

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том(A) IX

1967

№ 6

УДК 678.744:678.01:53

## РЕЛАКСАЦИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ В ПОЛИ- $\beta$ -ХЛОРЕТИЛ- $\alpha$ -ХЛОРАКРИЛАТЕ

[Г. Н. Михайлов, Т. И. Борисова]

Изменение химического строения в цепи полимера при замещении одних атомных групп другими меняет условия вращения вокруг валентных связей и молекулярные взаимодействия. Следствием этого является изменение свойств кинетических элементов теплового движения макромолекулы — сегментов цепи и независимых кинетических группировок меньшего размера, что оказывает влияние на соответствующие значения времен релаксации дипольной поляризации, эффективные дипольные моменты и угол диэлектрических потерь.

В предлагаемой работе на примере поли- $\beta$ -хлорэтил- $\alpha$ -хлоракрилата (П $\beta$ ХЭ $\alpha$ ХА) рассмотрено влияние введения полярных групп на внутримолекулярную корреляцию и молекулярную релаксацию в полимерных цепях при неизменных стерических условиях.

### Методика эксперимента и образцы

Исследованы температурно-частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь ( $\operatorname{tg} \delta$ ) и диэлектрической проницаемости ( $\epsilon'$ ) образцов П $\beta$ ХЭ $\alpha$ ХА [1]. Полимер был освобожден от низкомолекулярных примесей переосаждением из раствора в хлороформе метанолом, затем высущен до постоянного веса при 70° и давлении  $10^{-2}$  мм. При 20° плотность полимера составляла 1,54 г/см<sup>3</sup>,  $n_D$  1,536.

Диэлектрические измерения проведены в атмосфере азота при —160÷180° в диапазоне частот от 0,4 до 150 кгц.

### Результаты измерений и их обсуждение

На рис. 1 и 2 представлены зависимости  $\operatorname{tg} \delta$  и  $\epsilon'$  П $\beta$ ХЭ $\alpha$ ХА в области температур, где в данном диапазоне частот значение  $\operatorname{tg} \delta$  проходит через максимум, а  $\epsilon'$  падает с частотой.

При 142÷173° область релаксации поляризации следует отнести к дипольно-сегментальному типу, связанному с началом движения сегментов макроцепи при переходе полимера в высокоэластическое состояние. Вторая область поляризации, наблюдаемая при —54÷—112°, по аналогии с результатами исследования диэлектрических свойств нормальных полихлоралкилметакрилатов [2, 3], должна быть приписана движению полярной группы ССІ на конце бокового привеска. Основанием для этого служит полное совпадение температурно-частотных координат величин  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ , а, следовательно, и времен релаксации  $\tau$  и энергии активации дипольно-групповых потерь П $\beta$ ХЭ $\alpha$ ХА и поли- $\beta$ -хлорэтилметакрилата (П $\beta$ ХЭМА) (рис. 3, кривая 3). На рис. 3 даны функции  $\lg f_{\max} = \phi(1/T)$ , построенные по частотным зависимостям  $\operatorname{tg} \delta$  дипольно-группового процесса релаксации обоих полимеров и дипольно-сегментальных потерь П $\beta$ ХЭ $\alpha$ ХА ( $f_{\max}$  — частота максимума  $\operatorname{tg} \delta$  при температуре  $T$ ). В исследованном

диапазоне температур эти функции прямолинейны, а их наклоны соответствуют энергиям активации 9 ккал/моль — для дипольно-группового и 42 ккал/моль — для дипольно-сегментального процессов.

Влияние полярности монозвена и способа присоединения к нему полярной группы на диэлект-

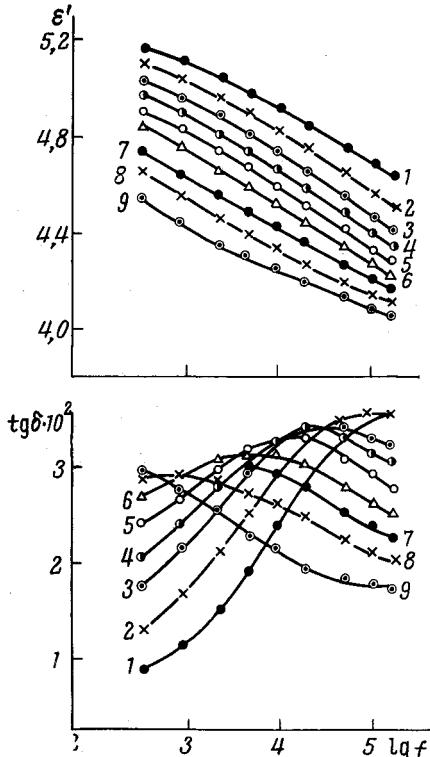


Рис. 1. Частотные зависимости  $\epsilon'$  и  $\operatorname{tg} \delta$  ПБХЭАХА в области дипольно-сегментальных потерь

Температура образца ( $^{\circ}\text{C}$ ): 1 — 54; 2 — 64; 3 — 73; 4 — 78; 5 — 83; 6 — 88; 7 — 94; 8 — 105; 9 — 112

рическую релаксацию нагляднее проявляется в сравнении температурных зависимостей  $\operatorname{tg} \delta$  и  $\epsilon'$  и полимеров, структура которых отвечает постоянству стерических условий.

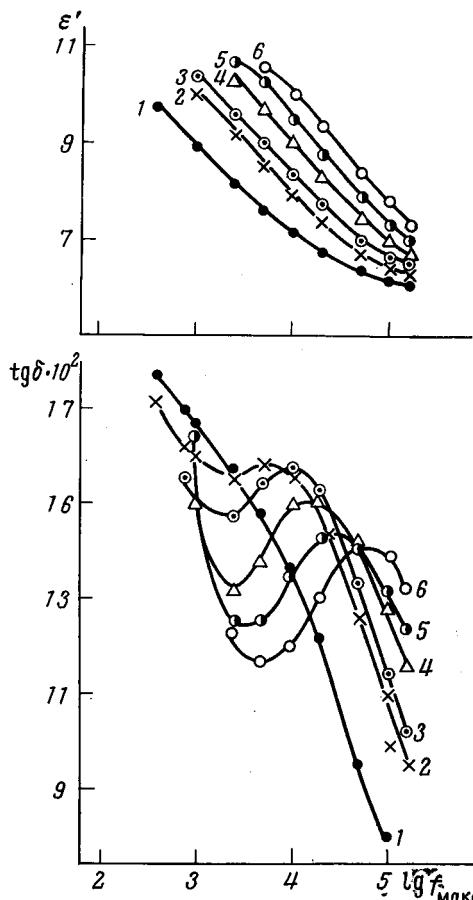


Рис. 2. Частотные зависимости  $\epsilon'$  и  $\operatorname{tg} \delta$  ПБХЭАХА в области дипольно-групповых потерь

Температура образца ( $^{\circ}\text{C}$ ): 1 — 142; 2 — 151; 3 — 155; 4 — 162; 5 — 167; 6 — 173

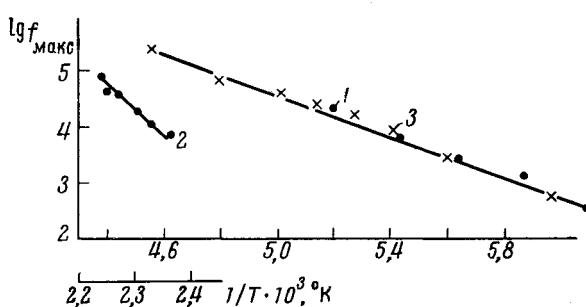
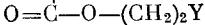


Рис. 3. Зависимость  $\lg f_{\max}$  от  $\frac{1}{T} \cdot 10^3$  для дипольно-групповых (1) и дипольно-сегментальных потерь (2) ПБХЭАХА и для дипольно-групповых потерь ПБХЭМА (3)

На рис. 4 представлены температурные зависимости  $\operatorname{tg} \delta$  и  $\epsilon'$  полимеров общего строения  $[-\text{CH}_2-\text{CX}-]_n$ : полипропилметакрилата (ППМА),



$\text{X} = \text{Y} = \text{CH}_3$  [4], поли- $\alpha$ -хлорпропилметакрилата (П $\alpha$ ХПА,  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{Y} = \text{CH}_3$  [5]; П $\beta$ ХЭМА ( $\text{X} = \text{CH}_3$ ,  $\text{Y} = \text{Cl}$ ) [6] и П $\beta$ ХЭ $\alpha$ ХА ( $\text{X} = \text{Y} = \text{Cl}$ ). В положении X или Y находятся заместители равного объема — метильная группа или атом хлора. Поэтому различие закономерностей в ходе температурно-частотных изменений и диэлектрической проницаемости может быть однозначно связано с изменением полярности звена или локализации диполя.

Введение в мономерное звено атома хлора, образующего диполь  $\text{CCl}$ , во всех случаях вызывает повышение температуры максимума дипольно-сегментальных потерь, т. е. увеличивает времена релаксации поляризации сегментов цепи, а, следовательно, и температуры стеклования  $T_c$  полимера.

$T_c$ , определенная как абсцисса функции  $\operatorname{lg} f_{\max} = \varphi(1/T)$  при  $f_{\max} = 1 \text{ гц}$ , возрастает от  $46^\circ$  для ППМА до  $61$  и  $63^\circ$  для П $\alpha$ ХПА и П $\beta$ ХЭМА и до  $87^\circ$  для П $\beta$ ХЭ $\alpha$ ХА. Таким образом, одна группа  $\text{CCl}$ , независимо от способа вхождения ее в звено, повышает  $T_c$  на  $15-17^\circ$ , образование второго диполя  $\text{CCl}$  сильнее повышает  $T_c$  (на  $25^\circ$ ).

Усиление полярности звена за счет введения одного или двух атомов хлора практически не меняет кажущуюся энергию активации дипольно-сегментального процесса

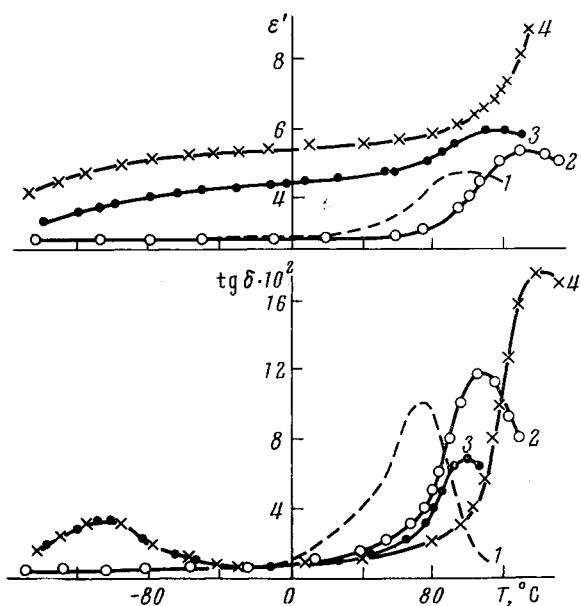


Рис. 4. Температурные зависимости  $\epsilon'$  и  $\operatorname{tg} \delta$  для ППМА (1), П $\alpha$ ХПА (2), П $\beta$ ХЭМА (3) и П $\beta$ ХЭ $\alpha$ ХА (4) при  $400 \text{ гц}$

( $U_{\text{д.с.}}$ ) (различие  $U_{\text{д.с.}}$  для всех рассматриваемых в данной работе полимеров не превышает  $10-14\%$ ).

Дипольные потери ППМА при  $30-100^\circ$  ( $400 \text{ гц}$ ) являются следствием двух типов релаксационных процессов, близких по  $\tau$ : поляризации группы  $\text{COO}$ , свойственной стеклообразному полимеру, и поляризации той же группы в условиях сегментального движения. Вследствие их значительного совмещения в данном температурно-частотном диапазоне наблюдаемое значение  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  для ППМА оказывается выше, чем для П $\beta$ ХЭМА. При более низких частотах, когда эффект наложения уменьшается, различие величин  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  дипольно-сегментальных потерь ППМА и П $\beta$ ХЭМА стягивается.  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  полимеров с одной группой  $\text{CCl}$  — П $\beta$ ХЭМА и П $\alpha$ ХПА более высок в случае присоединения атома Cl непосредственно к основной цепи. Сравнение аналогичных значений П $\alpha$ ХПА и П $\beta$ ХЭ $\alpha$ ХА показывает, что при образовании концевого диполя  $\text{CCl}$  в боковом привеске имеет место резкое увеличение  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  (на  $\sim 30\%$ ). В полимерах ряда алкилметакрилатов в стеклообразном состоянии наблюдаются релаксационные процессы, связанные с движением полярной кинетической единицы, включающей группу  $\text{COO}$ . На рис. 4 в неяв-

ней форме область соответствующих дипольно-групповых потерь ППМА обнаруживается в виде более пологого подъема кривой  $\operatorname{tg} \delta = \varphi(T)$  со стороны ее низкотемпературной ветви. Эта область потерь резко уменьшается по величине  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  при переходе к полимерам с диполем СCl на конце боковой цепи ПВХЭМА и ПВХЭАХА. (В изображенном на рис. 4 масштабе она может быть разрушена при частоте 50 Гц и ниже). В то же время, как видно из рис. 3 и 4, наблюдаемые в ПВХЭМА и ПВХЭАХА дипольно-групповые потери вследствие поляризации концевой группы СCl боковой цепи совпадают не только по  $\tau$  и  $U_{d,g}$ , но и по величине  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ .

Изменение диэлектрической проницаемости с температурой в области релаксации дипольно-групповой поляризации оказывается симбатным для рассматриваемой пары полимеров, но  $\epsilon'$  ПВХЭАХА несколько выше вследствие большего значения диэлектрической проницаемости при комнатной температуре. Так, при  $20^\circ$  для ПВХЭАХА  $\epsilon' = 5,5$ , а для ПВХЭМА  $\epsilon' = 4,5$  ( $0,4 \text{ кг} \cdot \text{м}$ ).

Движение метильных групп на концах боковых цепей ППМА и ПаХПА методом диэлектрических потерь и поляризации не обнаруживается из-за слабой полярности кинетической единицы (дипольный момент группы  $\text{CH}_3$  равен  $0,4 D$ ). Поэтому вплоть до температур, где начинается ориентационная поляризация карбонильной группы [ $\sim 30-20^\circ$ ], диэлектрическая проницаемость этих полимеров не превышает 3.

О взаимодействии полярных групп в ПВХЭАХА можно судить по величинам эффективных дипольных моментов кинетических единиц, движение которых вызывает появление соответствующих областей поляризации (эффективные дипольные моменты берутся в расчете на одно звено).

Эффективные дипольные моменты ( $\mu \sqrt{g}$ ) были вычислены по формуле Букингейма [7], исходя из значений  $\epsilon_0$  и  $\epsilon_\infty$ , полученных из круговых диаграмм ( $\epsilon_0$  и  $\epsilon_\infty$  — диэлектрическая проницаемость полимера при данной температуре в постоянном поле и в поле бесконечно высокой частоты). Температурные зависимости  $\mu \sqrt{g}$  (в расчете на одно звено) кинетических единиц конечной группы боковой цепи ( $\mu \sqrt{g}_{d,g}$ ) и сегментального типа ( $\mu \sqrt{g}_{d,s}$ ) представлены на рис. 5.

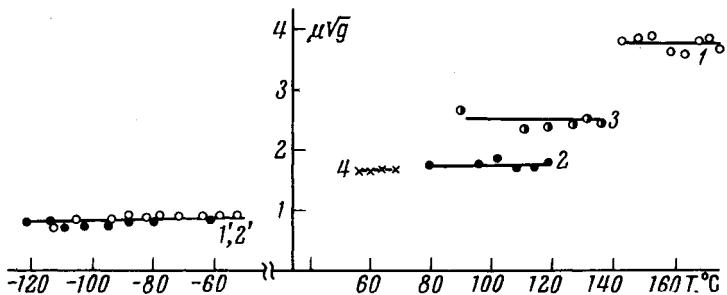


Рис. 5. Температурные зависимости эффективных дипольных моментов ( $\mu \sqrt{g}_{d,g}$ ) (1', 2') и  $\mu(\sqrt{g})_{d,s}$  ПВХЭАХА (1), ПВХЭМА (2), ПаХПА (3) и ППМА (4)

В области дипольно-групповой поляризации диполя СCl величина ( $\mu \sqrt{g}_{d,g}$ ) ПВХЭАХА составляет  $0,8 D$ , почти не зависит от температуры и совпадает с таковой для ПВХЭМА (рис. 5, кривая 1'). ( $\mu \sqrt{g}_{d,s}$ ) ПВХЭМА равен соответствующей величине эффективного дипольного момента ППМА — полимера, полярность которого всецело определяется группой COO. Переход к ПаХПА сопровождается повышением ( $\mu \sqrt{g}_{d,s}$ ) до  $2,5 D$ . Эффективный дипольный момент, рассчитанный по  $\epsilon_0$  и  $\epsilon_\infty$  дипольно-сегментальной поляризации, существенно возрастает с введением в звено второго атома хлора, т. е. при переходе к ПВХЭАХА ( $3,7 D$ ).

Совокупность экспериментальных результатов, полученных при изучении релаксации дипольной поляризации рассматриваемых полимеров, позволяет вскрыть некоторые особенности теплового движения и молекулярных взаимодействий, которые имеют место в результате изменения полярности звена при неизменных стерических условиях.

В температурно-частотной области стеклообразного состояния полное совпадение величин  $\tau$ ,  $U_{d,g}$ ,  $\text{tg } \delta_{\max}$  и  $(\mu/g)_{d,g}$ , характеризующих диэлектрическую релаксацию боковой полярной группы  $\text{CCl}$  в  $\text{P}\beta\text{X}\alpha\text{XA}$  и  $\text{P}\beta\text{X}\beta\text{MA}$ , свидетельствует о независимости движения данной кинетической группировки от основной цепи — от ее полярности и подвижности, которые отличают эти полимеры. Следовательно, взаимное влияние диполей  $\text{CCl}$  в  $\alpha$ - и  $\beta$ -положениях не обнаруживается как в пределах данного звена, так и между названными группами близлежащих звеньев той же или соседних цепей. Последнее означает отсутствие влияния усиления межмолекулярных взаимодействий, которое, очевидно, должно происходить при переходе от  $\text{P}\beta\text{X}\beta\text{MA}$  к  $\text{P}\beta\text{X}\alpha\text{XA}$  на параметры рассматриваемого процесса.

Замещение  $\text{Cl}$  в боковой цепи метильной группой  $\text{PPMA}$  сдвигает, по данным механическо-динамических измерений, область релаксации концевой группировки боковой цепи к низким температурам, т. е. уменьшает его времена релаксации. Поэтому можно предположить, что рассматриваемый вид движения в полимере в стеклообразном состоянии тормозится внутримолекулярными барьерами, которые создаются в результате взаимодействия полярных концов боковых цепей соседних мономерных звеньев.

Эффективные дипольные моменты  $(\mu/g)_{d,c}$ , характеризующие прирост дипольной поляризации за счет подвижности сегментов макромолекул, оказались равными для  $\text{P}\beta\text{X}\beta\text{MA}$  и  $\text{PPMA}$ . Следовательно, при переходе в высокоэластическое состояние установившаяся в стеклообразном состоянии (т. е. с малыми временами релаксации) ориентационная поляризация концевых полярных групп не меняет своей величины, и  $(\mu/g)_{d,c}$  определяется только эффективным дипольным моментом группы  $\text{COO}$ . Однако группа  $\text{CCl}$  боковой цепи вносит свой вклад в дипольно-сегментальную поляризацию, если в  $\alpha$ -положении сравниваемых полимеров уже имеется атом хлора:  $(\mu/g)_{d,c}$  в 1,5 раза больше в случае  $\text{P}\beta\text{X}\alpha\text{XA}$ , чем  $\text{PaXPA}$ . С ростом дипольного момента может быть связано и повышенное значение  $\text{tg } \delta_{\max}$   $\text{P}\beta\text{X}\alpha\text{XA}$  (рис. 4).

Как уже указывалось, вторая группа  $\text{CCl}$  эффективнее повышает температуру стеклования полимера, т. е. времена релаксации дипольно-сегментального процесса. Поэтому можно предположить, что в условиях высокоэластического состояния существует некоторая связь между  $\alpha$ - и  $\beta$ -группами  $\text{CCl}$ . Эта связь может осуществляться внутри одного звена, хотя возможность взаимодействия между соседними монозвенями также не исключена.

## Выводы

1. На примере  $\text{P}\beta\text{X}\alpha\text{XA}$  и  $\text{P}\beta\text{X}\beta\text{MA}$  показано, что в стеклообразном состоянии движение концевой полярной группы бокового привеска при условии ее достаточно гибкого присоединения к основной цепи осуществляется независимо от кинетических свойств и полярности последней ( $\tau$ ,  $U_{d,g}$ ,  $\text{tg } \delta_{\max}$  и  $(\mu/g)_{d,g}$  соответствующего процесса обоих полимеров совпадают). Времена релаксации поляризации данного вида зависят от дипольных взаимодействий групп  $\text{CCl}$  боковых цепей соседних мономерных звеньев.

2. В области релаксации дипольно-сегментальной поляризации влияние группы  $\text{CCl}$  в боковой цепи различно в зависимости от наличия в  $\alpha$ -положе-

ний атома метильной группы или атома хлора. В первом случае введение Cl в  $\beta$ -положение увеличивает времена релаксации, но не меняет  $\text{tg } \delta_{\max}$  и  $(\mu \bar{V}g)_{d.c}$  дипольно-сегментального процесса, т. е. сегментальное движение не вносит дополнительной ориентации групп CCl в процессе поляризации.

При наличии хлора в  $\alpha$ -положении образование второго диполя CCl (в боковой цепи) вызывает не только изменения  $\tau$ , но и  $\text{tg } \delta_{\max}$  и  $(\mu \bar{V}g)_{d.c}$ , что свидетельствует о взаимном влиянии обеих групп CCl.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
14 V 1966

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Волкова, М. М. Котон, Высокомолек. соед., 6, 480, 1964.
2. Е. А. W. Hoff, D. W. Robinson, A. H. Willbourn, J. Polymer Sci., 18, 161, 1955.
3. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Высокомолек. соед., 6, 1785, 1964.
4. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Ж. техн. физ., 28, 137, 1958.
5. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Высокомолек. соед., 2, 1772, 1960.
6. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Высокомолек. соед., 6, 1778, 1964.
7. A. D. Buckingham, Proc. Roy. Soc., A38, 235, 1956.

---

#### RELAXATION OF DIELECTRIC POLARIZATION IN POLY- $\beta$ -CHLOROETHYL- $\alpha$ -CHLORACRYLATES

**[G. P. Mikhailov, T. I. Borisova]**

#### Summary

Dielectric permeativity ( $\epsilon'$ ) and dielectric loses  $\text{tg } \delta$  in poly- $\beta$ -chloroethyl- $\alpha$ -chloracrylate have been studied in dependence on temperature (from  $-160$  to  $180^\circ\text{C}$ ) and on frequency (0,4—150 kc). Two regions of polarization relaxation with maximum  $\text{tg } \delta$  values have been discovered. The first one of  $-50$ — $-160^\circ$  for dipolegroup loses attributed to CCl group motion and the second one at  $100$ — $150^\circ\text{C}$  for dipole-segmental loses. The results have been compared with the data on the polymers similar on sterical conditions for rotation but with varied polarity of the main or side chain. Basing on the analysis of relaxation times,  $\text{tg } \delta_{\max}$  and effective dipole moments it has been shown that in vitrous state CCl groups motion occurs independent on kinetic behaviour and polarity of the main chain. The relaxation times of polarization depend on dipole interactions of the ajacent  $\beta$ -CCl side groups. At segmental motion the character of  $\beta$ -CCl group motion differ on the group in  $\alpha$ -position. In case of methyl group the dipole-segmental relaxation time is increasead but there is no effect of  $\beta$ -CCl group on  $\text{tg } \delta_{\max}$  and orientation polarization. In case of chlorine in  $\alpha$ -position  $\tau$   $\text{tg } \delta_{\max}$  and orientation polarization of dipole-segmental type are effected by  $\beta$ -CCl group that indicates interaction of both CCl groups.