

УДК 678.43 + 678.01 : 53 + 678.744 : 678.746

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ
СОПОЛИМЕРОВ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С α -МЕТИЛСТИРОЛОМ

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

Подвижность макромолекулы полимера и ее частей в сильной мере зависит от стереохимических условий, определяющих заторможенность внутреннего вращения вокруг связей. Поэтому введение в состав повторяющейся единицы больших по объему атомных группировок (например, метильных групп) меняет условия молекулярного движения в полимере.

В данной работе была поставлена цель изучить методом диэлектрических потерь и поляризации характер закономерностей изменения времен молекулярной релаксации сегментального и группового типов сополимеров метилметакрилата с α -метилстиролом. В этих сополимерах неполярная компонента, в отличие от шары MMA — стирол, в каждом монозвене содержит группу CH_3 , присоединенную к основной цепи. Следовательно, введение неполярной компоненты не меняет строение главной цепочки, и лишь боковой полярный привесок MMA замещается фенильным кольцом.

Методика эксперимента

Исследовали сополимеры MMA с α -метилстиролом (αMeC) с содержанием MMA от 100 до 34,2 мол. %. Сополимеры были получены радикальной полимеризацией соответствующих мономеров в присутствии 0,5%-ной перекиси бензоила в атмосфере азота. Условия полимеризации, содержание полярной компоненты и некоторые свойства полученных сополимеров представлены ниже:

Молекулярная концентрация MMA	100	93,0	83,4	61,0	34,2	0
Обозначение полимера	ПММА	ММА-93	ММА-83	ММА-61	ММА-34	αMeC
Время полимеризации, часы	—	8	21	93	570	—
Температура полимеризации, °С	—	70	70	70	70—90	—
Конверсия, %	—	17	22	18	6,5	—
Плотность, 20° С, $\text{г}/\text{см}^3$	1,197	1,180	1,165	1,136	1,108	1,08
Показатель преломления n_D , 20° С	1,491	1,501	1,511	1,540	1,566	1,601

Продукты сополимеризации были подвергнуты двухкратному переосаждению метанолом из бензольных растворов и затем высушены до постоянного веса при 10^{-2} мм рт. ст. и 40—75° в течение 30—40 суток.

Образцы для измерений приготавливали прессованием при температурах на 20—30° выше T_c , с последующим отжигом для устранения остаточных напряжений. Диэлектрическая проницаемость определена на дисках диаметром 40 мм и толщиной 300—400 μ ; для измерения потерь использовали образцы толщиной 100—150 μ . Электродами служила алюминиевая фольга, припрессованная в процессе изготовления об разцов, или слой серебра, нанесенный распылением в вакууме.

Изменения тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) и диэлектрической проницаемости (ϵ') были проведены при частотах 50—7·10⁶ Гц в интервале температур от —100 до +190°. Однако выше 130—140° результаты измерений следует рассматри-

вать как качественные, так как вследствие деполимеризации образцов нарушалась воспроизводимость данных. Наибольшее влияние деполимеризации проявлялось для сополимеров с большим содержанием α МeС. Сравнение характеристической вязкости, ИК-спектров, результатов количественного анализа на С, Н и О исследованных нами материалов до и после выдержки при высоких температурах ($150-190^\circ$) показало, что заметного окисления и образования новых атомных групп в процессе деструкции не происходит. Так же, как и для П α МeС [1-3], в сополимерах MMA с α МeС наблюдается деполимеризация, причем образующийся мономер оказывает пластифицирующее действие, снижая T_g -полимеров. Вследствие этого главное внимание в работе удалено процессу дипольно-групповой релаксации, который при использованных на-ми частотах имеет место не выше 150° .

Результаты эксперимента и их обсуждение

На рис. 1 даны температурные зависимости $\text{tg}\delta$ сополимеров MMA с α МeС, полученные при 50 гц . (Опущены низкотемпературные ветви кри-
вых, так как они представляют собою монотонно спадающие участки за-
висимости.)

Для всех исследованных образцов сополимеров характерно наличие двух областей дипольных потерь. При 50 гц в области $30-100^\circ$ распола-

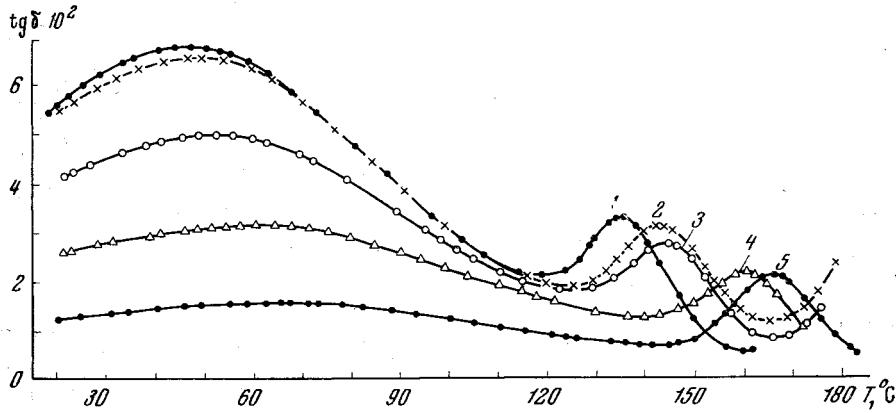


Рис. 1. Температурные зависимости $\text{tg}\delta$ ПММА и его сополимеров с α -метилстиролом при частоте 50 гц :

1 — 100; 2 — 93; 3 — 83,4; 4 — 61; 5 — 34,2% MMA

гаются потери дипольно-группового, а при $130-170^\circ$ — дипольно-сегмен-
тального типа.

Величины $\text{tg}\delta_{\max}$ обеих областей дипольных потерь (рис. 1) снижа-
ются с уменьшением концентрации полярной компоненты. Одновременно повышается температура T_m , при которой $\text{tg}\delta$ проходит через максимум, что свидетельствует об увеличении времен релаксации дипольных про-
цессов обоих типов.

На рис. 2 представлены сравнительные данные о концентрационных зависимостях величин $\text{tg}\delta_{\max}$ дипольно-групповых и дипольно-сегмен-
тальных потерь сополимеров MMA с α МeС (I), заимствованные из рис. 1, и MMA со стиролом (II) [4]. Для дипольно-сегментальных потерь мы наблюдали совершенно различные закономерности изменения этой величины. Если для сополимеров I с уменьшением концентрации полярной компоненты происходит почти линейное снижение значений $\text{tg}\delta_{\max}$, то для сополимеров II в той же области концентраций эта величина прохо-
дит через максимум. Возникновение максимума в концентрационной за-
висимости $\text{tg}\delta_{\max}$ сополимеров II объяснялось встречным влиянием уменьшения числа полярных групп, с одной стороны, и убылью групп CH_3 в главной цепи при замене монозвеньев MMA стирольными — с другой. Заторможенность движения боковых полярных групп, вносимая ме-
тильными группами главной цепи, столь значительна, что ее частичная

ликвидация (до состава с 60% MMA) не только компенсирует снижение полярности, но и увеличивает угол диэлектрических потерь в ходе его температурных (или частотных) изменений. С этой точки зрения следует признать, что так как $\text{tg}\delta_{\max}$ в зависимости от состава сополимеров I меняется почти линейно, то условия вращения боковых полярных групп выше T_c при сополимеризации MMA с αMeC остаются неизменными. Некоторое отклонение от линейности, которое выражено в уменьшении

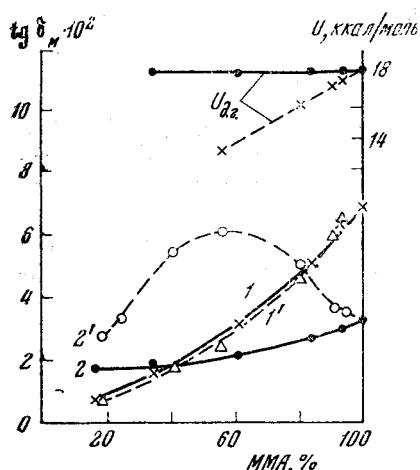


Рис. 2. Концентрационные зависимости $U_{\text{д.г.}}$ и $\text{tg}\delta_{\max}$ дипольно-групповых (1, 1') и дипольно-сегментальных (2, 2') потерь для сополимеров MMA с α -метилстиролом (50 г/у, сплошные линии) и со стиролом (20 г/у, пунктир)

мере в пределах сополимеров исследованного состава. Таким образом, стерические барьеры, создаваемые метильной группой в звеньях неполярной компоненты, по воздействию на $U_{\text{д.г.}}$ эквивалентны группам CH_3 в MMA. Замена этих групп атомом водорода при переходе к сополимерам MMA со стиролом, ликвидируя стерические ограничения молекулярного движения, снижает энергию активации дипольно-групповых потерь.

Различия концентрационных зависимостей сополимеров I и II имеют место и при рассмотрении значений температуры T_m , при которой $\text{tg}\delta$ дипольно-сегментальных или дипольно-групповых потерь сополимера данного состава проходит через максимум в ходе своих температурных (или частотных) изменений (рис. 3).

T_m дипольно-групповых потерь сополимеров обоих видов меняется линейно с увеличением концентрации неполярной компоненты. Однако в случае систем MMA + αMeC T_m растет, а для систем MMA + стирол T_m падает. Следовательно, частичная замена боковых цепей MMA фенильными кольцами (сополимеры I) увеличивает $\tau_{\text{д.г.}}$ оставшихся полярных групп, но если такая замена сопровождается еще и замещением метильных групп основной цепи атомами водорода (сополимеры II), то это приводит к уменьшению времен релаксации дипольно-групповых потерь.

Для дипольно-сегментальных потерь сополимеров I величина T_m монотонно растет с увеличением содержания αMeC . Аналогичную зависимость, построенную для сополимеров II по данным диэлектрических потерь [4] и динамических механических потерь [5], обнаруживают два прямошлинейных участка с переходом от одного к другому при 40—50% MMA. Так как единственное различие между сополимерами I и II состоит в количестве групп CH_3 в главной цепи, то и это явление следует связать

наклона концентрационного хода $\text{tg}\delta_{\max}$ для сополимеров с содержанием αMeC более 50%, можно приписать влиянию фенильных ядер, хотя и значительно более слабому, чем блокировка CH_3 -группами.

Концентрационные зависимости $\text{tg}\delta_{\max}$ дипольно-групповых потерь сополимеров I и II, как видно из рис. 2, полностью совпадают. Следовательно, при данном содержании MMA наличие или отсутствие метильных групп в главной цепи на величину угла диэлектрических потерь не влияет.

На том же рисунке приведены значения энергии активации дипольно-групповых потерь ($U_{\text{д.г.}}$), вычисленной в соответствии с уравнением $\tau_{\text{д.г.}} = e^{U/Rt}$ для сополимеров I и II (R — универсальная газовая постоянная, T — температура). Введение звеньев стирола в макромолекулу MMA понижает значения $U_{\text{д.г.}}$ пропорционально молярной концентрации стирола; в то время как сополимеризация с αMeC на них влияния не оказывает, $U_{\text{д.г.}}$ остается равной 18 ккал/моль по крайней

с результатом одновременного воздействия двух противоположных влияний: увеличения количества фенильных ядер и изъятия части метильных групп в главной цепи. Из рис. 3 видно, что в области концентраций звеньев MMA от 100 до 50% в сополимерах MMA — стирол второй фактор — ликвидация стерических ограничений движения, вносимых CH_3 -группой, — преобладает. Это вытекает из того, что с увеличением содержания стирола температура T_m (а следовательно, и времена релаксации

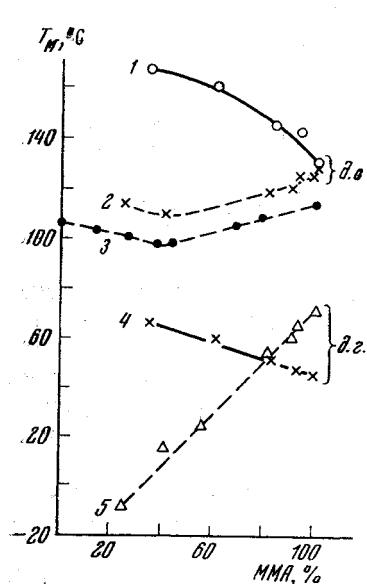


Рис. 3

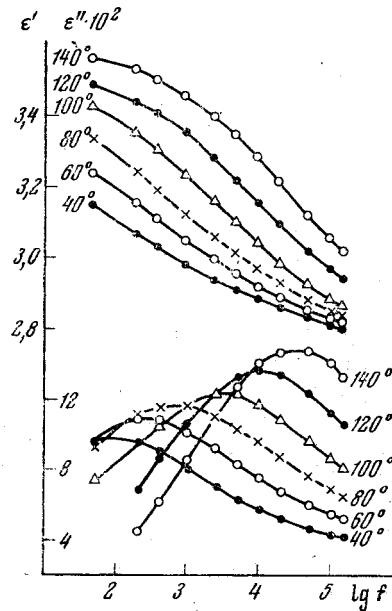


Рис. 4

Рис. 3. Концентрационные зависимости температуры максимума (T_m) $\text{tg } \delta$ для сополимеров MMA с α -метилстиролом (сплошные линии) и со стиролом (пунктир):

1, 4 — 50; 2 — 20; 5 — 400 г/л. Зависимость 3 относится к T_m механических динамических потерь при 1 г/л [7]

Рис. 4. Частотные зависимости ϵ'' и ϵ' для сополимеров с 61% MMA

Цифры на кривых указывают температуры измерения

сегментов макроцепи) проходит через минимум, где значение T_m оказывается ниже, чем для каждого из гомополимеров. Таким образом, сравнение результатов исследования сополимеров MMA со стиролом и с αMeC обнаруживает значительное влияние метильной группы, соединенной с главной цепью, на закономерности молекулярной релаксации как в стеклообразном, так и в высокоэластическом состоянии.

Для дипольно-сегментальных потерь, которые определяются ориентацией полярной группы в условиях сегментального движения макроцепей, при замене CH_3 -групп водородом наблюдается рост $\text{tg } \delta_{\max}$ и уменьшение τ , что объясняется увеличением подвижности, гибкости макромолекулы. Подобного рода замещения CH_3 -групп не влияют на значения $\text{tg } \delta_{\max}$ дипольно-групповых потерь. Поэтому можно предположить, что электрическая поляризация в стеклообразном состоянии в цепи MMA и его сополимеров связана с поворотами полярной группы на очень небольшие углы, границы которых не затрагивают сферу стерического торможения метильных групп.

Уменьшение энергии активации и времени релаксации дипольно-групповых потерь при сополимеризации MMA со стиролом симбатны. Сравнение концентрационных зависимостей $U_{\text{д.г.}}$ и $\tau_{\text{д.г.}}$ сополимеров I и II сви-

действует о влиянии подвижности скелета макромолекул на движение кинетической единицы дипольно-группового типа. То, что это влияние проявляется именно через основную цепь, согласуется со сделанным выше заключением о малых углах ориентационного движения боковых полярных групп.

Некоторое увеличение τ при постоянной энергии активации дипольно-групповых потерь при сополимеризации с α МeС, которое может быть при-

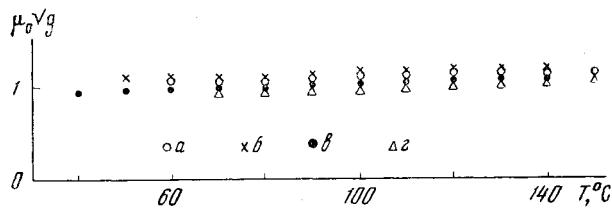


Рис. 5. Температурные зависимости $(\mu_0/Vg)_{\text{д.г.}}$ сополимеров с 93% MMA (a); 83,4% MMA (б); 61% MMA (в) и 34,2% MMA (д)

писано усилению взаимодействий дисперсионного характера между фенильными привесками, выражается в небольшом, в пределах одного порядка, увеличении предэкспоненциального множителя.

На рис. 4 в качестве примера приведены частотные зависимости ϵ' и ϵ'' сополимера MMA-61. Эти зависимости демонстрируют ход указанных величин в области $\epsilon''_{\text{макс}}$ дипольно-групповых потерь. Исходя из аналогичных данных, для всех образцов сополимеров были построены круговые диаграммы $\epsilon'' = \phi(\epsilon')$, которые дают возможность оценить величины эффективных дипольных моментов $(\mu_0/Vg)_{\text{д.г.}}$. Расчет проведен по формуле Букингейма.

Температурная зависимость $(\mu_0/Vg)_{\text{д.г.}}$ представлена на рис. 5. Наблюдается незначительный рост этой величины с температурой, не превышающий 0,15% на 1°. На этом же рисунке выявляется тенденция к уменьшению $(\mu_0/Vg)_{\text{д.г.}}$ с ростом содержания неполярной компоненты, хотя разница при переходе от 100% MMA к образцу с 34,2% MMA не превышает погрешности измерений.

На рис. 6 сопоставлены зависимости $(\mu_0/Vg)_{\text{д.г.}}$ от концентрации MMA для сополимеров последнего с α МeС и со стиролом. При всех соотношениях полярной и неполярной компонент эти величины оказываются одинаковыми для обеих систем, не зависящими от присутствия или отсутствия α -метильной группы в неполярном моновене. Учитывая полное совпадение концентрационных зависимостей $tg\delta_{\text{макс}}$ дипольно-групповых потерь сополимеров MMA — стирол и MMA — α МeС, можно сделать вывод о тождественности условий и корреляции полярной группы в рамках близкодействия в сополимерах обоих видов. Такая тождественность может быть обеспечена при условии осуществления ориентационных поворотов полярной группы в процессе дипольной поляризации на малые углы, лежащие вне сферы стерического влияния группы CH_3 .

Дальнейший анализ имеющейся информации о дипольной поляризации в ПММА и его производных и в сополимерах его со стиролом и с α МeС позволяет сделать некоторые предположения о механизме дипольно-групповых потерь в MMA.

Параметры дипольно-групповой релаксации зависят от внутримолекулярных и межмолекулярных взаимодействий в полимере. Эти силы оказывают влияние на дипольно-групповую релаксацию в результате непосредственного взаимодействия между ближайшими полярными группами той же или разных цепей или через скелетную часть макроцепи движение которой в свою очередь кооперируется с соседними цепями.

Второй путь проявляется, например, при переходе от ряда ПММА к ряду поли- α -хлоралкилакрилатов [6, 7]. Внутримолекулярная корреляция полярных групп ССl и СОО не является доминирующей, так как изменений $\text{tg } \delta_{\max}$ и $(\mu_0 \sqrt{g})_{\text{д.г.}}$ дипольно-групповых потерь практически нет. Следовательно, наблюдаемый рост $U_{\text{д.г.}}$ и $\tau_{\text{д.г.}}$ в поли- α -хлоракрилатах, по сравнению с полиалкилакрилатаами, может быть приписан влиянию уменьшения подвижности скелетной части молекулы.

Аналогичное явление имеет место и в сополимерах MMA со стиролом. По сравнению с сополимерами MMA — α МeС здесь различие дипольно-групповых процессов существует только в величинах $U_{\text{д.г.}}$ и $\tau_{\text{д.г.}}$, и оно также может рассматриваться как следствие возросшей подвижности цепи при изъятии некоторого числа групп CH_3 основной цепи. Следовательно, степень заторможенности вращения атомов углерода главной цепи, по крайней мере ближайших к данной боковой группе, оказывает влияние на подвижность кинетической единицы группового типа в стеклообразном состоянии. Эта связь подтверждается одновременным снижением в сополимерах MMA со стиролом (а в сополимерах с α МeС — повышением) температуры максимума $\text{tg } \delta (T_m)$ дипольно-сегментальных и дипольно-групповых потерь при увеличении содержания неполярной компоненты.

О влиянии главной углеродной цепи на дипольно-групповую релаксацию и существовании некоторой кооперативности этого движения в ПММА свидетельствуют такие факты, как необычно высокое значение энергии активации дипольно-групповых потерь (~ 20 ккал/моль, вместо обычных 8–12).

Вопрос о масштабности участия основной цепи должен быть решен при учете результатов воздействия повышенного давления и низкомолекулярных пластификаторов на дипольно-групповые потери. Начало сегментального движения макромолекул, знаменующее переход полимера в высокоэластическое состояние, происходит в результате преодоления межмолекулярных потенциальных барьеров. Пластификация, снижающая межмолекулярное взаимодействие цепей, влечет за собой понижение T_c или, при диэлектрических измерениях, понижение температуры максимума дипольно-сегментальных потерь. Наличие или отсутствие влияния пластификатора на параметры дипольно-групповой релаксации будет обусловлено удельным весом межмолекулярных сил в развитии этого процесса.

Эффект, противоположный пластификации, но также связанный с изменением межмолекулярных взаимодействий, наблюдается при исследовании подвижности сегментального и группового типа при повышенных давлениях. В ПММА введение небольших количеств пластификатора и использование высоких давлений (до 1000 ат) не влияет на $U_{\text{д.г.}}$ и $\tau_{\text{д.г.}}$ [8–11]. Следовательно, подвижность кинетической единицы определяется в основном внутримолекулярными барьерами; под этим понимается не только взаимодействие в пределах монозвена и его соседей в обеих сторонах, но и передаваемое вдоль цепи.

Выходы

1. Сополимеризация MMA с α МeС, которая сводится к замещению части боковых цепей MMA фенильными радикалами, ведет к изменению свойств кинетических единиц дипольно-сегментальных и дипольно-групповых потерь в связи с усилением дисперсионного взаимодействия между

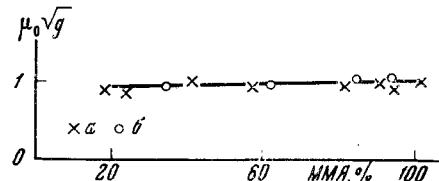


Рис. 6. Концентрационные зависимости $(\mu_0 \sqrt{g})_{\text{д.г.}}$ для сополимеров метилметакрилата со стиролом (а) и с α -метилстиролом (б)

фенильными радикалами. Это выражается в увеличении времени релаксации дипольно-сегментальных и дипольно-групповых потерь с ростом концентрации α МeC.

2. Сравнение с результатами диэлектрических исследований сополимеров MMA со стиролом показывает, что стерическое торможение, создаваемое метильными группами, присоединенными к основной цепи, оказывается значительно более сильным, чем дипольное взаимодействие боковых групп или фенильных ядер.

3. Тождественность величин $tg\delta_{\text{макс}}$ и $(\mu\bar{V}g)_{\text{д.г.}}$ дипольно-групповой поляризации в сополимерах MMA — стирол и MMA — α МeC говорит о локализации движения групп COO в небольшом объеме, не затрагивающем сферу влияния α -метильных групп. Времена релаксации и энергия активации этого же процесса зависят от количества групп CH₃ в главной цепи, т. е. определяются гибкостью последней. Сочетание этих явлений может существовать при условии, что поляризация группы COO в стеклообразном состоянии сопровождается вращением некоторого числа близлежащих углеродных атомов главной цепи вокруг связей C—C.

4. Подвижность кинетической единицы дипольно-групповой релаксации в PMMA и его сополимерах, образованной метоксикарбонильной группой в совокупности с ближайшими атомами основной цепи, определяется в основном взаимодействиями внутримолекулярного характера.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
2 XI 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. J. M. G. Cowic, S. B. Water, *J. Polymer Sci.*, **54**, 221, 1961.
2. D. W. Brown, L. A. Wall, *J. Phys. Chem.*, **62**, 848, 1958.
3. E. Vance, D. H. Grant, S. B. Water, *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 1967, 1960.
4. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Высокомолек. соед., **1**, 563, 1959.
5. K. H. Illers, *Kolloid-Z.*, **190**, 46, 1963.
6. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Высокомолек. соед., **2**, 1772, 1960.
7. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Высокомолек. соед., **2**, 1779, 1960.
8. J. Koppelman, J. Gieleben, *Kolloid-Z.*, **175**, 97, 1961.
9. P. Heydemann, *Kolloid-Z.*, **195**, 122, 1964.
10. С. А. Аржаков, Г. Л. Слонимский, Е. П. Штаркман, В. А. Кагин, Высокомолек. соед., **5**, 1854, 1963.
11. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Д. А. Дмитриченко, Ж. техн. физ., **26**, 1924, 1956.

STUDY OF DIELECTRIC RELAXATION OF COPOLYMERS OF METHYLMETHACRYLATE WITH α -METHYLSTYRENE

G. P. Mikhailov, T. I. Borisova, N. N. Ivanov,
A. S. Nigmatkhodzhev

Summary

It have been studied temperature-frequency dependences of ϵ'' and ϵ' of copolymers of methylmethacrylate (MMA) with α -methylstyrene at temperatures $-100 \div 190^\circ\text{C}$ and frequencies $50 \div 7 \times 10^6 \text{ c/s}$. From the data of circular diagramms for dipole-group relaxation the effective dipole moments $(\mu\bar{V}g)_{\text{д.г.}}$ are calculated. The relaxation time of dipole-group and dipole-segmental processes is increased with decrease of the polar component concentration. The value of $U_{\text{д.г.}}$ is essentially unchanged at changing molar concentration of MMA units from 100 to 34.2%. The analysis of the data and comparison with COO group motion localized within small volume not interfering the steric regions of the main chain is stronger than the effect of phenyl groups. In vitrous state the motion of the polar group COO is to be accompanied by internal rotations of some carbon atoms of the main chain. Dipole-group polarization in PMMA and its copolymers is connected with COO group motion localized within small volume not interfering the steric regions of CH₃ groups of the main chain.