

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VIII

СОЕДИНЕНИЯ

1966

№ 4

УДК 678.01:53+678.744

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ТОЛУОЛЕ *

Г. П. Михайлов, А. М. Лобанов, М. П. Платонов

В последние годы большое внимание уделяется изучению свойств и структуры макромолекул в растворе методами вязкости, светорассеяния, диффузии, седиментации и динамического двойного лучепреломления [1]. Наряду с этими методами для исследования подвижности макромолекул в растворе может быть использован метод изучения дипольных потерь и поляризации, нашедший широкое распространение при изучении кинетических свойств низкомолекулярных жидкостей [2]. Следует также отметить успешное применение диэлектрического метода для изучения теплового движения макромолекул блочных полимеров [3]. Диэлектрический метод выгодно отличается от других возможностью проводить исследование в весьма широком диапазоне температур и частот внешнего воздействия, что особенно важно при изучении релаксационных процессов в молекулярных системах.

Исследование процессов молекулярной релаксации макромолекул в растворе, определяемых тепловым движением макромолекул, представляет интерес как для изучения кинетических свойств макромолекул в растворе, так и для более глубокого понимания механизма теплового движения в блочном или пластифицированном полимере.

К настоящему времени известно ограниченное число работ, посвященных экспериментальному изучению растворов полимеров диэлектрическим методом [4—7]. В этих работах установлен ряд общих закономерностей, характеризующих процесс установления дипольной поляризации в растворах полимеров. Однако ценность полученной информации значительно снижается узким диапазоном температур и частот, в котором выполнены указанные измерения.

Авторами данной работы разработана методика определения фактора диэлектрических потерь ϵ'' и диэлектрической проницаемости ϵ' в диапазоне частот от 10^2 до 10^8 Гц. Интервал температур ограничивается лишь свойствами исследуемых объектов.

Ниже приводятся результаты исследования диэлектрических потерь и проницаемости растворов полиметилметакрилата (ПММА) в толуоле в широком температурно-частотном интервале.

Методика измерений

Для определения ϵ' и ϵ'' на частотах от $4 \cdot 10^2$ до $1,5 \cdot 10^6$ Гц использовали никелированный латунный плоскопараллельный конденсатор, состоя-

* 1-е сообщение из серии «Исследование молекулярной релаксации полимеров в растворе диэлектрическим методом».

щий из чашки и диска. В дне чашки, являющейся нижним электродом, закреплены три стеклянных шарика, к которым пружиной прижимается верхний электрод-диск. Собственная емкость конденсатора равнялась 50 пФ .

Исследуемый раствор объемом $3 \div 4 \text{ см}^3$ наливали в чашку, так что он заливал весь верхний электрод. Конденсатор помещали в колбу, заполненную азотом. При охлаждении, а следовательно, при понижении давления, в колбу через шланг поступали пары азота из сосуда Дьюара с жидким азотом. Измеряемый раствор все время находился при атмосферном давлении.

Определение ϵ' и ϵ'' на частотах от $0,06$ до 13 мГц выполнено на Q -метре ВМ-211а фирмы «Тесла». При измерении учитывалась паразитная емкость и индуктивность подводящих проводов [8], а также изменение собственной емкости с температурой. Погрешность определения ϵ' не превышала 2% , а $\epsilon'' - 5\%$ (при $\epsilon'' \sim 2 \cdot 10^{-2}$).

Определение ϵ' и ϵ'' растворов полимеров на частотах $40 \div 120 \text{ мГц}$ в широком интервале температур мы проводили на установке [9], изменив конструкцию измерительного конденсатора. Необходимый для измерения объем жидкости составлял 2 см^3 .

Температуру измеряли электронным автоматическим потенциометром ЭПП-09М-1. Максимальное различие между измеряемой температурой и температурой раствора не превышало $0,5^\circ\text{K}$.

В настоящей работе были исследованы растворы полиметилметакрилата (ПММА) в толуоле марки ЧДА. Растворы концентраций $10; 5; 2; 0,95; 0,75\%$ полимера по весу готовили из переосажденного полимера.

Экспериментальные данные и их обработка

На рис. 1 представлены температурные зависимости ϵ' и ϵ'' толуола и ряда концентраций ПММА в толуоле на частоте 46 мГц . Величина фактора потерь в области максимума ϵ''_{\max} и диэлектрическая проницаемость ϵ' увеличиваются с ростом концентрации полимера. Подобные зависимости были получены на всех использованных нами частотах: $0,06; 0,2; 0,65; 2; 6; 13; 110$ и 120 мГц .

На рис. 2 приведены частотные зависимости растворов ПММА в толуоле концентраций $10, 5$ и 2% , полученные при температурах $190, 210, 250, 270, 290$ и 310°K .

Как видно из рис. 2, зависимость ϵ'' от $\lg f$ проходит через максимум, положение которого смещается в сторону более высоких частот с ростом температуры.

Наивероятнейшее время релаксации τ определялось из условия $\tau = 1/2\pi f_{\max}$, где f_{\max} — частота области максимума на частотной зависимости фактора потерь ϵ'' . Значения τ , полученные из кривой $\epsilon''(T)$, совпадают с τ , рассчитанными из частотной зависимости $\epsilon''(\omega)$.

Изменение времени релаксации с температурой, представленное в координатах $\lg \tau - 1/T$ (рис. 3), описывается прямыми линиями, т. е. температурная зависимость τ может быть выражена соотношением $\tau = \tau_0 \exp \Delta U / RT$ при τ_0 и ΔU , не зависящих от температуры. Экстраполяция этих кривых к $1/T = 0$ дает значения $\tau_0 = 3 \cdot 10^{-14}$ сек.

Энергии активации, рассчитанные с погрешностью 3% из наклона кривых рис. 3, составляют $7,5$ и $6,9 \text{ ккал/моль}$ для растворов концентраций 10 и 5% ПММА. Для растворов концентраций $2; 0,95; 0,75\%$ ПММА энергия активации $\Delta U = 6,7 \text{ ккал/моль}$.

Таким образом, для малых концентраций ПММА в толуоле, так же как и в [7], процесс установления дипольной поляризации не зависит от концентрации полимера.

Оценка распределения времен релаксации выполнена для растворов концентраций $10, 5$ и 2% . За меру ширины спектра времен релаксации

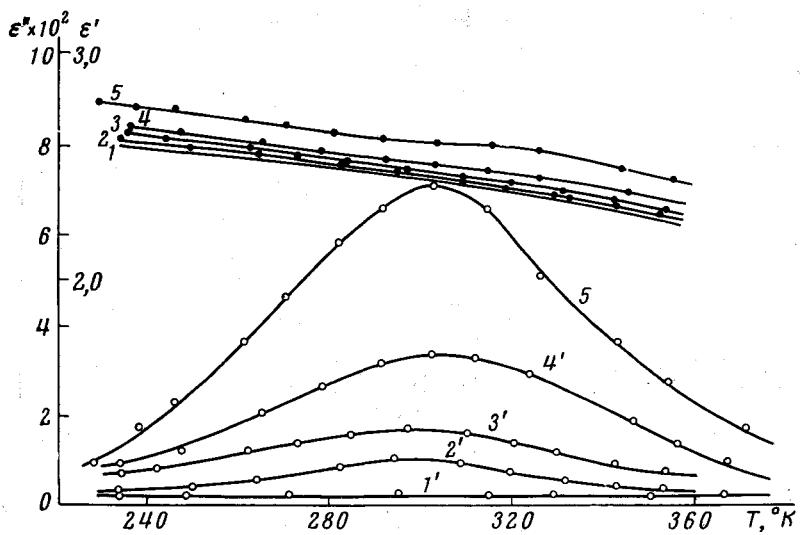


Рис. 1. Температурные зависимости ϵ' и ϵ'' на частоте 46 мгц толуола (1 и 1') и растворов ПММА в толуоле концентраций 0,75; 2; 5; 10% (2, 3, 4, 5 и 2', 3', 4', 5' соответственно)

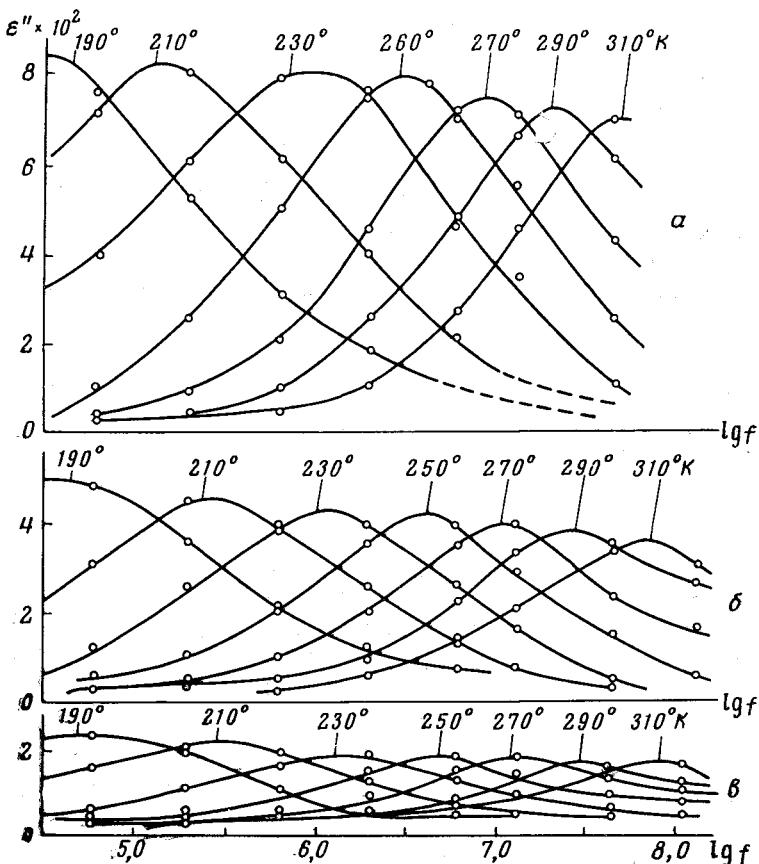


Рис. 2. Частотные зависимости растворов ПММА в толуоле концентраций 10% (a), 5% (b), 2% (c)

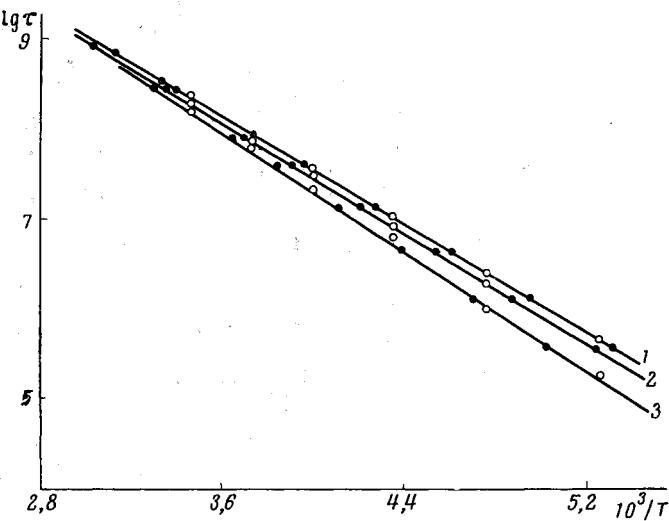


Рис. 3. Зависимость времени релаксации τ от температуры для растворов ПММА в толуоле концентраций 10% (3); 5 и 2% (2); 0,95 и 0,75% (1)

был принят параметр α , введенный Фоуссом и Кирквудом [10] в выражении

$$\epsilon'' = (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \alpha \frac{(\omega \tau)^\alpha}{1 + (\omega \tau)^{2\alpha}}$$

При $\alpha = 1$ имеет место одно время релаксации, и приведенное выражение переходит в формулу Дебая. Поскольку по Фуоссу и Кирквуду [10] $\epsilon'' = \epsilon_{\max} \operatorname{sch}(\alpha \ln \omega)$, то наклон прямой в координатах $\operatorname{arch}(\epsilon_{\max} / \epsilon'')$ — $\lg f$ характеризует величину параметра α .

На рис. 4 представлена такая зависимость, полученная при 250° К для растворов ПММА в толуоле концентраций 10, 5 и 2%. Как видно из этого рисунка, наклон кривой к оси абсцисс увеличивается с уменьшением концентрации, что указывает на увеличение параметра α .

На рис. 5 представлена зависимость приведенного фактора потерь от приведенной частоты для этих же растворов. Пунктирная кривая отвечает кривой Дебая. Как видно из этого рисунка, с уменьшением концентрации полимера кривая приближается к пунктирной кривой и в пределах погрешности измерений совпадает с ней для раствора концентрации 2%.

Определение параметра α в широком интервале температур произвели по формуле $\alpha = 2\epsilon_{\max} / (\epsilon_0 - \epsilon_\infty)$. Величину $\epsilon_0 - \epsilon_\infty$ мы оценивали, согласно [11], по формуле $\epsilon_0 - \epsilon_\infty = 2 / \pi \int \epsilon''(\omega) d(\ln \omega)$. Погрешность в определении α для самого неблагоприятного случая (2%-ный раствор ПММА) не превышала 7%. Известно [11], что в первом приближении для ряда концентраций полимера в данном растворителе справедливо соотношение

$$\frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{\rho_T} T = A \frac{P_2}{P_1}, \quad (1)$$

где ρ_T — плотность растворителя при температуре T ; A — постоянная; P_2 и P_1 — вес полимера и растворителя.

На рис. 6 и 7 представлены зависимости $[(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) / \rho_T] \cdot T$ от температуры и $\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$ от сантивесового отношения $P_2 / P_1 \cdot 100$. Видно, что полученные зависимости подчиняются соотношению (1). Приведенные данные свидетельствуют о правильности расчета $\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$. Результаты расчета параметра распределения времен релаксации α приведены ниже:

| | $T, ^\circ\text{K}$ | 190 | 210 | 230 | 250 | 250 * | 270 | 290 | 310 |
|-----------|---------------------|------|------|------|------|--------|------|------|------|
| 10 % ПММА | | — | 0,61 | 0,72 | 0,77 | 0,7 * | 0,78 | 0,79 | 0,90 |
| 5 % ПММА | | 0,62 | 0,78 | 0,84 | 0,85 | 0,87 * | 0,86 | 0,91 | 0,93 |
| 2 % ПММА | | 0,84 | 0,87 | 0,97 | 1,0 | 0,96 * | 1,05 | 1,0 | 1,0 |

* Рассчитано по Фуоссу и Кирквуду [10] на основании рис. 4.

Из рис. 5 и цифровых данных видно, что параметр распределения времен релаксации α увеличивается с ростом температуры и увеличением разбавления. При температурах выше 250°K для раствора ПММА в толуоле концентрации 2% α достигает своего предельного значения, равного единице. Это означает, что наблюдаемую релаксацию можно описать простой формулой Дебая.

Для 0,95- и 0,75%-ных растворов ПММА в толуоле была построена кривая Дебая для $\varepsilon''(T)$ с использованием температурной зависимости τ . Отклонения расчетной кривой от экспериментальной найдено не было.

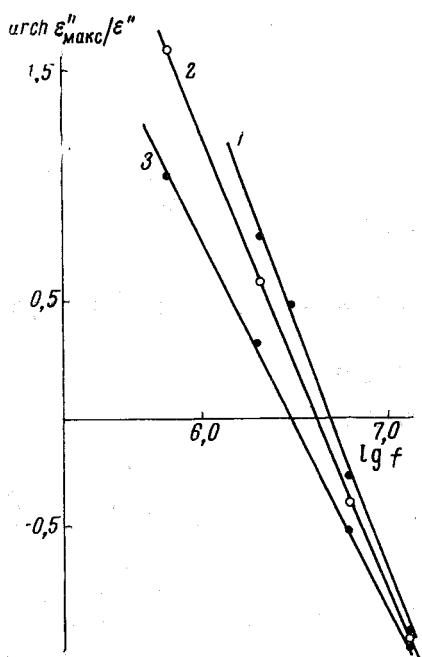


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость $\text{аркх } \varepsilon''_{\max} / \varepsilon''$ от $\lg f$ для растворов ПММА в толуоле при 250°K : 1 — 2%; 2 — 5%; 3 — 100%

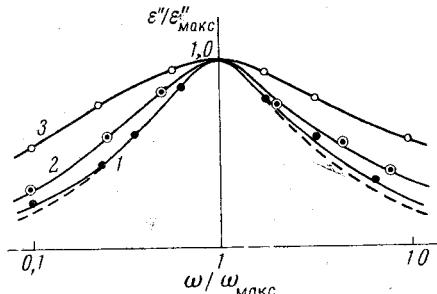


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость приведенного фактора потерь от приведенной частоты для растворов ПММА в толуоле при 250°K : 1 — 2%; 2 — 5%; 3 — 10%

Отсутствие спектра τ наблюдалось также в работе [12] для растворов полиоксиэтиленгликоля в толуоле.

Таким образом, при концентрациях, не превышающих 2%, отсутствует как спектр τ , так и зависимость ΔU от концентрации. Однако с увеличением концентрации ПММА увеличивается энергия активации и появляется спектр τ . Известно, что увеличение концентрации полимера приводит к возрастанию межцепочечного взаимодействия. По-видимому, рост ΔU связан с увеличением этого взаимодействия, а появление спектра τ свидетельствует о возникновении распределения величин энергетических барьеров, препятствующих переориентации кинетических единиц.

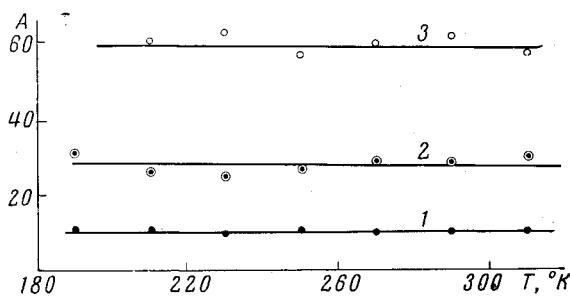


Рис. 6. Зависимость величины $[(\epsilon_0 - \epsilon_\infty) / \rho_T] \cdot \text{см}^3 \cdot \text{град/г}$ (A) от температуры растворов ПММА в толуоле концентраций 2, 5 и 10% (1, 2 и 3 соответственно)

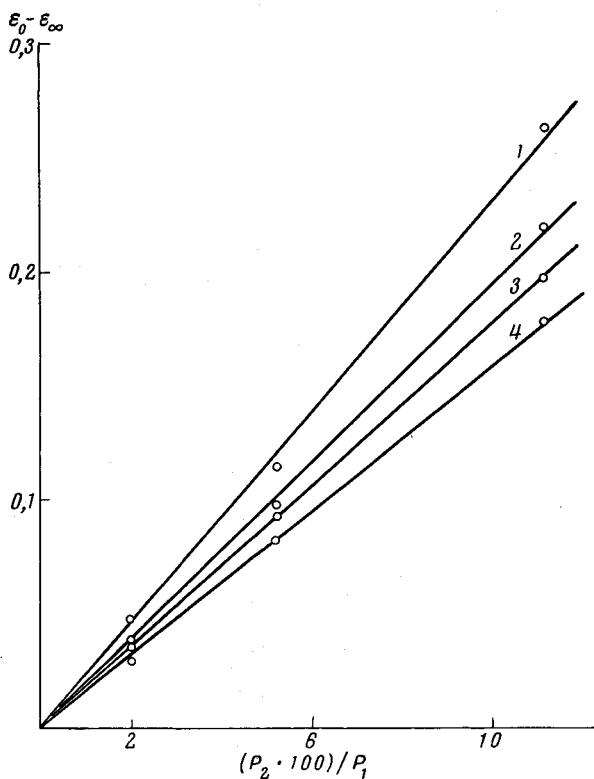


Рис. 7. Зависимость величины $\epsilon_0 - \epsilon_\infty$ от сантивесового отношения:
1 — 210, 2 — 230, 3 — 250, 4 — 290° К

Выводы

1. Отработана методика измерения диэлектрических свойств (ϵ' и ϵ'') растворов полимеров в диапазоне частот от 400 гц до 100 мгц в широком интервале температур.

2. Проведено исследование диэлектрической релаксации полиметилметакрилата в толуоле. Установлена зависимость наибольшего времени релаксации и параметра распределения времен релаксации от температуры и концентрации.

3. Процесс установления дипольной поляризации макромолекул ПММА в толуоле описывается одним временем релаксации при концентрациях полимера от 2% и меньше. Энергия активации при этих концентрациях постоянна и равна 6,7 ккал/моль.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
25 IV 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, Изд. «Наука», М., 1964.
2. М. И. Шахаронов, Методы исследования теплового движения молекул и строения жидкостей, Изд. МГУ им. М. В. Ломоносова, 1963.
3. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Успехи химии, 30, 895, 1961.
4. L. de Brouckère, D. Buess, J. de Bock, J. Versluys, Bull. soc. chim. Belges, 64, 669, 1955.
5. L. de Brouckère, M. Mandel, Advances in chemical physics, 1, 77, 1958.
6. M. Kryszewski, J. Marghal, J. Polymer Sci., 29, 103, 1958.
7. П. Ф. Веселовский, В. К. Матвеев, Высокомолек. соед., 6, 1221, 1964.
8. С. В. Богданов, Приборы и техника эксперимента, 1957, № 3, 90.
9. Г. П. Михайлов, В. А. Шевелев, Д. А. Дмитриченко, Заводск. лаб., 28, 234, 1962.
10. J. G. Kirkwood, R. M. Fuoss, J. Chem. Phys., 9, 329, 1941.
11. Г. Фрелих, Теория диэлектриков, Изд. иностр. лит., 1960.

DIELECTRIC RELAXATION OF POLYMETHYLMETHACRYLATE SOLUTION IN TOLUENE

G. P. Mikhailov, A. M. Lobanov, M. P. Platonov

Summary

There are studied the dielectric losses and permittivity of methylmethacrylate solutions in toluene. The calculated activation energy of dipole polarization setting turns out to be 6,7 KCal/mol for methylmethacrylate concentration of 2% or less. The relaxation times spectrum narrows with dilution and temperature. The relaxation of solutions of concentration of 2% or less could be described by the simple Debye's formula.