ$) — дипольно-групповые потери — и при температурах выше 40° — дипольно-сегментальные потери. С уменьшением содержания полярной компоненты в цепи сополимера значения ϵ''_{\max} в обеих областях потерь шадят. Для каждого из образцов с повышением температуры для дипольно-групповых потерь наблюдается рост, а для дипольно-сегментальных — снижение величин ϵ''_{\max} .

Следует отметить наличие асимметрии частотных зависимостей ϵ'' . В области дипольно-сегментальных потерь искажение кривой $\epsilon'' = \phi(f)$ наблюдается со стороны высоких частот для образцов с малым содержанием МА. Она соответствует по температурно-частотным координатам описанной выше асимметрии температурных зависимостей (рис. 1). Это явление может быть связано с существованием в ПМА и его сополимерах второй формы дипольно-группового движения, хотя в явном виде оно не обнаруживается. Оно должно описываться промежуточными значениями времен релаксации: меньшими, чем для сегментов макромолекулы, но большими, чем для кинетических единиц, ответственных за появление наблюданного непосредственно дипольно-группового процесса. К выводу о наличии такого рода релаксационного процесса в поликарбонатах пришел Илерс на основании косвенных данных, полученных при исследовании динамических механических потерь [5].

Форма зависимостей $\epsilon'' = \phi(f)$ сополимеров МА — аМеС в области дипольно-групповой релаксации также отклоняется от симметрии со стороны высоких частот, но для образцов с большим содержанием МА (например МА-87, —75 и —71°, рис. 2). И это искажение формы кривой может рассматриваться как указание на возможное существование движения кинетических группировок третьего типа. Таким образом, следует предположить, что наблюдаемые на опыте температурно-частотные зависимости ϵ'' (или $\operatorname{tg} \delta$) дипольно-групповых потерь ПМА и его сополиме-

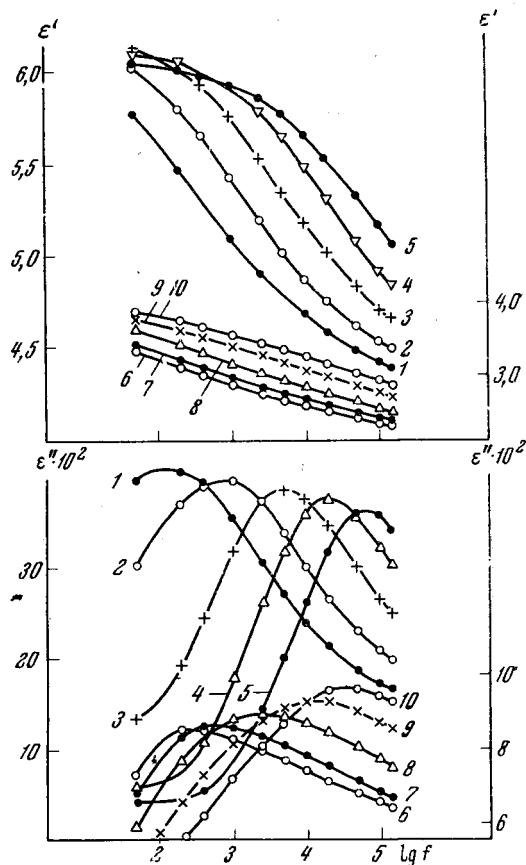


Рис. 2. Частотные зависимости ϵ'' и ϵ' дипольно-сегментальных (д.с.) и дипольно-групповых (д.г.) потерь сополимера МА-87.

Масштаб для д.г. процесса отложен с правой стороны;
д.с.: 1 — 43,5; 2 — 48; 3 — 54; 4 — 60 и 5 — 66°; д.г.: 6 —
—75; 7 — —71; 8 — —61; 9 — —50 и 10 — —40°

ров осложнены частичным наложением дипольных шоттерь, возникающих в связи с движением нескольких видов кинетических групп. В использованном интервале температур времена релаксации этих групп довольно близки. Изменение концентрации полярной составляющей, которое имеет место в результате сополимеризации МА с неполярной компонентой, способствовало обнаружению сложного движения в полимере в стеклообразном состоянии. Но границы кинетических групп и механизм их движения могут быть идентифицированы, привлекая другие методы исследования, например ЯМР.

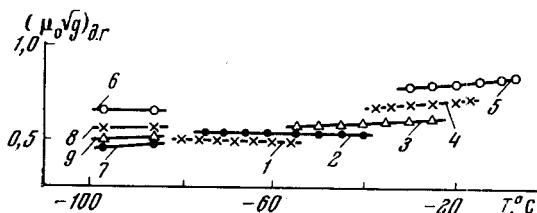


Рис. 3. Температурные зависимости $(\mu_0/g)_{д.г.}$ сополимеров МА с α -метилстиролом: 1 — 100; 2 — 87,3; 3 — 66; 4 — 53; 5 — 39,5% МА и со стиролом: 6 — 23,2; 7 — 49,7; 8 — 76; 9 — 39,4% МА

Многочисленная информация, накопленная в литературе о молекулярном движении в ПМА, его гомологах и сополимерах, свидетельствует о том, что доминирующее влияние на параметры дипольно-групповой релаксации рассматриваемых полимеров и сополимеров связано с движением групп СОО в боковой цепи. Поэтому можно считать, что количественно параметры области дипольно-групповой релаксации могут служить оценкой условий установления поляризации, обусловленной ориентацией групп СОО в электрическом поле.

По данным частотных зависимостей ϵ' и ϵ'' были построены круговые диаграммы $\epsilon'' = \varphi(\epsilon')$, что в свою очередь дает возможность определить равновесные значения диэлектрической проницаемости в статическом поле и при бесконечно высокой частоте (ϵ_0 и ϵ_∞). По формуле Букингейма были рассчитаны эффективные дипольные моменты полярного монозвена, которые соответствуют ориентационной поляризации группы СОО в стеклообразном состоянии $(\mu_0/g)_{д.г.}$ и приросту той же поляризации в связи с сегментальным движением макромолекулы $(\mu_0/g)_{д.с.}$.

На рис. 3 представлены температурные зависимости $(\mu_0/g)_{д.г.}$ сополимеров МА — α МеС. Эта величина практически не зависит от температуры и растет с уменьшением содержания полярной составляющей. Последнее означает ослабление корреляции полярных групп, которую учитывает фактор g , в результате уменьшения дипольных сил.

Стерическое торможение со стороны α МеС, с точки зрения величины поляризации, оказывается тождественным действию моноединиц стирола: $(\mu_0/g)_{д.г.}$ близки аналогичным данным сополимеров МА — стирол при равных концентрациях МА. Т. е. группа CH_3 в α -положении неполярного звена заметного влияния на установившееся значение дипольной поляризации в полимере в стеклообразном состоянии не оказывает.

По сравнению с полиметилметакрилатом (ПММА) и его сополимерами со стиролом и α МеС данная система, и в особенности ПМА, отличаются низкими значениями эффективного дипольного момента и поляризации в стеклообразном состоянии. $(\mu_0/g)_{д.г.}$ ПММА и его сополимеров $\approx 1,0 D$, тогда как для ПМА он составляет $\approx 0,5 D$. Различие целиком относится к фактору корреляции g , так как моменты изолированных моноединиц μ_0 этих полимеров идентичны. В связи с этим можно сделать вывод о зна-

чительно большей ограниченности движения группы COO в боковой цепи ПМА и его сополимерах в стеклообразном состоянии, чем в ПММА.

Эффективные дипольные моменты $(\mu_0/g)_{d.c.}$, отвечающие приросту дипольной поляризации в результате сегментальной подвижности макромолекулы, так же как и $(\mu_0/g)_{d.g.}$, растут с уменьшением концентрации полярных звеньев (рис. 4). (В этом легко убедиться, сдвигая зависимости $(\mu_0/g)_{d.c.} = \varphi(T)$ вдоль оси абсцисс на отрезки, равные разности температур стеклованая образцов.)

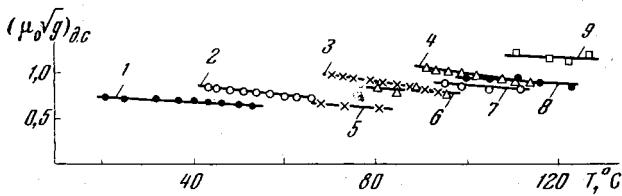


Рис. 4. Температурные зависимости $(\mu_0/g)_{d.c.}$ сополимеров МА с α -метилстиролом: 1 — 100; 2 — 87,3; 3 — 66; 4 — 53% МА и со стиролом: 5 — 74; 6 — 49,7; 7 — 39,4; 8 — 23,2; 9 — 18% МА

Сравнение величин $(\mu_0/g)_{d.c.}$ гомополимеров МА и МММА (0,75 и 0,50D) показывает, что больший прирост поляризации подвижность сегментов макрочепи приносит в случае первого полимера. Эффективный дипольный момент ПМА и ПММА, рассчитанный по статической поляризации полимеров в растворе, также более высок для ПМА, чем ПММА [6].

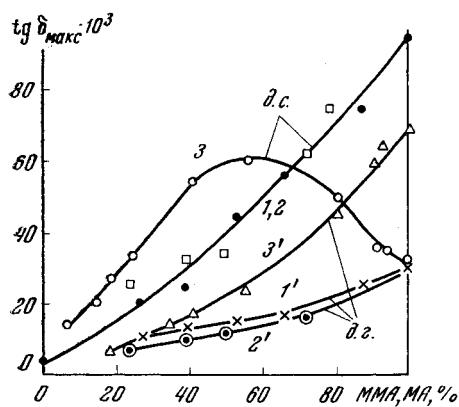


Рис. 5

Рис. 5. Концентрационные зависимости $\text{tg } \delta_{\max}$ дипольно-групповых и дипольно-сегментальных потерь для сополимеров МА с α -метилстиролом (50 гц, 1, 1'), МА со стиролом (20 гц, 2, 2') и МММА со стиролом (20 гц, 3, 3')

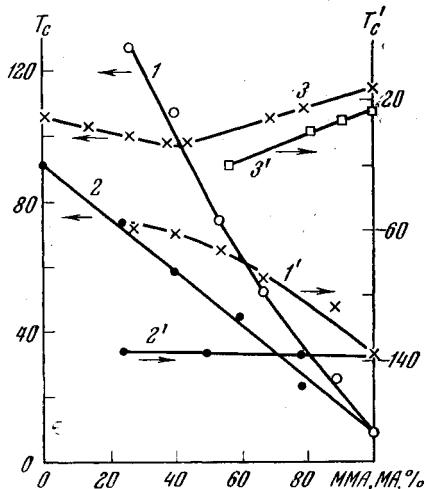


Рис. 6

Рис. 6. Концентрационные зависимости T_c и T_c' для сополимеров МА с α -метилстиролом (1 и 1'); МА со стиролом (2 и 2') и МММА со стиролом (3 и 3'); 3 — из механических измерений [9]

Следовательно, если ниже T_c вращение группы COO, как говорилось выше, в ПМА более ограничено, то выше T_c имеет место более свободное движение боковой полярной группы, чем в ПММА, что может быть связано с большей гибкостью основной цепи.

Для удобства сравнения значений $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ сополимеров МА [1] и ММА [3] со стиролом в зависимости от содержания неполярной компоненты величины их приведены на рис. 5. Оказывается, что для дипольно-групповых и для дипольно-сегментальных потерь концентрационные зависимости $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ сополимеров МА с α МeC и со стиролом полностью идентичны. Иными словами, величины $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ потерь обоих типов зависят только от молярного содержания неполярной компоненты, в данном случае — стирола или α МeC, и никак не реагируют на наличие большего или меньшего числа групп CH_3 в главной цепи. Тот же результат наблюдался и для значений эффективных дипольных моментов $(\mu_0 \bar{V}g)_{\text{д.г.}}$ и $(\mu_0 \bar{V}g)_{\text{д.с.}}$ тех же систем.

На этом же рисунке воспроизводится аналогичный ход $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ сополимеров ММА со стиролом. Для дипольно-сегментальных потерь в последнем случае мы наблюдали максимум, который объясняли как результат одновременного уменьшения числа полярных групп, с одной стороны, и влияния стерических препятствий, образуемых метильной группой главной цепи — с другой. Для сополимеров МА с α МeC оба эти фактора действуют в одном направлении: стерическая заторможенность метильными группами вносится неполярной компонентой при одновременном уменьшении числа полярных привесков. Однако, если бы метильные группы α МeC оказывали такое же блокирующее влияние, как и в полярном звене ММА, то уменьшение величины $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ с концентрацией МА должно было бы проходить быстрее в случае его сополимеров с α МeC, чем со стиролом (в действительности, как видно из рис. 1, уменьшение $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ одинаково). Поэтому следует признать, что по характеру влияния на величину $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ дипольно-сегментальных потерь наличие CH_3 -групп в полярном звене или в соседнем неполярном оказывается неравноценным.

Для дипольно-групповых потерь наблюдается отсутствие влияния CH_3 -групп главной цепи, вытекающее из совпадения зависимостей $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ и $(\mu_0 \bar{V}g)_{\text{д.г.}}$, соответствующей области потерь сополимеров МА со стиролом и с α МeC при любом содержании МА. Подобное явление наблюдалось нами и ранее для сополимеров ММА со стиролом и α МeC и бутилметакрилата со стиролом [7]. Это может объясняться поляризацией полярной группы в пределах сравнительно небольшого угла.

На рис. 6 представлен ход изменения температур T_c и T_c' , которые соответствуют временам релаксации дипольно-сегментальных и дипольно-групповых потерь порядка 0,1 сек., в зависимости от содержания полярной компоненты в сополимерах МА с α МeC и стиролом и ММА со стиролом.

Введение α МeC в цепочку МА (так же, впрочем, как и в ММА [2]) повышает времена релаксации дипольных потерь, в то время как стирол не вызывает их изменений, а в сополимерах с ММА даже понижает.

Введение неполярной компоненты в цепь полярного полимера меняет внутримолекулярные и межмолекулярные взаимодействия, во-первых, уменьшая дипольные силы при пространственном удалении полярных групп друг от друга, во-вторых, усиливая стерическое торможение в результате введения фенильных радикалов, и, в-третьих, увеличивая стерическое влияние со стороны групп CH_3 .

Рис. 6 показывает, что в сополимерах МА с α МeC преобладающим является суммарное воздействие торможения фенильными группами и группами CH_3 .

При сополимеризации со стиролом действуют только первый и второй факторы, поэтому в сополимерах МА — стирол независимость T_c' от содержания неполярной компоненты, вероятно, объясняется взаимной компенсацией этих факторов. Что касается снижения T_c' в сополимерах ММА со стиролом, то оно может быть объяснено превалирующим увели-

чением подвижности кинетической единицы в связи с изъятием некоторого числа метильных групп из главной цепи сополимера. Для температуры стеклования T_c , а следовательно, и для времен релаксации дипольно-сегментальных потерь наблюдается линейное повышение с увеличением количества стирола или α -МeС в макромолекуле сополимера. Линейность хода этой зависимости свидетельствует об аддитивности свойств компонент данной цепочки, т. е. о монотонном переходе от внутри- и межмолекулярных взаимодействий, характерных для конденсированного полярного полимера, к картине молекуллярных сил, свойственных его бесконечно «разбавленному раствору» в среде полистирола или поли- α -метилстирола.

Закономерности концентрационных зависимостей энергий активации обоих процессов близки изменениям T_c и T_m' . Это базируется на связи последних с наивероятнейшими временами релаксации данных кинетических единиц, причем и те, и другие являются мерой подвижности данной кинетической единицы, мерой кооперативности ее движения с соседями. Т. е. $\operatorname{tg} \delta$ и $U_{\text{д.г.}}$ дипольно-сегментального и дипольно-группового процессов релаксации в сополимерах МА со стиролом и с α -МeС не зависят от наличия метильной группы в звене неполярной компоненты, но кинетические свойства соответствующих подвижных элементов такому влиянию подвержены в значительной степени.

Представляет интерес сравнить подвижность кинетической единицы дипольно-группового типа сополимеров МА с α -МeС и ММА со стиролом при одинаковом количестве CH_3 -групп главной цепи. С этой целью на рис. 7 для обеих систем построены концентрационные зависимости температуры максимума $\operatorname{tg} \delta$ при $0,4 \text{ кГц}$ (T_m') и энергии активации $U_{\text{д.г.}}$ таким образом, что концентрации МА и стирола увеличиваются вправо, а ММА и α -МeС — влево. Поэтому сечение зависимостей по данной абсциссе соответствует однаковому содержанию метильных групп главной цепи. Значения T_m' и энергии активации дипольно-групповых потерь данных сополимеров укладываются на отрезки прямых, идущих почти параллельно. Различие $U_{\text{д.г.}}$ обеих систем составляет $\sim 30\%$, его нельзя считать большим, учитывая погрешность определения энергии активации. Значительно сдвинутым (на $\sim 60^\circ$) относительно друг друга оказывается положение $\operatorname{tg} \delta_{\text{макс}}$ сополимеров МА с α -МeС и ММА со стиролом. При том же содержании CH_3 -групп главной цепи величина T_m' , а следовательно, и время релаксации дипольно-групповых потерь гораздо выше для сополимеров ММА — стирол, чем МА — α -МeС. Различие полярности обеих систем при проведении сравнения указанным способом несущественно, так как для сополимеров МА — стирол (где закономерность изменения расположения полярных групп та же, что и в МА — α -МeС) температура T_m' и энергия активации $U_{\text{д.г.}}$ не зависят от количества стирола. Поэтому следует принять, что торможение метоксикарбонильной группы полярного звена ниже T_c со стороны метильной группы того же звена или соседнего оказывается неравноценным, в результате чего рассматриваемые потери являются следствием различных видов движения метоксикарбонильных групп в ММА и МА, как это было предположено Хейбоером [8] и Илерсом [5].

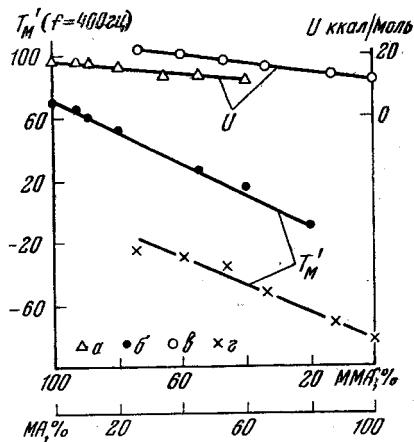


Рис. 7. Концентрационные зависимости T_m' и $U_{\text{д.г.}}$ для сополимеров ММА со стиролом (а и б), МА с α -метилстиролом (в и г)

Выводы

1. Изучение температурно-частотных зависимостей диэлектрических потерь и проницаемости ПМА и его сополимеров с α МeС позволяет заключить о существовании в полимере ниже T_c подвижности независимых кинетических единиц трех видов.

2. Оценка эффективного дипольного момента дипольно-групповой поляризации боковых цепей ПМА свидетельствует о значительной локализации вращения группы COO ниже T_c , большей, чем в ПММА. В то же время выше T_c , по данным эффективных дипольных моментов, вращение боковой полярной группы более свободно в ПМА, чем в ПММА.

3. Сравнение указанных характеристик диэлектрической релаксации сополимеров МА — α МeС и МА — стирол свидетельствует об отсутствии влияния метильной группы неполярной компоненты на величины $\text{tg } \delta_{\max}$ и (μ/g) потерь обоих типов. Однако оно проявляется в увеличении их времен релаксации и энергии активации.

4. Сопоставление параметров дипольно-групповой и дипольно-сегментальной релаксации сополимеров ММА — стирол и МА — α МeС показывает, что CH₃-группа главной цепи, входящая в состав данного полярного звена, оказывает более сильное стерическое торможение на его полярную группу, чем метильная группа соседней по цепи моноединицы, поэтому рассматриваемые области дипольно-групповых потерь в ПММА и ПМА связаны с качественно различными видами движения метоксикарбонильной группы.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
25 X 1966

ЛИТЕРАТУРА

- Г. П. Михайлов, Л. В. Краснер, Высокомолек. соед., 5, 1091, 1963.
- Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Н. Н. Иванов, А. С. Нигманходжаев, Высокомолек. соед., 9, № 1, 1967.
- Т. И. Борисова, Г. П. Михайлов, Высокомолек. соед., 4, 563, 1959.
- J. Heijboer, Kolloid-Z., 148, 36, 1956.
- K. H. Illers, Bunsen-Diskussionstagung, Ludwigshafen, 1965.
- M. Shima, A. Kotera, Makromolek. chem. 164, 172, 1963.
- Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, А. С. Нигманходжаев, Высокомолек. соед., 8, 969, 1966.
- J. Heijboer, J. A. Prins (Editor), Physics on Non-Crystalline Solids, Amsterdam, 1965, p. 231.
- К. H. Illers, Kolloid. Z., 190, 16, 1963.

THE EFFECT OF STERIC FACTOR ON DIELECTRIC RELAXATION
OF COPOLYMERS OF METHYLACRYLATE WITH α -METHYLSTYRENE
G. P. Mikhaylov, T. I. Borisova, N. N. Ivanov, A. S. Nigmanhodzhaev

Summary

The temperature-frequency dependences of $\text{tg } \delta$ and ϵ' of copolymers of methylacrylate (MA) with styren have been studied at frequencies 0.05–150 kc and temperatures –140—+180°C. The relaxation time of dipole-group and dipole-segmental loses is increased with decrease of MA concentration. At low MA concentration asymmetry of the dependence of $\text{tg } \delta = \varphi(T)$ in the region of dipole-group relaxation is observed that could be attributed to the existence of the second forms of the process. Results of the dipole moment measurements point out the rotation of COO groups in PMA is more restricted below T_g and more free above T_g thane in PMMA. The data are compared with ones for copolymers of MMA with styrene and α -methylstyrene. The comparison of the results with ones for copolymers of MA with styrene shows that the value of $\text{tg } \delta_{\max}$ of the both processes is determined only by molar content of the unpolar component and does not depend on CH₃ groups in the main chain. The steric hindrance of the side group from CH₃ group of the main chain in the same monomer unit is stronger than that in the neighbouring unit.