

УДК 678.01:53

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ РАСТВОРОВ СОПОЛИМЕРОВ*

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

Ранее [1, 2] была изучена диэлектрическая релаксация растворов ряда гомополимеров в толуоле. Показано, что при разбавлении умеренно концентрированных растворов полимеров существенно уменьшается время релаксации (τ) и энергия активации (ΔU) процесса установления дипольной поляризации. Начиная с концентрации 2% и меньше межцепное взаимодействие не влияет на τ и ΔU . Величины τ и ΔU зависят от внутримолекулярного взаимодействия

В силу стерических условий молекулы растворителя не могут ослабить внутримолекулярное диполь-дипольное взаимодействие. В связи с этим значительный интерес представляет исследование растворов сополимеров, состоящих из полярных и неполярных мономеров со случайным расположением их вдоль цепи.

Известно [3, 5], что при увеличении доли неполярного компонента в сополимере параметр корреляции (g) увеличивается и стремится к единице, что свидетельствует об уменьшении корреляции ориентации полярных групп вплоть до их полной независимости ($g = 1$).

В данной работе проведено исследование диэлектрической релаксации полимеров и сополимеров в растворе и предпринята попытка оценки внутримолекулярного (и в частности, диполь-дипольного) взаимодействия.

В качестве объектов исследования были выбраны сополимеры *n*-хлорстирола со стиролом (ХлСт + Ст) и метилметакрилата со стиролом (ММА + Ст). Образцы те же, что и в работах [3—5]. Растворителем служил толуол марки ч.д.а. Методика измерений описана в работах [1—6].

Экспериментальные результаты

Растворы сополимеров *n*-хлорстирола со стиролом в толуоле. Исследованные образцы сополимеров ХлСт + Ст приведены в табл. 1, где x_2 — мольная доля ХлСт в сополимере; X — весовая концентрация звеньев ХлСт в сополимере.

Весовая концентрация поли-*n*-хлорстирола (ПХлСт) и сополимеров ХлСт + Ст в толуоле составляла 2%. Для этих растворов на рис. 1 представлены зависимости ϵ' (кривые 1'—4') и ϵ'' (кривые 1—4) от абсолютной температуры при частоте 2 мгу. Видно, что с уменьшением содержания ХлСт в сополимере ϵ' и ϵ'' в области максимума убывают. Это связано с уменьшением числа полярных групп в единице объема (N_0), поскольку согласно общей теории диэлектрических потерь фактор потерь в области

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

максимума

$$\epsilon''_{\text{макс}} = \text{const} \cdot N_0 \cdot \mu^2 g, \quad (1)$$

где μ — дипольный момент изолированной полярной группы; g — параметр корреляции, а концентрации полимера и сополимера в растворе одинаковы.

Из формулы (1) видно, что фактор потерь в области максимума пропорционален параметру корреляции. Следовательно, изменение g при варьировании состава сополимера должно определять изменение $\epsilon''_{\text{макс}}$, если число полярных групп в единице объема одинаково. Согласно формуле (1) для раствора ПХлСт

$$\epsilon''_{\text{макс}2} = \text{const} \cdot P_2 N_A \mu^2 g / V_{12} M = \\ = \text{const} \cdot P_2 N_A \rho_{12} \mu^2 g / (P_1 + P_2) M,$$

а для раствора сополимера ХлСт + Ст

$$\epsilon''_{\text{макс}3} = \text{const} \cdot P_2' N_A \mu^2 g / V_{13} M = \\ = \text{const} \cdot P_2' N_A \rho_{13} \mu^2 g / (P_1 + P_3) M,$$

где P_1 — вес растворителя; P_2 — вес полимера; P_3 — вес сополимера; P_2' — вес звеньев ХлСт; V_{12} и ρ_{12} — объем и плотность раствора ПХлСт в толуоле; V_{13} и ρ_{13} — объем и плотность раствора сополимера ХлСт + Ст в толуоле; N_A — число Авогадро; M — молекулярный вес звена ХлСт.

Рис. 1. Зависимости ϵ' (кривые 1'—4') и ϵ'' (кривые 1—4) для растворов ПХлСт и сополимеров ХлСт + Ст в толуоле (концентрация 2%) от температуры T при частоте 2 Мгц:

1 и 1' — соответствуют раствору образца I; 2 и 2' — II; 3 и 3' — III; 4 и 4' — IV

растворов равных концентраций (2%) практически не отличаются, а весовая доля ХлСт в сополимере $X = P_2 / P_3$, то для сравнения $\epsilon''_{\text{макс}}$ при равном числе N_0 необходимо $\epsilon''_{\text{макс}3}$ увеличить в $1/X$ раз.

На рис. 2 представлены зависимости от мольной доли ХлСт в сополимере: a — фактора потерь в области максимума ($\epsilon''_{\text{макс}}$) и b — приведенного фактора потерь ($\epsilon''_{\text{макс}} / X$). Зависимость параметра корреляции g от x_2 изображена на рис. 2, e [5]. Видно, что при условии равенства числа полярных групп в единице объема фактор потерь в области максимума изменяется таким же образом, как и параметр корреляции g .

Из рис. 1 видно, что область максимума фактора потерь смещается в сторону более низких температур при уменьшении содержания полярных звеньев в цепи. Для растворов образцов III и IV температурное положение области максимума совпадает, т. е. уменьшение содержания ХлСт в сополимере от 21 до 13% практически не изменяет время релаксации.

На рис. 3 представлены зависимости времени релаксации для растворов ПХлСт (кривая 1) и сополимеров ХлСт + Ст (кривые 2 и 3) от обратной температуры, причем кривая 3 является общей для растворов образцов III и IV. Видно, что зависимость $\lg \tau$ от $1/T$ криволинейна и может

Таблица 1
Мольные и весовые доли *n*-хлорстирола в сополимере ХлСт + Ст

Образец	I	II	III	IV
x_2	1,0	0,6	0,17	0,1
X	1,0	0,66	0,21	0,13

быть изображена двумя прямыми линиями с изломом вблизи температуры 230° К ($1/T = 0,00435$). В связи с этим имеет смысл говорить о двух различных углах наклона кривой к оси абсцисс. При $T > 230^\circ$ К угол наклона характеризует энергию активации процесса установления дипольной ориентации — ΔU . При более низких температурах $\partial \ln \tau / \partial (1/RT) =$

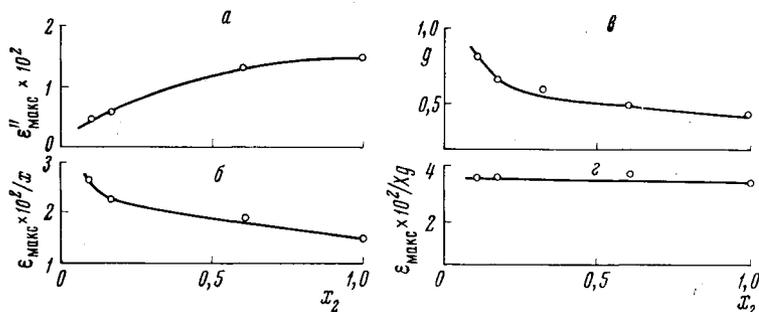


Рис. 2. Зависимости от мольной доли x_2 ХлСт в сополимере ХлСт + Ст: а — фактора потерь в области максимума ($\epsilon''_{\text{макс}}$); б — $\epsilon''_{\text{макс}}$, отнесенного к весовой доле ХлСт в сополимере; в — g [5]; г — $\epsilon''_{\text{макс}}/xg$ от x_2

$= \Delta U^*$ характеризует, по-видимому, температурный коэффициент времени релаксации — «кажущуюся» энергию активации. В табл. 2 представлены значения ΔU и ΔU^* , а также значения τ_0 , соответствующие τ при $1/T \rightarrow 0$.

Растворы сополимеров метилметакрилата со стиролом. Проведены две серии измерений диэлектрической проницаемости ϵ' и фактора потерь ϵ'' растворов полиметилметакрилата (ПММА) и сополимеров ММА + Ст. В отличие от опытов с растворами сополимеров ХлСт + Ст, концентрации сополимера ММА + Ст были выбраны такими, чтобы в каждой из двух серий опытов число полярных групп в единице объема оставалось постоянным. Расчет концентрации сополимера в толуоле (по скольку плотности растворов малых концентраций отличаются не больше, чем на 0,5%) проводили по формуле: $w_3 = w_2/X$, где $w_2 = P_2 / (P_1 + P_2)$ — весовая доля ПММА в толуоле; $X = P_2' / P_3$ — весовая доля звеньев ММА в сополимере. Весовые концентрации исследованных веществ в растворе представлены в табл. 3.

На рис. 4 и 5 представлены зависимости ϵ' и ϵ'' растворов сополимеров от абсолютной температуры для 1 и 2 серий измерений, соответственно. Частота электрического поля 2 Мгц. Видно, что факторы потерь в области максимума $\epsilon''_{\text{макс}}$ и ϵ' увеличиваются при уменьшении числа полярных звеньев в сополимере.

На рис. 6 представлена зависимость параметра корреляции от мольной доли ММА — x_2 , построенная на основании результатов работы [4], и зависимость $\epsilon''_{\text{макс}}$ от x_2 для 1 и 2 серий измерений: а, б и в, соответственно. Видно, что фактор потерь в области максимума для исследованных растворов увеличивается таким же образом, как параметр корреляции при уменьшении мольной доли ММА в сополимере.

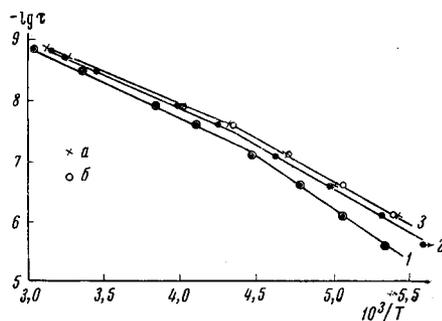


Рис. 3. Зависимости $\lg \tau = \varphi(1/T)$ для растворов в толуоле сополимеров ХлСт + Ст:

1 — I; 2 — II; 3 — III и IV, соответственно,

Положение области максимума фактора потерь смещается в сторону более низких температур (рис. 4 и 5) Для растворов сополимеров, содержащих 55 и 24% MMA (рис. 4 и 5, кривые 3 и 4), максимум фактора потерь наблюдается практически при одной температуре.

Зависимость времени релаксации от температуры в координатах $\lg \tau - 1/T$ изображена на рис. 7. Видно, что точки хорошо ложатся на прямые линии, т. е. зависимость времени релаксации от температуры подчиняется соотношению $\tau = \tau_0 \exp(\Delta U/RT)$. Кривая 1 соответствует раствору

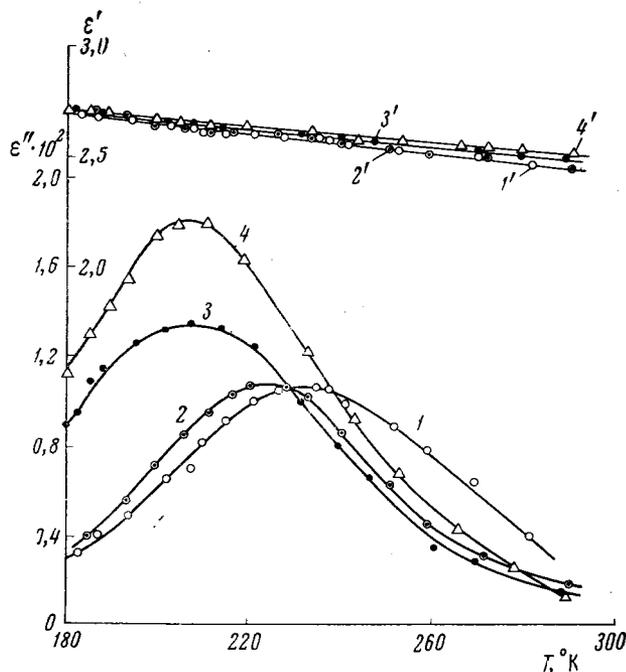


Рис. 4. Зависимости ϵ' (кривые 1'—4') и ϵ'' (кривые 1—4) от абсолютной температуры при частоте 2 Мгц для растворов сополимеров MMA + Ст в толуоле:

1 и 1' — 1% ПММА (100% MMA); 2 и 2' — 1,25% сополимера (80% MMA); 3 и 3' — 1,8% сополимера (55% MMA), 4 и 4' — 4,1% сополимера (24% MMA)

ПММА, 2 — раствору сополимера, содержащего 80% MMA, 3 — общая для растворов сополимеров MMA + Ст, содержащих 55 и 24% MMA. Для растворов сополимеров с концентрациями 4,1 и 8,2% наблюдается небольшое

Таблица 2

Значения ΔU , ΔU^* и τ_0 для растворов ПХлСт и сополимеров ХлСт + Ст

Образец	ΔU , ккал/моль	ΔU^* , ккал/моль	τ_0 , сек
I	$5,6 \pm 0,2$	$7,8 \pm 0,3$	$2,5 \cdot 10^{-13}$
II	$5,4 \pm 0,2$	$7,1 \pm 0,3$	$3,0 \cdot 10^{-13}$
III	$5,2 \pm 0,2$	$6,8 \pm 0,3$	$4,0 \cdot 10^{-13}$
IV	$5,2 \pm 0,2$	$6,8 \pm 0,3$	$4,0 \cdot 10^{-13}$

Таблица 3

Весовые концентрации метилметакрилата в сополимере — (X) и сополимера в растворе (w_3)

X	1,0	0,8	0,55	0,24
1 серия w_3 , %	1	1,25	1,8	4,1
2 серия w_3 , %	2	2,5	3,6	8,2

отклонение от прямой (кривая 4) в области низких температур, что обус-

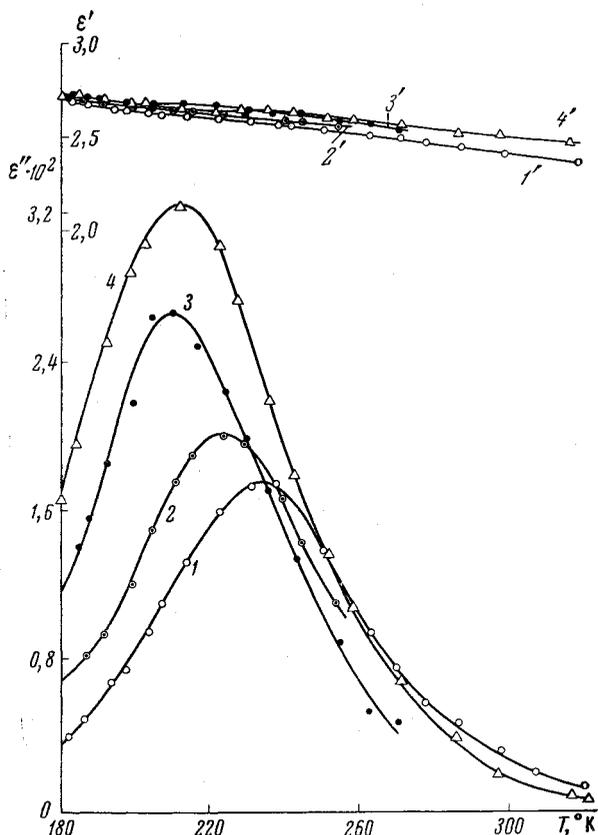


Рис. 5. Зависимости ϵ' (кривые 1'—4') и ϵ'' (кривые 1—4) от температуры при частоте 2 Мгц для растворов сополимеров ММА + Ст в толуоле:

1 и 1' — 2% ПММА (100% ММА); 2 и 2' — 2,5% сополимера (80% ММА); 3 и 3' — 3,6% сополимера (55% ММА), 4 и 4' — 8,2% сополимера (24% ММА)

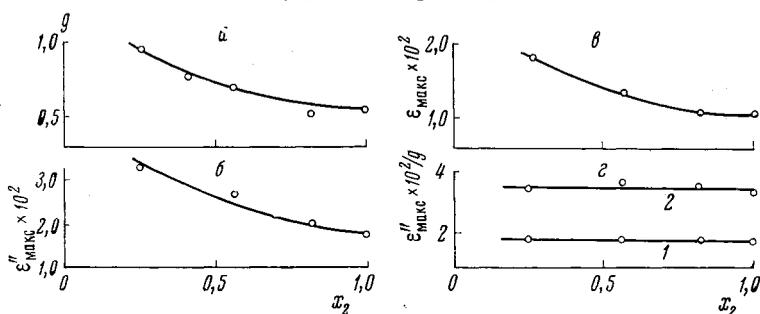


Рис. 6. Зависимости x_2 от (мольной доли ММА в сополимере ММА + Ст [4]:

а — g ; б и в — фактора потерь в области максимума для растворов сополимеров второй и первой серий измерений, соответственно; г — отношения ϵ''_{\max} / g

ловлено увеличением межцепного взаимодействия при увеличении концентрации полимера в растворе [1]. Значения τ_0 и ΔU приведены в табл. 4.

Обсуждение результатов

Из сопоставления зависимостей параметра корреляции g и фактора потерь в области максимума ϵ''_{\max} от мольной доли полярных звеньев в цепи сополимера x_2 (рис. 2 и 6) следует, что как для сополимеров ХлСт + Ст, так и для сополимеров ММА + Ст изменение g соответствует изменению

$\epsilon''_{\text{макс}}$, если число полярных групп в единице объема N_0 постоянно. Поскольку величина μ полярного звена также постоянна, то согласно выражению (1) можно оценить величину $\text{const} \cdot N_0 \mu^2$, поделив ($\epsilon''_{\text{макс}} / X$) на g

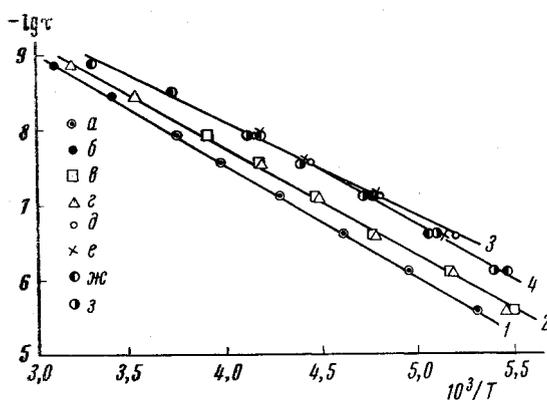


Рис. 7. Зависимости $\lg \tau$ от $1/T$ для растворов в толуоле ПММА и сополимеров ММА + Ст:

1 — растворы ПММА (концентрация 1% (а) и 2% (б)); 2 — растворы сополимеров ММА + Ст (80% ММА) (концентрация 1,25% (е) и 2,5% (з)); 3 — растворы сополимеров ММА + Ст (55 и 24% ММА) (концентрация 1,8% (д) и 4,1% (е)); 4 — растворы сополимеров ММА + Ст (55 и 24% ММА) (концентрация 3,6% (ж) и 8,2% (з))

нием мольной доли полярного компонента в сополимере обусловлен возрастанием параметра корреляции g .

Из табл. 2 и 4 видно, что уменьшение энергии активации, вызываемое заменой полярной группы на неполярную, указывает на большую свободу вращения кинетической группы. Это может быть обусловлено как уменьшением торможения за счет диполь-дипольного взаимодействия соседних по цепи полярных групп, так и увеличением подвижности, вследствие уменьшения внутримолекулярного не дипольного взаимодействия.

Например, для сополимеров ММА + Ст «замена» в цепи звеньев ММА звеньями Ст не эквивалентна только увеличению расстояния между полярными группами в силу того, что в звене стирола в α -положении расположен атом водорода, в то время как в звене ММА — группа CH_3 . Известно [7, 8], что группа CH_3 в α -положении оказывает торможение движению полярной группы большее, чем H. Следовательно, замена звеньев ММА на звенья Ст приводит к увеличению подвижности полярной группы вследствие замены группы CH_3 на атом водорода и уменьшения внутримолекулярного диполь-дипольного взаимодействия.

Для растворов сополимеров ХлСт + Ст уменьшение энергии активации от 5,6 до 5,2 ккал/моль, вызываемое заменой полярной группы на неполярную может быть обусловлено как уменьшением диполь-дипольного взаимодействия, так и увеличением подвижности вследствие уменьшения объема соседних привесков.

Поэтому можно утверждать, что разница между энергиями активации релаксационного процесса в растворах гомополимеров (ПММА или ПХлСт) и сополимеров со стиролом (с малым содержанием полярных звеньев в цепи) является верхней границей величины доли энергии активации, не-

в случае растворов сополимеров ХлСт + Ст (рис. 2, з) и $\epsilon''_{\text{макс}}$ на g для 1 и 2 серий измерений растворов сополимеров ММА + Ст (рис. 6, з, кривые 1 и 2 соответственно). Видно, что частное от деления этих величин не зависит от x_2 , что свидетельствует о справедливости связи $\epsilon''_{\text{макс}}$ и g (формула (1)) при постоянном значении параметра распределения времен релаксации. Поскольку для раствора ПММА в толуоле спектр времен релаксации узкий [1], он остается узким и для растворов сополимеров ММА + Ст в толуоле.

Таким образом, рост $\epsilon''_{\text{макс}}$ (N_0 — постоянно) с уменьше-

Таблица 4

Молекулярные параметры диэлектрической релаксации сополимеров ММА + Ст в растворе

Концентрация ММА в сополимере, %	τ_0 , сек	ΔU , ккал/моль
100	$0,4 \cdot 10^{-13}$	$6,7 \pm 0,2$
80	$0,5 \cdot 10^{-13}$	$6,2 \pm 0,2$
55	$0,8 \cdot 10^{-13}$	$5,6 \pm 0,2$
24	$0,8 \cdot 10^{-13}$	$5,6 \pm 0,2$

обходимой для преодоления диполь-дипольного взаимодействия при ориентации полярной группы, и составляет 1,1 ккал/моль для ПММА и 0,4 ккал/моль для ПХлСт.

Из сопоставления рис. 2, б и в, 6, а, б и в и табл. 2 и 4 следует, что закономерности изменения ΔU и g (или $\epsilon''_{\text{макс}}$) совершенно различны. Если параметр корреляции или фактор потерь в области максимума наиболее сильно меняется в области малого содержания полярных звеньев в сополимере (рис. 2 и 6), то энергия активации в этой области не изменяется, а ее резкое уменьшение начинается уже после замены небольшого числа полярных звеньев — неполярными. Таким образом, соответствие между энергией активации и параметром корреляции отсутствует. Следовательно, увеличение подвижности полярной группы при сополимеризации полярных компонентов с неполярными не является основной причиной, уменьшающей корреляцию в ориентации диполей.

Из табл. 2 и 4 видно, что энергия активации ΔU для релаксационного процесса в растворах сополимеров ХлСт + Ст и ММА + Ст с небольшим содержанием полярных групп в цепи остается достаточно высокой, равной 5,2 и 5,6 ккал/моль, соответственно, и движение кинетической группы нельзя считать свободным, т. е. обусловленным только торможением со стороны молекул растворителя. Из табл. 2 следует, что величина ΔU^* больше энергии активации ΔU . Возможно, что при понижении температуры ниже 230° К происходит частичная упорядоченность фенильных колец вследствие спирализации цепи, исчезающей при более высокой температуре. Предположение подобного рода сделано в работе [9] при исследовании размеров клубков полистирола в растворе.

Для растворов хлорбензола в бензоле, молекула которого подобна строению бокового привеска ХлСт, энергия активации ΔU_1 составляет 1,6 ккал/моль [10]. Полагая, что кинетическая единица рассматриваемого нами процесса близка к размерам монозвена, можно предположить, что большее значение энергии активации для раствора ПХлСт на 4 ккал/моль обусловлено внутримолекулярным взаимодействием ΔU_2 , т. е.

$$\Delta U_2 = \Delta U - \Delta U_1.$$

Энергия активации диэлектрической релаксации низкомолекулярных веществ в растворе ΔU_1 близка к энергии активации вязкого течения растворителя ΔU_η [11]. Это обстоятельство позволяет предположить, что экспериментально наблюдаемая энергия активации процесса установления дипольной поляризации полимеров в растворе может быть представлена как сумма энергий активации вязкого течения растворителя и внутримолекулярного взаимодействия. Поскольку энергия активации вязкого течения растворителя (толуола) составляет 2,06 ккал/моль [12], можно считать, что потенциал торможения полярных групп макромолекул ПММА и ПХлСт в растворе, обусловленный внутримолекулярным взаимодействием, составляет 4,5 и 3,6 ккал/моль, соответственно. Внутримолекулярное диполь-дипольное взаимодействие играет второстепенную роль.

Выводы

1. Проведено исследование диэлектрической релаксации растворов сополимеров метилметакрилата со стиролом и *n*-хлорстирола со стиролом в толуоле.

2. Показано, что увеличение фактора потерь в области максимума при уменьшении полярных компонентов в цепи при равном числе полярных групп в единице объема раствора соответствует увеличению параметра корреляции.

3. Рассчитаны значения энергии активации процесса установления дипольной ориентации сополимеров в растворе. Показано, что при уменьшении доли метилметакрилата в сополимере метилметакрилат + стирол или

доли *n*-хлорстирола в сополимере *n*-хлорстирол + стирол энергия активации уменьшается. Установлено, что доля энергии активации, необходимая для преодоления внутримолекулярного диполь-дипольного взаимодействия, не превышает 1,1 ккал/моль для полиметилметакрилата и 0,4 ккал/моль для *n*-хлорстирола.

4. Установлено отсутствие корреляции между фактором потерь в области максимума и величиной энергии активации процесса установления дипольной поляризации полимеров в растворе.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
3 XII 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. Михайлов, А. М. Лобанов, М. П. Платонов, Высокомолек. соед., 8, 692, 1966.
2. Г. П. Михайлов, А. М. Лобанов, М. П. Платонов, Высокомолек. соед., 8, 1377, 1966.
3. Г. П. Михайлов, Л. Л. Бурштейн, Успехи физ. наук, 74, 3, 1961.
4. Л. Л. Бурштейн, Г. П. Михайлов, Ж. техн. физ., 27, 694, 1957.
5. Г. П. Михайлов, Л. Л. Бурштейн, Высокомолек. соед., 1, 1824, 1959.
6. А. М. Лобанов, М. П. Платонов, Заводск. лаб., 32, 488, 1966.
7. Т. И. Борисова, Г. П. Михайлов, Высокомолек. соед., 1, 563, 1959.
8. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Успехи химии, 30, 895, 1961.
9. C. Reiss, H. Venoit, Compt. rend. Acad. sci., 253, 268, 1961.
10. Л. М. Иманов, К. Э. Зульфургарзаде, Ж. физ. химии, 38, 2437, 1964.
11. C. P. Smyth, Dielectric Behavior and Structure, N. Y., 1955.
12. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс, Органические растворители, Изд. иностр. лит., 1958, стр. 239.

DIELECTRIC RELAXATION OF COPOLYMERS SOLUTION

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

Summary

Dielectric relaxation of copolymers of methylmethacrylate with styrene and *p*-chlorostyrene in toluene solution has been studied in wide range of temperatures and frequencies. When decreasing the number of polar groups in chain keeping constant amount of polar groups in unit of volume the factor of losses at maximum is increased, that correspond to the change of correlation parameter as found by effective dipole moments method. Activation energy of dipoles orientation due to intramolecular dipole-dipole interaction does not exceed 1,1 kcal/mol for PMMA and 0,4 kcal/mol for poly *p*-chlorostyrene. Activation energy for the copolymers solutions with low amount of polar groups in chain is high enough (5,6 kcal/mol for copolymers of methylmethacrylate with styrene and 5,2 kcal/mol for ones of *p*-chlorostyrene with viscous flow activation energy and intramolecular interaction. Dipole-dipole interaction of polar groups along the chain plays accessory role.