

УДК 678.01:53+678.55

**ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ДВИЖЕНИЯ  
В ПОЛИДИВИНИЛАЦЕТАЛЯХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

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

Диэлектрические свойства поливинилацеталей, полученных ацеталированием поливинилового спирта, были изучены в ряде работ [1—4]. Кроме ацетальных циклов, в состав макромолекул таких полимеров входит значительное число звеньев, несущих гидроксильные группы. Образуя водородные связи, они сильно влияют на кинетические свойства макромолекулы и ее участков, увеличивая времена релаксации сегментов и кинетических групп. Вследствие этого представляло интерес исследование полиацеталей, полученных циклической полимеризацией соответствующих мономеров дивинилацеталей, где отсутствуют группы OH. Исследование диэлектрических свойств этих полимеров позволило установить, что причиной дипольной релаксации, в частности дипольно-группового процесса, является движение полярной кинетической единицы, содержащей эфирный кислород боковых циклов [5].

Непосредственная близость полярных связей атомов кислорода к основной углеродной цепи ставит вопрос об участии главной цепи в процессе дипольно-групповой релаксации. Ответ на него может быть получен путем изучения влияния некоторых факторов на параметры дипольно-групповых потерь, например, при исследовании воздействия пластифицирующих низкомолекулярных веществ на времена релаксации данного вида потерь. Кроме того, учитывая циклическое строение макромолекулы полимера, представляет интерес оценка ширины набора времен релаксации дипольно-сегментальных и дипольно-групповых потерь и эффективных дипольных моментов моноединицы цепи.

**Экспериментальные результаты и их обсуждение**

Получение полимеров дивинилацеталей, их некоторые свойства и способ приготовления образцов для электрических измерений были описаны ранее [5, 6]. Измерения величин угла диэлектрических потерь ( $\operatorname{tg} \delta$ ) и диэлектрической проницаемости ( $\epsilon'$ ) проведены в диапазоне частот от 0,2 до 150  $\text{кгц}$  при температурах от  $-120$  до  $+160^\circ$ .

В данном диапазоне частот величина фактора потерь  $\epsilon'' = \epsilon' \operatorname{tg} \delta$  при изменении температуры дважды проходит через максимум. На рис. 1—3 представлены частотные зависимости  $\epsilon''$  и  $\epsilon'$  поливинилформаля (ПВФ), полидивинилэтилаля (ПВЭ) и полидивинилбутираля (ПВБ) в интервале температур  $50$ — $100^\circ$ , соответствующих области дипольно-сегментальных потерь. Как видно из рисунков, для дипольно-сегментальных потерь полидивинилацеталей характерно уменьшение величины  $\epsilon''_{\max}$  с температурой.

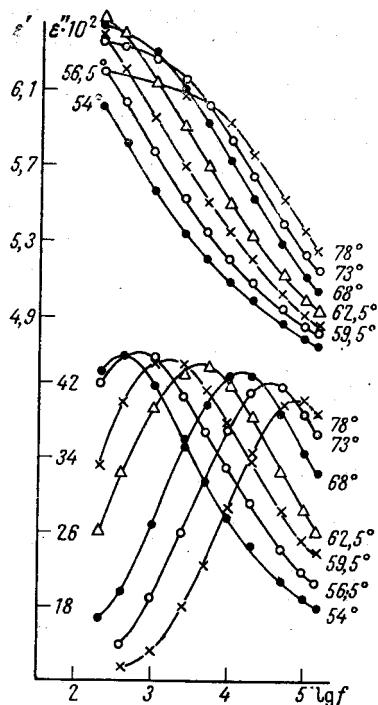


Рис. 1

Рис. 1. Частотные зависимости фактора потерь  $\epsilon''$  и диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  для ПВФ выше  $T_c$ .

Цифры у кривых соответствуют температуре измерений

Рис. 2. То же, что и рис. 1, для ПВЭ

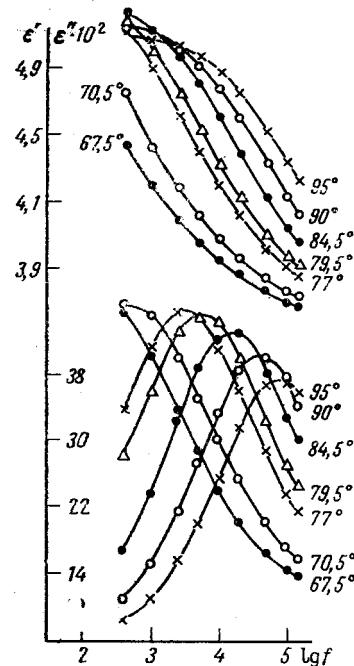


Рис. 2

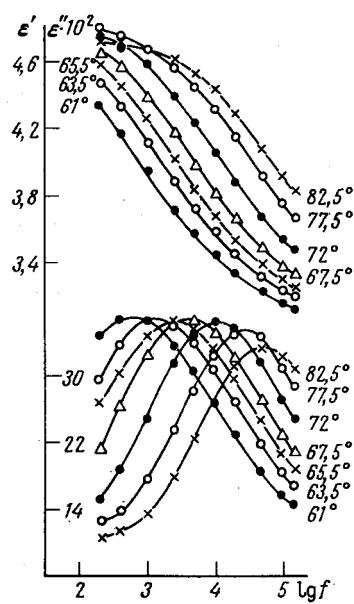


Рис. 3. То же что и рис. 1, для ПВБ

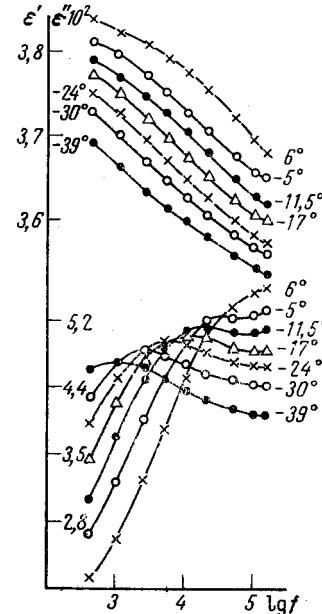


Рис. 4. То же, что и рис. 1, ниже  $T_c$  для ПВФ

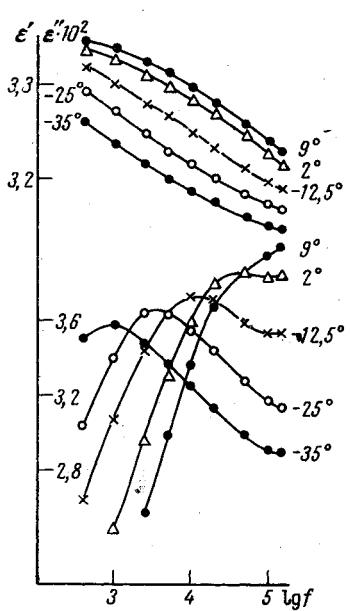


Рис. 5. То же, что и рис. 4, для ПВЭ

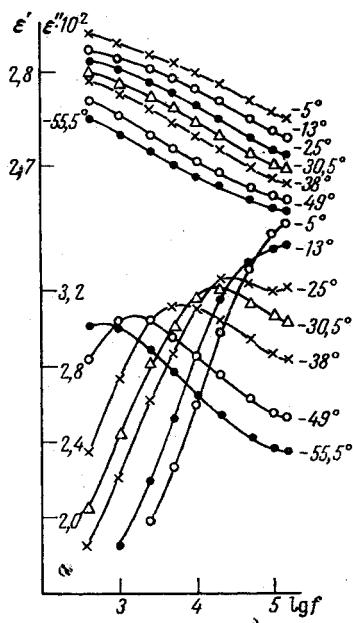


Рис. 6. То же, что и рис. 4, для ПВБ

На рис. 4—6 приведены аналогичные зависимости в области дипольно-групповых потерь ( $-60 \div +10^\circ$ ). В отличие от дипольно-сегментального процесса, для дипольно-групповых потерь наблюдается возрастание величин  $\epsilon''_{\max}$  с температурой.

Непосредственное присоединение атомов кислорода к основной цепи заставляет предполагать, что кинетическая единица дипольно-групповой релаксации должна включать какое-то количество углеродных атомов главной цепи. Проверка этого предложения была выполнена путем изучения влияния пластифицирующих низкомолекулярных добавок на времена релаксации дипольно-групповых потерь. В качестве пластификатора были использованы дибутилфталат, нафталин и вода.

Дибутилфталат и нафталин вводили в порошкообразный полимер с последующим растиранием в агатовой ступке. После этого путем прессования были изготовлены необходимые для диэлектрических измерений образцы.

Для получения поливинилацеталей с заданным количеством воды в качестве исходных образцов были взяты полимеры, высушенные в виде порошка до постоянного веса при температуре  $60^\circ$  и давлении  $10^{-2}$  мм рт. ст. (содержание воды в таких образцах условно принималось за нулевое). Воду вводили при выдерживании образцов в экскаторе, в атмосфере определенной влажности, над водным раствором  $H_2SO_4$ . Увеличение содержания влаги контролировалось по весу.

На рис. 7 представлены температурные зависимости  $\tan \delta$  образцов поливинилбутираля, содержащих дибутилфталат, нафталин и воду. Здесь же приводится соответствующая кривая для исходного, непластифицированного образца. Из рис. 7 видно, что добавка любого из названных веществ сдвигает область дипольно-групповых потерь в сторону низких температур. Сдвиг растет с увеличением содержания пластификатора. Введение полярного пластификатора увеличивает также значения  $\tan \delta_{\max}$ , тогда как добавление нафталина понижает его.

Как известно, пластификация полимера низкомолекулярными веществами сильно сказывается на временах релаксации тех процессов, которые

связаны с увеличением подвижности сегментов макромолекулы. Подвижность отдельных атомных группировок, слабо коррелированных с цепью, подвержена влиянию пластификатора в меньшей степени или вообще не реагирует на его введение. Исходя из этого, описанное выше понижение температуры максимума  $\text{tg } \delta$ , т. е. уменьшение наивероятнейшего времени релаксации дипольно-групповых потерь в поливинилбутирале, следует рассматривать как указание на значительное участие основной углеродной цепи

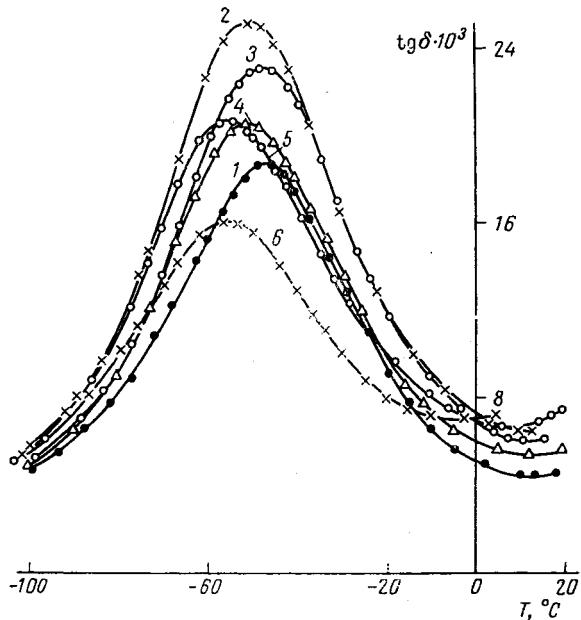


Рис. 7. Температурные зависимости  $\text{tg } \delta$  пластифицированного ПВБ при 50 г/с:

1 — 0% пластификатора; 2 и 3 — 1 и 0,5% воды, 4 и 5 — 3,5 и 6% дибутилфталата; 6 — 8% нафталина

в движении полярной кинетической единице дипольно-группового типа. Следует отметить, что энергия активации дипольно-групповых потерь поливинилацеталей, равная 11—12 ккал/моль [1], несколько ниже, чем наблюдалось ранее для релаксации данного типа с участием главной цепи. Так, для полиметилметакрилата она составляет 18—21 ккал/моль [7], для поливинилхлорида — 15 ккал/моль [8]. По данным частотных зависимостей фактора потерь и диэлектрической проницаемости (рис. 1—6) были построены круговые диаграммы  $\epsilon'' = \phi(\epsilon')$ . И в области дипольно-групповых, и в области дипольно-сегментальных потерь круговые диаграммы представляют собой правильные дуги окружности с некоторым отступлением экспериментальных точек от линии дуги при частотах, где имеет место наложение потерь другого вида. Из круговых диаграмм были определены значения диэлектрической проницаемости полимеров при нулевой и бесконечно высокой частоте ( $\epsilon_0$  и  $\epsilon_\infty$  соответственно) и параметр распределения времен релаксации  $\alpha$ .

Температурные зависимости параметра  $\alpha$ , приведенного к виду Фуосса и Кирквуда, даны на рис. 8. Для дипольно-групповых потерь величина  $\alpha$  растет с температурой, причем этот параметр неодинаков для разных гомологов исследуемого ряда: наименьшее значение получено для полидивинилэтила, наибольшее — для полидивинилбутираля. Для дипольно-сегментальных потерь параметр распределения времен релаксации можно считать одинаковым для данных полимергомологов, так как кривые  $\alpha = \phi(T)$  могут быть совмещены в одну путем сдвига вдоль оси температур. (Для этого кривые  $\alpha = \phi(T)$  для двух гомологов следует сместить

на отрезки, равные разности температур стеклования [5] третьего полимера и каждого из этих двух.) Следует также отметить, что по сравнению с дипольно-групповым процессом температурная зависимость  $\alpha$ , рассчитанная по данным дипольно-сегментальных потерь, оказывается более крутой.

По величинам  $\varepsilon_0$  и  $\varepsilon_\infty$ , полученным из круговых диаграмм дипольно-групповых потерь, используя формулу Букингейма, были вычислены зна-

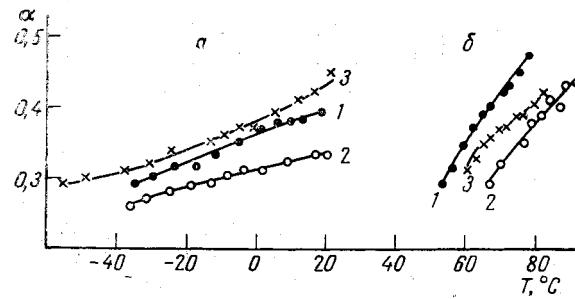


Рис. 8. Температурные зависимости  $\alpha$  для дипольно-групповых (а) и дипольно-сегментальных потерь (б):

1 — ПВФ, 2 — ПВЭ, 3 — ПВБ

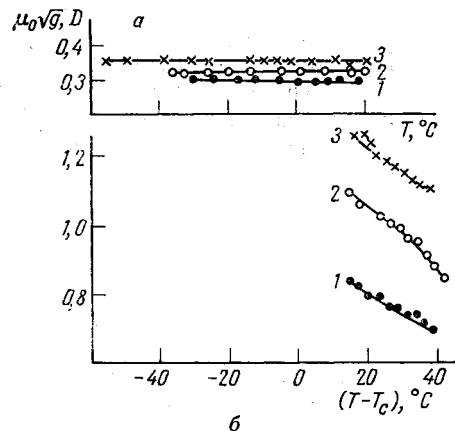


Рис. 9. Температурные зависимости  $\mu_0 \sqrt{g}$  для дипольно-групповых (а) и дипольно-сегментальных потерь (б):

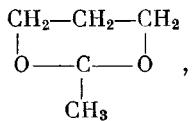
1 — ПВФ, 2 — ПВЭ, 3 — ПВБ

чения эффективных дипольных моментов в расчете на одно монозвено, характеризующие полярность кинетической единицы молекулярного движения данного типа ( $\mu_0 \sqrt{g}$ )<sub>д.г.</sub> Как видно из рис. 9, а, эта величина остается постоянной в рассматриваемом интервале температур ( $-60 \div +20^\circ$ ) и примерно одинаковой для всех трех представителей ряда полиацеталей. Характерны малые значения ( $\mu_0 \sqrt{g}$ )<sub>д.г.</sub> ( $0,30 \div 0,36 D$ ).

Эффективные дипольные моменты, рассчитанные аналогичным способом по круговым диаграммам, соответствующим дипольно-сегментальным потерям ( $\mu_0 \sqrt{g}$ )<sub>д.с.</sub>, имеют значительно более высокие значения, падающие с ростом температуры. В связи с этим представляется целесообразным проводить сравнение величин ( $\mu_0 \sqrt{g}$ )<sub>д.с.</sub> с учетом различия  $T_c$  гомологов, как это было описано выше для параметра распределения времен релаксации. Для этого по оси температур рис. 9, б откладываются значения  $T - T_c$ . Величина ( $\mu_0 \sqrt{g}$ )<sub>д.с.</sub> характеризует возрастание полярности монозвена в результате увеличения подвижности макроцепи в связи с началом движения ее сегментов. В пределах трех рассматриваемых представителей ряда эффективный дипольный момент ( $\mu_0 \sqrt{g}$ )<sub>д.с.</sub> увеличивается от  $0,74 D$  при  $(T - T_c) = 30^\circ$  для поливинилформали до  $0,98$  и  $1,15 D$  для поливинилэтила и поливинилбутираля соответственно. Следовательно, удлинение алкильной части боковой цепи в случае гомологического ряда поливинилацеталей влияет в какой-то мере на корреляцию полярных групп, ослабляя ее.

Дипольные моменты, рассчитанные по значениям  $\varepsilon_0$  и  $n^2$ , соответствующие статической поляризации полимера ( $\mu_0 \sqrt{g}$ )<sub>2</sub>, мало отличаются для исследованных полимергомологов и имеют слабую температурную зависимость. В интервале температур  $60 \div 90^\circ$  их величина составляет  $\sim 1,6 D$ .

Если принять  $\mu_0$  (дипольный момент изолированного монозвена) близким к таковому для 2-метил-1,3-диоксана ( $1,9 D$ ) [9]



то грубая оценка фактора корреляции  $g$  позволяет судить о степени заторможенности движения полярной группы в зависимости от температуры. При низких температурах, соответствующих стеклообразному состоянию исследуемых полимеров, движение в сильной степени ограничено, хотя и происходит при некотором участии основной цепи ( $g \approx 0.28$ ). В условиях сегментального движения, т. е. выше температуры перехода в высокоэластическое состояние, меж- и внутримолекулярная корреляция полярных групп, входящих в боковой цикл, становится незначительной ( $g \approx 0.71$ ).

### Выводы

1. В стеклообразном состоянии движение боковых полярных групп сильно заторможено, но происходит, как показали результаты исследования пластифицированных образцов, при участии небольших отрезков основной углеродной цепи.
2. Выше температуры стеклования меж- и внутримолекулярная корреляция боковых полярных групп ослабевает ( $g \approx 0.71$ ).

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
25 V 1965

### ЛИТЕРАТУРА

1. И. М. Эрлих, П. Н. Щербак, Ж. техн. физ., 25, 1578, 1955.
2. B. L. Funt, T. H. Sutherland, Canad. J. Chem., 30, 940, 1952.
3. T. H. Sutherland, B. L. Funt, J. Polymer Sci., 11, 177, 1953.
4. П. Ф. Веселовский, Изв. Томского политехнического ин-та, 91, 399, 1956.
5. И. А. Арбузова, Т. И. Борисова, О. Б. Ив, Г. П. Михайлов, А. С. Нигманходжаев, К. Султанов, Высокомолек. соед., 8, 927, 1966.
6. И. А. Арбузова, К. Султанов, Высокомолек. соед., 2, 1077, 1960.
7. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Ж. техн. физ., 28, 137, 1958.
8. Y. Ishida, Kolloid-Z., 168, 124, 1960.
9. C. P. Smyth, Dielectric Behavior and Structure, N. Y., 1955.

### STUDYING OF MOLECULAR MOTION IN POLYDIVINYLCETALS BY MEANS OF DIELECTRIC METHODS

G. P. Mikhailov, T. I. Borisova, A. S. Nigmankhodjaev

#### Summary

Dielectric loss and dielectric permeance of some polydivinylacetals were studied in frequencies range of  $0.2 \div 150$  kc at temperatures  $-120 \div 160^\circ\text{C}$ . The dipole-group loss of the polymers are related to the motion of cyclized side polar groups together with small sections of the main carbon chain. This is highly restricted motion that is seen from the small values of correlation factor « $g$ » (0.28). Inter- and intramolecular correlation are much weaker above  $T_g$  ( $g \approx 0.71$ ).