

УДК 678-13:678.744:678.01:53

**ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ  
В СОПОЛИМЕРАХ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С МЕТИЛАКРИЛАТОМ**

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

Исследование молекулярной релаксации полиметилметакрилата [1] (ПММА) и полиметилакрилата [2] (ПМА) и их сополимеров со стиролом (С) и  $\alpha$ -метилстиролом ( $\alpha$ МС) [3–6] обнаружило важную роль стericеского торможения со стороны группы  $\text{CH}_3$ , присоединенной непосредственно к главной цепи (в  $\alpha$ -положении). Было показано, что доминирующее влияние групп  $\alpha - \text{CH}_3$  наблюдается в случае сополимеров ММА, тогда как в системе МА —  $\alpha$ -метилстирол, где группа  $\alpha - \text{CH}_3$  вносится неполярной компонентой, характер изменения закономерностей областей дипольно-сегментальных и дипольно-групповых потерь качественно отличен.

Идя дальше по пути последовательного моделирования строения макромолекулы, мы исследовали диэлектрические потери в поляризацию сополимеров метилметакрилата (ММА) с метилакрилатом (МА). Обе компоненты данной системы полярны, имеют тождественные по химической структуре боковые цепи, и изменение их соотношения сводится лишь к изменению числа групп  $\text{CH}_3$ , присоединенных непосредственно к главной цепи (в  $\alpha$ -положении).

Образцы сополимеров MMA с MA были приготовлены полимеризацией в присутствии 0,1% перекиси бензоила в атмосфере азота при 80°. Реакцию прерывали при конверсии не более 8–15%. Полимер подвергали трехкратному переосаждению метанолом из раствора в бензоле, после чего высушивали до постоянного веса при 20–60° и давлении  $10^{-1}$  мм.

Молекулярные веса полученных сополимеров, определенные по вязкости в бензоле, составляют более 500 тыс.

Таблица 1

**Состав и некоторые свойства образцов сополимеров  
MMA — MA**

Содержание MMA, мол. %	Обозначения образцов со- полимеров	Плотность при 20° C	$n_D^{20}$	$T_c$ , °C
14,7	I	1,213	1,482	33
37,7	II	1,209	1,486	43
65,0	III	1,202	1,489	67
83,7	IV	1,195	1,490	97

Электрические свойства были определены на дисках толщиной 100–200  $\mu$ , полученных прессованием при температуре на 30–40° выше  $T_c$ . Электроды наносили на поверхность образцов при термопарспылении серебра в вакууме.

## Результаты эксперимента и их обсуждение

Измерения температурных и частотных зависимостей тангенса угла диэлектрических потерь ( $\tan \delta$ ) и диэлектрической проницаемости ( $\epsilon'$ ) сополимеров MMA — MA были проведены при частотах от 1 до  $5 \cdot 10^8$  Гц и  $-140-200^\circ$ .

Температурные зависимости  $\tan \delta$  исследованных сополимеров, полученные при 1 Гц (рис. 1, кривые 2, 3), обнаруживают три области дипольных

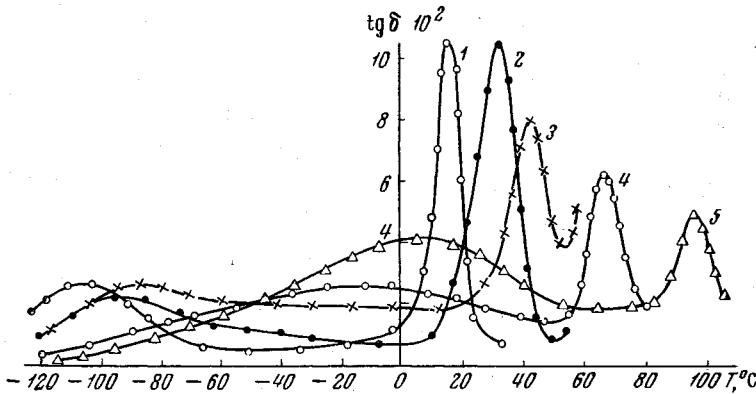


Рис. 1. Температурная зависимость  $\tan \delta$  ПМА и его сополимеров с MMA при 1 Гц:

1 — ПМА; 2 — 14,7; 3 — 37,7; 4 — 65,0; 5 — 83,7 мол.%

потерь. Одна из них со стороны высоких температур связана с сегментальным движением макромолекулы, а две другие — могут быть отнесены к типу дипольно-групповых потерь, обусловленных локальным движением полярных групп в звеньях MA и MMA. В сополимерах с преобладающим содержанием одной компоненты обе области групповых потерь сближены по температуре, в то время как их значения  $\tan \delta_{\max}$  могут различаться почти на порядок. Поэтому анализ возможен только при помощи круговых диаграмм, которые в ряде случаев позволяют выделить каждый из релаксационных процессов и определить его параметры.

Для построения круговых диаграмм были изучены частотные зависимости реальной и мнимой частей обобщенной диэлектрической проницаемости ( $\epsilon'$  и  $\epsilon''$ , соответственно). На рис. 2 в качестве примера такие зависимости приведены для сополимера III.

При  $65-75^\circ$  фактор потерь  $\epsilon''$  дважды проходит через области максимума, одна из которых (со стороны низких частот) связана с сегментальной релаксацией поляризации. При более низких температурах наблюдаемая в данном диапазоне частот область  $\epsilon'_{\max}$  соответствует дипольно-групповым потерям сополимера, а при  $T > 80^\circ$  обе области  $\epsilon'_{\max}$  сливаются в одном вследствие сближения значений времен релаксации.

На рис. 3 представлены круговые диаграммы сополимера IV при температурах от 40 до  $145^\circ$ . Графическая обработка данных привела к разделению двух областей дипольно-групповых потерь ( $40-80^\circ$ ) и выделению дипольно-сегментального процесса релаксации ( $105-110^\circ$ ). (Вне указанных температурных интервалов значительное перекрытие областей делает такое разделение невозможным.)

На рис. 4 нанесены значения логарифма частоты максимума фактора потерь ( $\lg f_{\max}$ ) в зависимости от обратной температуры, заимствованные из данных для  $\epsilon'' = \varphi(\lg f)$  и  $\epsilon'' = \varphi(\epsilon')$  при  $T = \text{const}$  для образца IV. Для каждого из трех процессов релаксации дипольной поляризации получен прямолинейный участок, наклон которого отражает кажущуюся энергию активации. (Для дипольно-групповых потерь — 17 и 21 ккал/моль, для

дипольно-сегментальных — 102 ккал/моль.) Сближение величин  $f_{\max}$  и совмещение областей  $\epsilon_{\text{акс}}$  исключает возможность проследить изменение наклонов в области высоких температур. Однако линейная экстраполяция функции  $\lg f_{\max} = \phi(1/T)$  дипольно-сегментальных потерь показывает, что при температурах выше точки пересечения линий 1 и 2 (рис. 4) релаксационный процесс описывается большей энергией активации, чем дипольно-групповые потери, которым соответствует зависимость 2.

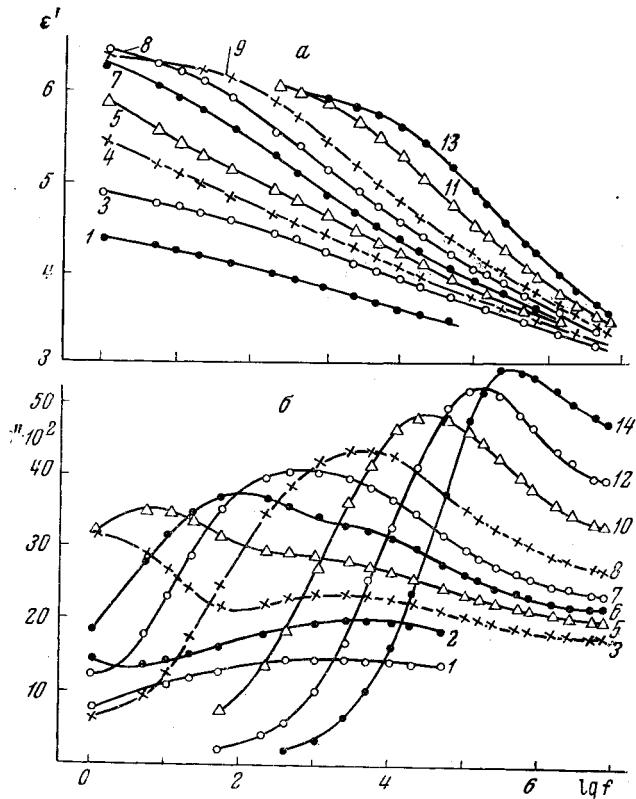


Рис. 2. Частотные зависимости  $\epsilon'$  (а) и  $\epsilon''$  (б) сополимера III (65,0% MMA) при различных температурах:  
1 — 30; 2 — 50; 3 — 60; 4 — 65; 5 — 70; 6 — 75; 7 — 80; 8 — 85;  
9 — 90; 10 — 95; 11 — 100; 12 — 105; 13 — 110; 14 — 115°

Для сополимеров I, II, III наблюдаются аналогичные закономерности изменения  $f_{\max}$  с температурой, но кажущаяся энергия активации всех трех областей потерь уменьшается с увеличением в сополимере доли МА. Величины  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  и температурные координаты всех областей дипольных потерь данных сополимеров зависят от соотношения компонент в макропропиц.  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  и  $T_{\max}$  дипольно-сегментальных потерь претерпевают монотонные изменения в пределах соответствующих величин ПММА и ПМА. Эти свойства меняются более резко в области содержания MMA от 100 до 50%, что, вероятно, связано, как и в системе MMA — стирол, с уменьшением тормозящего влияния  $\alpha$ -метильных групп.

На рис. 5 представлены значения  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  и его температуры ( $T_{\max}$ ) для дипольно-групповых потерь рассматриваемой системы в зависимости от состава. Переход от ПММА к сополимерам с растущей долей МА сопровождается уменьшением величины  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  дипольно-групповых потерь и одновременным сдвигом его положения к низким температурам. В сополимерах с содержанием 40—60% МА методом круговых диаграмм удается выделить вторую область дипольно-групповых потерь,  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  которой

растет, а температура  $T'_{\max}$  падает; при дальнейшем увеличении концентрации МА эта область дипольных потерь становится преобладающей, и ее параметры стремятся к величинам, соответствующим ПМА.

Зависимости  $T'_{\max}$  обеих областей дипольно-групповых потерь от состава не пересекаются, хотя при помощи круговых диаграмм и экстраполяций

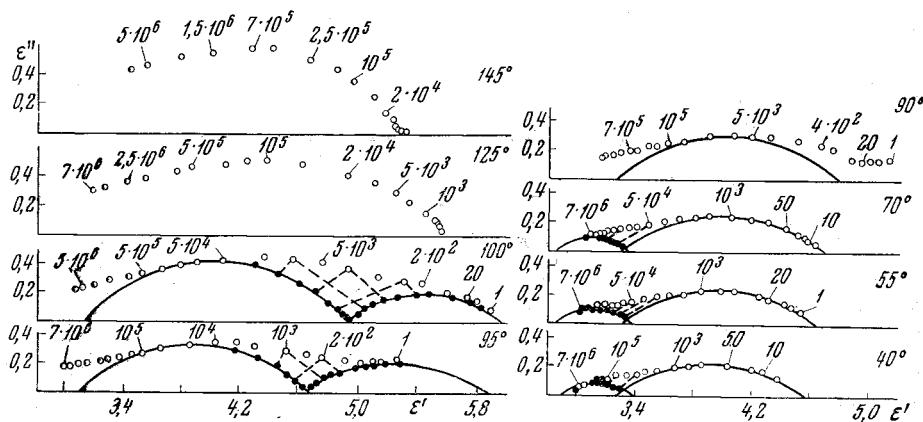


Рис. 3. Круговые диаграммы  $\epsilon'' = \phi(\epsilon')$  сополимера IV (83,7% MMA). Цифры соответствуют частоте измерений в  $\text{гц}$

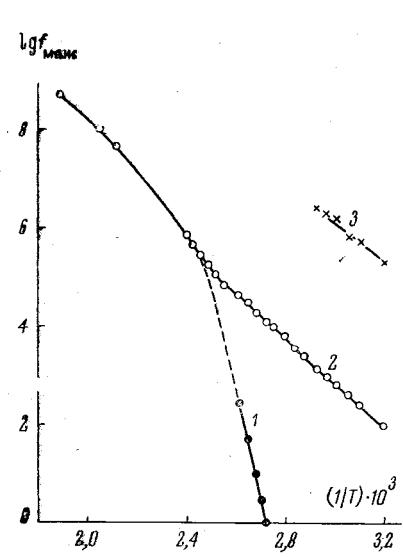


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость  $\lg f_{\max} = \phi(1/T)$  сополимера IV:

1 — дипольно-сегментальные потери; 2 и 3 — дипольно-групповые потери, связанные соответственно со звеньями MMA и МА

Рис. 5. Зависимости  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  (а, 50 гц) и  $T'_{\max}$  (б, 400 гц) дипольно-групповых потерь сополимеров MMA — МА (1), MMA — стирол (2) [3] и МА —  $\alpha$ -метилстирол (3) [6]

I и II — области потерь, связанные соответственно со звеньями MMA и МА

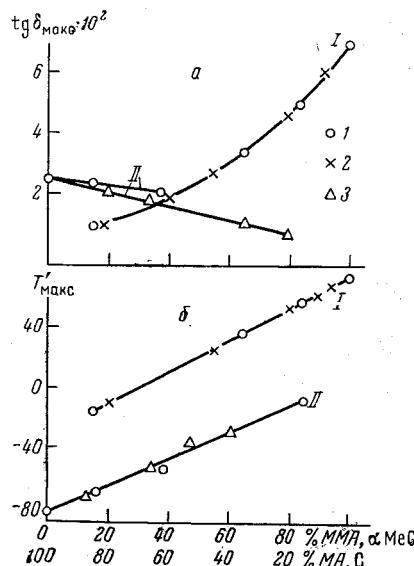


Рис. 5

функций  $\lg f_{\max} = \phi(1/T)$  (рис. 4) нам удалось проследить их в интервале концентрации каждой компоненты от 15 до 100 мол. %. Характер изменения величин  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  (более широко и надежно он изучен для процесса, родственного ПММА, так как для дипольно-групповых потерь  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  ПММА  $>$   $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  ПМА) также дает право предположить независимое

существование обоих дипольно-групповых процессов релаксации поляризации в сополимерах при любом соотношении МА и ММА в цепи. Следовательно, можно считать, что каждая из областей дипольно-групповых потерь в данных сополимерах связана с движением группы COO в звеньях одного сорта — МА или ММА. Сходные заключения были сделаны в работах Иллерса и Хейбоера [7, 8].

Сравнение концентрационных зависимостей  $T'_{\max}$  и  $\tan \delta_{\max}$  с аналогичными данными для сополимеров ММА — стирол и МА  $\alpha$ -метилстирол показывает (рис. 5), что изменение величины  $\tan \delta_{\max}$  и ее смещение по температуре тождественно для дипольно-групповых потерь ММА в сополимерах с МА и стиролом. Аналогичная тождественность наблюдается и в случае дипольно-групповых потерь МА в сополимерах с ММА и  $\alpha$ -метилстиролом. Иными словами, влияние второй компоненты на  $\tan \delta_{\max}$  и времена релаксации дипольно-группового процесса ММА (или МА) в сополимерах не зависит от полярности и строения боковой цепи второй компоненты. В то же время нами было показано, что действие  $\alpha$ -метилстирола и стирола в их сополимерах с МА и ММА различно, вследствие тормозящего влияния  $\alpha$ -метильной группы на времена релаксации и энергии активации дипольно-групповых потерь. Следовательно, дипольные взаимодействия между боковыми цепями и его ослабление при сополимеризации со стиролом или  $\alpha$ -метилстиролом не являются решающим фактором, который управляет кинетическими свойствами боковой полярной группы в процессе локального движения. Сходство действия ММА и  $\alpha$ -метилстирола, с одной стороны, и МА и стиролом, с другой, говорит о том, что влияние второй компоненты в подавляющей степени определяется условиями стericеского торможения главной цепи, вносимого  $\alpha$ -метильными группами.

## Выводы

1. На примере системы метилметакрилат (ММА) — метилакрилат (МА) показано, что в сополимерах двух полярных компонент со статистическим распределением звеньев по цепи наблюдаются две области дипольно-групповой и одна область дипольно-сегментальной поляризации. Наличие одного процесса релаксации дипольно-сегментальной поляризации указывает, во-первых, на статистическое распределение компонент в сополимере, а, во-вторых, на то, что величина кинетического сегмента макромолекулы включает большое количество монозвеньев цепи.

2. Независимость обоих процессов релаксации дипольно-групповой поляризации от полярности и строения боковой цепи второй компоненты говорит о большой локализованности соответствующей формы молекулярного движения в полимерах.

3. Тождественность действия стирола в МА (или  $\alpha$ -метилстирола и ММА) в качестве второй компоненты на свойства дипольно-групповой поляризации свидетельствует о превалирующем влиянии стерической заторможенности главной цепи, значительно превышающем изменения дипольных и прочих взаимодействий между боковыми цепями соседних монозвеньев.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
17 I 1966

## ЛИТЕРАТУРА

- Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Ж. техн. физ., 28, 137, 1958.
- Л. В. Краснер, Г. П. Михайлов, Высокомолек. соед., 1, 542, 1959.
- Т. И. Борисова, Г. П. Михайлов, Высокомолек. соед., 1, 563, 1959.
- Г. П. Михайлов, Л. В. Краснер, Высокомолек. соед., 5, 1091, 1963.
- Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Н. Н. Иванов, А. С. Нигманходжаев, Высокомолекул. соед., 8, 2181, 1966.

6. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Н. Н. Иванов, А. С. Нигманходжаев, Высокомолек. соед., 8, 20, 1966.
7. К. Н. Tiller, Bunsen — Diskussionstagung, Ludwigshafen, 1965.
8. J. Heijboer, Mechanical properties and molecular structure of organic polymers, в книге «Physics of Non-crystalline Solids», ed. J. A. Prins, Amsterdam, 1965.

---

## DIELECTRIC RELAXATION IN COPOLYMERS OF METHYLMETHACRYLATE WITH METHYLACRYLATE

**[G. P. Mikhailov, T. I. Borisova, N. N. Ivanov, A. S. Nigmanhodzaev]**

### S u m m a r y

Dielectric relaxation of methylmethacrylate — methylacrylate copolymers has been studied at frequencies  $1-10^8$  cycle per sec at temperatures from  $-140^\circ$  to  $200^\circ$  C. One region of dipole segmental and two regions of dipole-group polarization have been discovered. The latter corresponds to motion of polar groups in MMA and MA units in vitreous state. The relaxation times of the processes grow with MMA content in the copolymers, rene and styrene and MA with styrene and  $\alpha$ -methylstyrene.

The data have been compared with ones for the copolymers of MMA with  $\alpha$ -methylstyrene and styrene and MA with styrene and  $\alpha$ -methylstyrene.