

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) X

СОЕДИНЕНИЯ

№ 4

1968

УДК 678.01:53:678.744

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ В ПЛАСТИФИЦИРОВАННОМ ПОЛИМЕТИЛАКРИЛАТЕ

Г. П. Михайлов, А. М. Лобанов, Д. М. Миркамилов

Влияние низкомолекулярных пластификаторов на процесс установления поляризации дипольно-сегментального типа известно [1]. Эти исследования ограничиваются, как правило, интервалом температур вблизи температуры стеклования (T_c). Исследования диэлектрической релаксации пластифицированных полимеров при $T \gg T_c$ практически отсутствуют.

В работах [2, 3] высказывается предположение, что при температурах, значительно превышающих T_c в полимерах наблюдаются дипольные потери, которые по своим свойствам близки или тождественны дипольно-групповым. Возможность подобного истолкования экспериментальных данных подтверждена расчетом, выполненным в работе [4]. С другой стороны, при изучении дипольной релаксации в сополимерах бутилметакрилата со стиролом было установлено, что наклон кривых $\lg \tau$ от $1/T$ (где τ — наивероятнейшее время релаксации) для высокотемпературного и дипольно-группового процессов заметно отличается [5]. Последнее позволило авторам работы [5] предположить, что процесс, имеющий место при $T \gg T_c$, не может быть отождествлен с дипольно-групповым. Подобное различие в наклоне кривых $\lg \tau = \varphi(1/T)$ для высокотемпературного и дипольно-группового процессов наблюдалось нами для пластифицированного поливинилхлорида (ПВХ) [6].

С другой стороны, практически отсутствуют систематические исследования влияния низкомолекулярных пластификаторов на процесс установления поляризации дипольно-группового типа. Известно [6], что при введении низкомолекулярных пластификаторов в поливинилхлорид меняется наивероятнейшее τ и величина ϵ'' в области максимума дипольно-групповых потерь. Подобная закономерность отмечалась для ряда полидивинилацеталей [7]. Введение в полиметилметакрилат дигидрофталата [8] не оказывается на τ дипольно-групповых потерь.

В связи с вышеизложенным представляло интерес изучить влияние введения низкомолекулярных пластификаторов на процессы установления дипольной поляризации в полиметилакрилате (ПМА). Предполагается [9—11], что в этом полимере движение диполя в стеклообразном состоянии локализовано в пределах мономерного звена, т. е. основная цепь макромолекулы не принимает участия в процессе установления поляризации дипольно-группового типа.

Как и ранее [6], пластификация ПМА низкомолекулярными веществами использовалась как метод изменения подвижности кинетических единиц, определяющих процессы установления дипольной поляризации. Оценка T_c систем полимер — пластификатор показала, что T_c ПМА уменьшается линейно при увеличении содержания пластификатора. Последнее свидетельствует о молекулярном или внутрипачечном механизме пластификации изученных систем [12].

Образцы и методика измерений

Исследованы диэлектрические потери и диэлектрическая проницаемость ПМА* и полиметилакрилата, пластифицированного трикрезилфосфатом (ТКФ), дигубтилфталатом (ДБВ), а также слабополярными соединениями, такими как толуол, дифенил и тетрахлорэтилен. Измерение $\operatorname{tg} \delta$ и ϵ'' выполнено в диапазоне частот от 1 до 10^{10} Гц и интервале температур от -150° до $+240^\circ$. Приготовление пластифицированных образцов, методика проведения опытов и аппаратура описаны ранее [6]. При концентрациях ТКФ выше 40% резко возрастают диэлектрические потери, обусловленные электро проводностью и дипольной поляризацией ТКФ, и не представляется возможным проследить изменение диэлектрических потерь ПМА. Для изучения влияния введения большого количества пластификатора на ϵ' дипольно-сегментального процесса были выполнены измерения этой величины для ПМА, содержащего 60 и 85% толуола. В этом случае наибольшие определены из температурных зависимостей добротности конденсатора с исследуемым образцом.

Полученные экспериментальные данные по зависимости ϵ' и ϵ'' от частоты и температуры обработаны по методу круговых диаграмм, из которых получены значения ϵ_0 и ϵ_∞ , как точки пересечения дуги окружности $\epsilon'' = \phi(\epsilon')$ с осью ϵ' . По данным круговых диаграмм рассчитаны также параметр распределения времен релаксации и величина $\Delta\epsilon = \epsilon_0 - \epsilon_\infty$, характеризующая вклад в ϵ' дипольной поляризации. Параметр распределения времен релаксации, рассчитанный по данным круговых диаграмм, пересчитан по известному [13] соотношению в параметр распределения времени релаксации a , соответствующей теории Фусса и Киркуда [14].

Результаты и их обсуждение

Дипольно-сегментальная релаксация. На рис. 1 представлены температурно-частотные зависимости ϵ'' и ϵ' для ПМА и ПМА, пластифицированного 5, 10, 20 и 40 вес.% трикрезилфосфата. Из рис. 1 видно, что для исследованных систем с увеличением концентрации ТКФ область максимальных значений ϵ'' при $T = \text{const}$ сдвигается к более высоким частотам. Иными словами, имеет место обычное при пластификации уменьшение наибольшего времени релаксации τ . Величина ϵ'' в области максимума практически не меняется при введении до 40% ТКФ. Действительно, в исходном ПМА значения ϵ''_{\max} меняются с температурой от $60 \cdot 10^{-2}$ при 31° до $48 \cdot 10^{-2}$ при 50° . Для системы ПМА + 40% ТКФ значения ϵ''_{\max} составляют около $52 \cdot 10^{-2}$ и практически не меняются в интервале температур от 3 до 21° . Иными словами, уменьшение концентрации полярных групп ПМА при введении ТКФ по существу не влияет на максимальные значения ϵ'' дипольно-сегментальных потерь. Более того, с увеличением концентрации ТКФ возрастает величина $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ (рис. 2, а). Однако, как видно из рис. 2 (кривая 3), введение в ПМА около 20% неполярного толуола не приводит к столь заметному возрастанию величины $\operatorname{tg} \delta_{\max}$. Форма кривой зависимости $\operatorname{tg} \delta$ от температуры для ПМА + 30% ТКФ, т. е. для системы с большим содержанием пластификатора, симметрична. С другой стороны, для ПМА + ДБФ (рис. 2, б) уже при концентрациях ДБФ порядка 20% кривые $\operatorname{tg} \delta = \phi(t)$ несимметричны, а при увеличении содержания ДБФ появляются диэлектрические потери, обусловленные пластификатором. Подобные результаты наблюдали и для ПМА, содержащего свыше 40% ТКФ.

На рис. 3, кривыми 1–7 представлены температурные зависимости наибольшего дипольно-сегментального процесса. Кривые 6 и 7 соответствуют ПМА, пластифицированному 60 и 85% толуола. Данные о температурной зависимости этих систем удалось получить лишь для интервала высоких температур, так как при более низких температурах наблюдается выделение ПМА из раствора указанных концентраций.

В области температур вблизи T_c значения кажущейся энергии активации, рассчитанные по наклону кривых $\lg \tau = \phi(1/T)$, меняются от 57 ккал/моль для исходного ПМА до 40 ккал/моль для ПМА, пластифицированного 40% ТКФ. Для высокотемпературного участка этих кривых

* Образцы ПМА были приготовлены в ИВС АН СССР А. Г. Ковальской, которую авторы искренне благодарят.

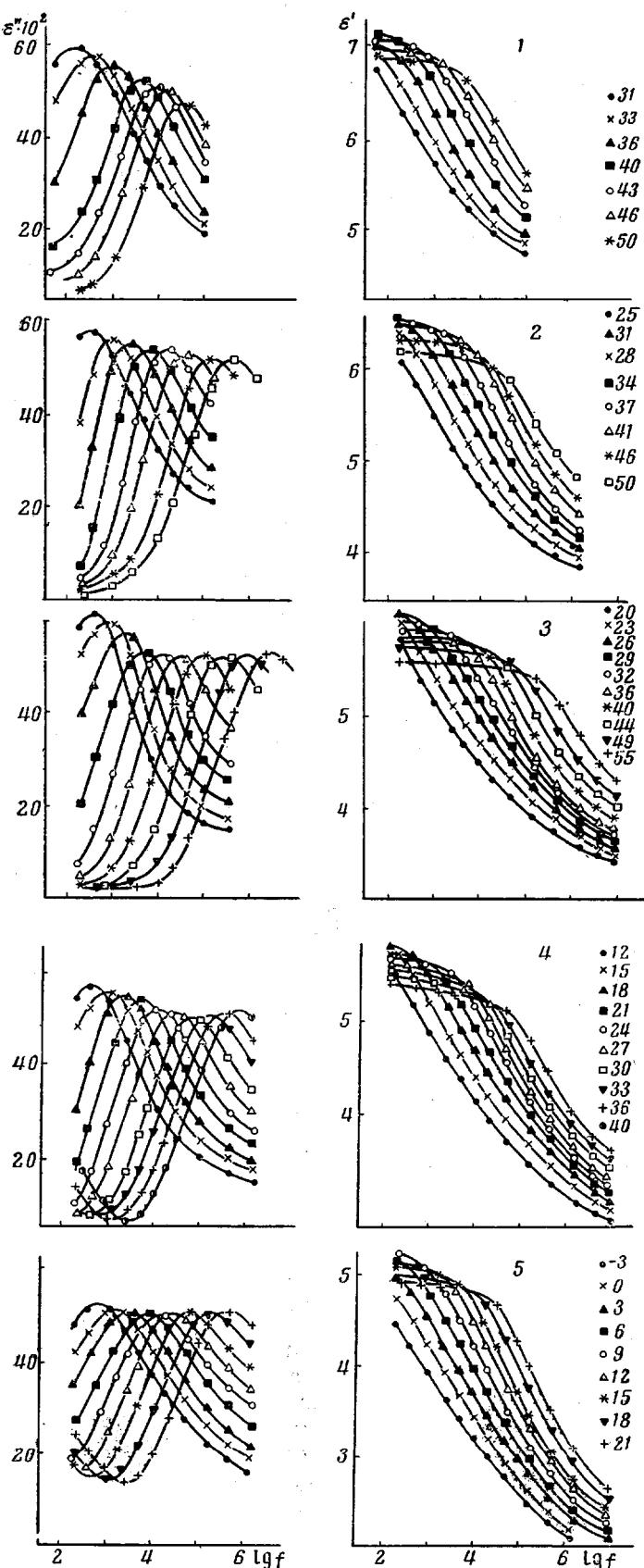


Рис. 1. Зависимость ϵ'' и ϵ' от $\lg f$ для ПММА и пластифицированного ПММА:
1 — 0; 2 — 5; 3 — 10; 4 — 20; 5 — 40% ТКФ. Цифры соответствуют температуре измерений ($^{\circ}\text{C}$)

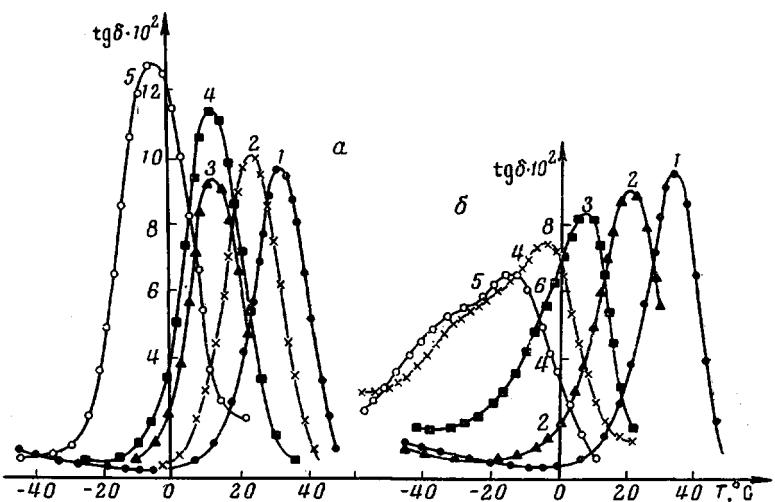


Рис. 2. Зависимость $\operatorname{tg} \delta$ от температуры для ПМА и ПМА пластизирированного ТКФ (а) и ДБФ (б) ($f = 1$ кГц):

а — 1 — 0; 2 — 10; 4 — 20; 5 — 40% ТКФ и 3 — 20% толуола; б — 1 — 0; 2 — 10; 3 — 20; 4 — 30 и 5 — 40% ДБФ

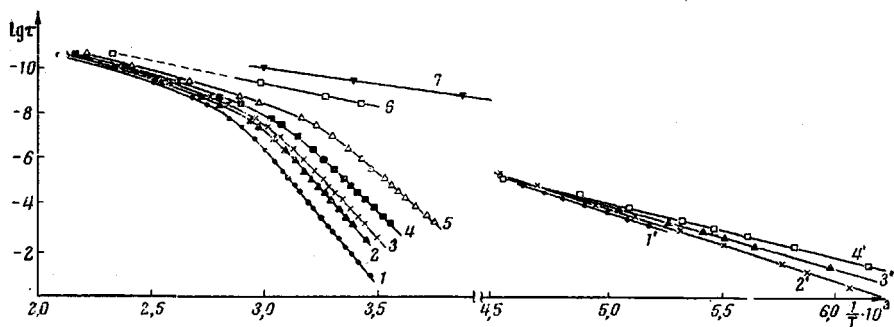


Рис. 3. Зависимость логарифма наивероятнейшего τ от обратной абсолютной температуры:

1, 1' — 0; 2, 2' — 5; 3, 3' — 10; 4, 4' — 20; 5 — 40% ТКФ; 6 — 60; 7 — 85% толуола

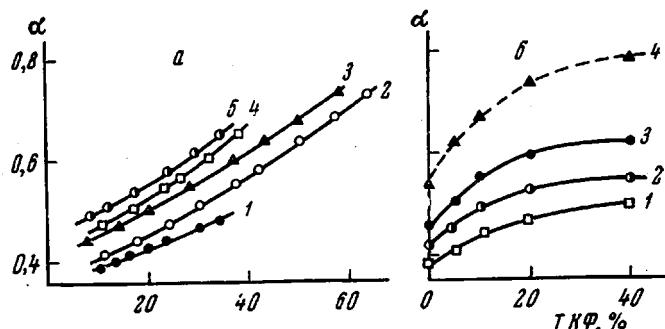


Рис. 4. Зависимость α от приведенной температуры (а) и содержания пластификатора (б):

а — 1 — 0; 2 — 5; 3 — 10; 4 — 20 и 5 — 40% ТКФ; б — 1 — 30; 2 — 40; 3 — 50 и 4 — 70° приведенной температуры

значения кажущейся энергии активации меняются от 17 ккал/моль (исходный ПМА) до 7 ккал/моль для системы ПМА + 85% толуола.

На рис. 4, а, б представлены зависимости параметра распределения времен релаксации от содержания пластификатора и приведенной температуры. (На оси температур отложена температура $T = t - (T_2 - T_1)$, где t — температура опыта, T_2 — температура стеклования смеси, T_1 — температура стеклования ПМА. За температуру стеклования принята температура области максимума дипольно-сегментальных потерь при частоте

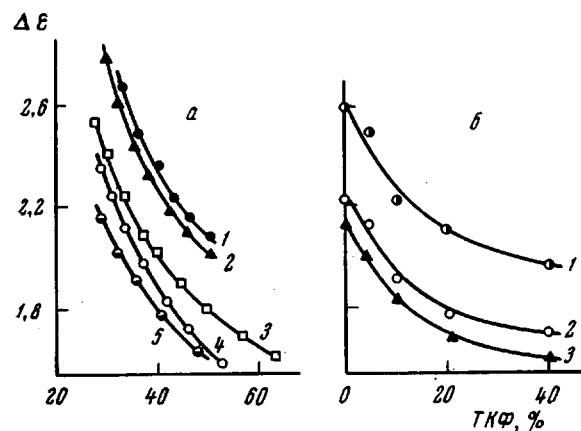


Рис. 5. Зависимость $\Delta\epsilon$ от приведенной температуры (а) и содержания ТКФ (б):

а — 1 — 0; 2 — 5; 3 — 10; 4 — 20 и 5 — 40% ТКФ; б — 1 — 35, 2 — 45 и 3 — 50° приведенной температуры

1 гц. Из рис. 4 видно, что с увеличением температуры и содержания пластификатора имеет место сужение спектра времени релаксации. В то же время для указанного интервала температур зависимость α от содержания пластификатора представляется кривой с насыщением, т. е. резкая зависимость параметра распределения от содержания пластификатора для исследуемой системы наблюдается только для малых концентраций пластификатора.

На рис. 5, а, б представлены зависимости $\Delta\epsilon = \epsilon_0 - \epsilon_\infty$ от приведенной

температуры и концентрации. Из рис. 5 видно, что вклад в ϵ' дипольно-сегментальной поляризации резко падает с увеличением температуры, в то время как концентрационная зависимость $\Delta\epsilon$ достигает некоторого постоянного значения при содержании пластификатора порядка 30—40%.

Дипольно-групповая релаксация. На рис. 6, а представлена температурная зависимость ϵ'' в области дипольно-групповой поляризации на частоте 400 гц для ПМА и ПМА, пластифицированного ТКФ. Наряду с уменьшением величины ϵ''_{\max} при пластификации меняется температура, при которой величина ϵ'' проходит максимальные значения. Последнее свидетельствует об изменении наивероятнейшего времени релаксации процесса установления дипольно-групповой поляризации. Отмеченное изменение температуры области максимума дипольно-групповых потерь наблюдали также для ПМА, пластифицированного рядом других полярных и неполярных низкомолекулярных веществ. На рис. 7 представлены данные о влиянии введения толуола, дифенила, тетрахлорэтилена и дибутилфталата на дипольно-групповые потери в ПМА на частоте 400 гц. Из рис. 6 и 7 видно, что как для полярных, так и неполярных пластификаторов имеет место изменение температуры области максимума ϵ'' или $\text{tg } \delta$ (рис. 7) рассматриваемого процесса. Интересно отметить, что величина ϵ''_{\max} (рис. 6) уменьшается пропорционально введенному количеству ТКФ. Это изменение величины ϵ''_{\max} представлено на рис. 6, б. К сожалению, изменение ϵ''_{\max} при концентрациях ТКФ более 40% проследить не удалось. Однако полученные данные позволяют заключить, что величина ϵ''_{\max} уменьшается значительно быстрее, чем концентрация полярных групп ПМА в исследуемой системе.

Из температурно-частотных зависимостей ϵ'' были найдены наивероятнейшие времена релаксации дипольно-группового процесса и их зависимость от концентрации пластификатора. Эта зависимость в форме кривых $\lg \tau$ от $1/T$ представлена на рис. 3 кривыми 1' — 4'. Важно подчеркнуть,

что для дипольно-группового процесса меняется не только наибольшее τ , но и наклон кривых $\lg \tau = \varphi(1/T)$. Последнее свидетельствует об изменении энергии активации рассматриваемого процесса. Эта величина составляет 13 ккал/моль для исходного ПМА, 11 ккал/моль для ПМА + 10% ТКФ и 9 ккал/моль для системы ПМА + 20% ТКФ. Расчет энергии активации произведен по наклону прямых $\lg \tau = \varphi(1/T)$, построенных из температурной зависимости ε'' .

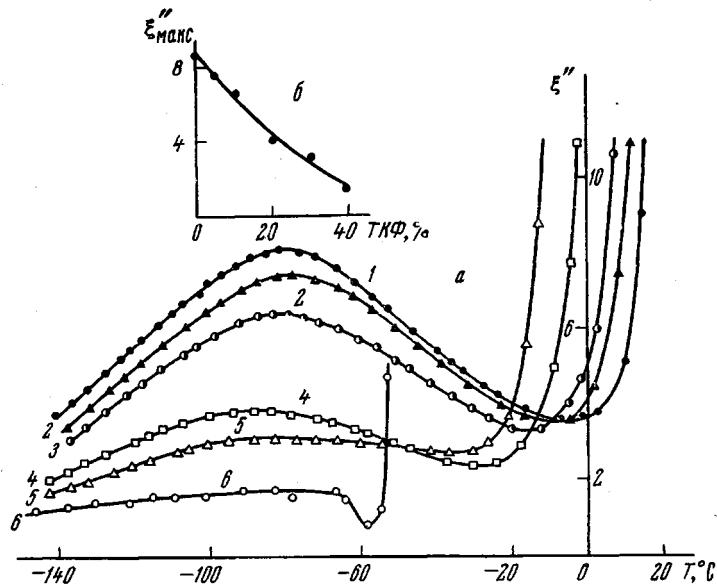


Рис. 6. Зависимость ε'' от температуры в области дипольно-групповой релаксации (а) и $\varepsilon''_{\text{макс}}$ от содержания пластификатора (б):

1 — 0; 2 — 5; 3 — 10; 4 — 20; 5 — 30 и 6 — 40% ТКФ ($f = 400$ Гц)

Из приведенных экспериментальных данных следует, что при введении в ПМА пластификатора уменьшается наибольшее время релаксации дипольно-сегментального процесса. Это изменение наиболее сильно проявляется при температурах, близких к T_c . Выше температуры резкого изменения наклона кривых $\lg \tau = \varphi(1/T)$, обозначенной как T^* , это изменение выражено менее заметно. Тем не менее, кажущаяся энергия активации ΔU при $T > T^*$ меняется от 17 ккал/моль для исходного ПМА до 7 ккал/моль для системы ПМА + 85% толуола. Величина ΔU для сильно пластифицированного ПМА (концентрированного раствора), полученная в настоящей работе, близка к значениям ΔU , имеющей место в растворах полимеров, для которых характерны значения ΔU порядка 4–6 ккал/моль [15]. Иными словами, для высоких температур, где исключена возможность «осаждения» макромолекул ПМА, имеет место переход от процесса дипольно-сегментальной релаксации блочного полимера к процессу дипольной поляризации, наблюдаемой в растворе. В области температур $T < T^*$ даже для ПМА, содержащего 40% пластификатора, сохраняются весьма высокие значения энергии активации, равные 40 ккал/моль. Столь высокие значения ΔU указывают на кооперативность процесса установления дипольно-сегментальной поляризации в ПМА вблизи температуры стеклования даже при введении большого количества низкомолекулярного растворителя.

Из сопоставления зависимостей $\lg \tau$ от $1/T$, полученных для дипольно-сегментального и дипольно-группового процессов, также следует

(рис. 3, кривые 1—5 и 1'—4'), что наклоны кривых 1'—4' при высоких температурах не равны наклонам кривых 1—5.

Ранее было показано [2, 3], что для исходного ПМА процесс поляризации, наблюдаемый при $T \gg T_c$, по своим свойствам тождествен процессу дипольно-группового типа. Сопоставление полученных в настоящей работе данных по зависимости $\lg \tau$ от $1/T$ показывает, что, по край-

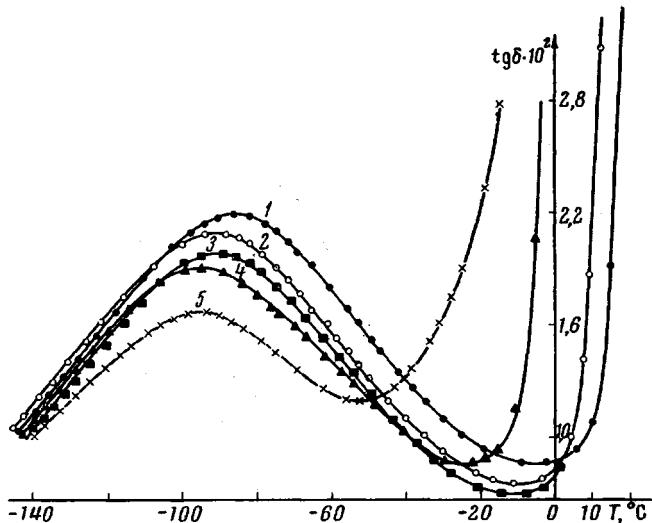


Рис. 7. Зависимость $\operatorname{tg} \delta$ от температуры в области дипольно-групповых потерь:

1 — ПМА; 2 — ПМА + 10% тетрахлорэтилена; 3 — ПМА + 10% дифенила; 4 — ПМА + 20% толуола; 5 — ПМА + 20% дибутилфталата ($f = 400 \text{ г/}$)

ней мере для пластифицированных образцов ПМА, подобное заключение не может быть сделано. Аналогичные данные получены ранее для пластифицированного поливинилхлорида [6].

Уменьшение τ и ΔU при введении в полимеры низкомолекулярных пластификаторов является характерным для дипольно-сегментального процесса, в котором принимают участие большие участки основной цепи макромолекулы. Предполагается, что это изменение τ и ΔU обусловлено увеличением сегментальной подвижности макромолекул. В некоторых работах [6, 7] изменение τ и ΔU дипольно-группового процесса при пластификации истолковывается как указание на то, что в процессе установления поляризации этого типа (ниже T_c) принимают участие некоторые участки основной цепи полимера. Подобное истолкование наблюдаемых изменений τ и ΔU не вызывает возражений по рассмотрению полимеров типа ПВХ, для которых характерна жесткая связь полярного бокового привеска с основной цепью макромолекулы. С другой стороны, для ПМА, как видно из представленных экспериментальных данных, также имеет место изменение τ и ΔU дипольно-групповых потерь. В то же время, при исследовании молекулярной релаксации в ПМА и его сополимерах со стиролом было сделано заключение [9—11], что процесс установления поляризации дипольно-группового типа в ПМА локализован в пределах молекулярного звена при неподвижной основной цепи макромолекулы.

Отмеченное не позволяет достаточно однозначно утверждать, что изменение τ и ΔU группового процесса является прямым доказательством участия основной цепи макромолекулы в этом процессе. Несомненно, что введение пластификатора в полимер увеличивает не только сегментальную подвижность, но и подвижность тех относительно малых кинетических единиц, которые определяют процесс установления поляризации

дипольно-группового типа. Иными словами, уменьшение τ и ΔU рассматриваемого процесса свидетельствуют о важной роли межцепного взаимодействия в процессе установления поляризации этого типа. Следует заметить, что нами получены предварительные данные, которые показали, что при введении в полиметилметакрилат толуола или дигидрофталата также наблюдается изменение наивероятнейшего дипольно-группового процесса. К выводу о превалирующем влиянии межмолекулярного взаимодействия в случае дипольно-групповых потерь пришли авторы работы [16] при анализе результатов изучения сополимеров метилметакрилата со стиролом, а также сопоставление данных, полученных для поли- β -хлорэтилакрилата и поли- β -хлорэтилпропионата с соответствующими полимерами, не содержащими хлора в боковой цепи [16]. Следует однако отметить, что изменение межцепного взаимодействия при пластификации не связано, по-видимому, с уменьшением диполь-дипольного взаимодействия, поскольку введение растворителя практически не меняет величину эффективного дипольного момента монозвена макромолекулы [17].

Наряду с изменением τ и ΔU при пластификации ПМА имеет место уменьшение величины ϵ'' в области максимума дипольно-групповых потерь. Это изменение ϵ''_{\max} происходит быстрее, чем можно было ожидать, как следствие уменьшения числа полярных групп ПМА в единице объема. Наиболее четко подобное «вырождение» наблюдали для ПВХ [6]. Для этого полимера были сопоставлены [18] исследования диэлектрических свойств с ИК-спектрами поглощения. Было показано, что изменение интенсивности дипольно-группового процесса в ПВХ при пластификации обусловлено увеличением доли «малоподвижных» конформаций цепи макромолекулы. Однако для ПМА в настоящее время подобное сопоставление сделать не представляется возможным, и выяснение причин, приводящих к уменьшению ϵ''_{\max} дипольно-групповых потерь в ПМА требует дальнейших исследований.

Выше отмечалось, что при пластификации ПМА трикрезилфосфатом ϵ''_{\max} дипольно-сегментальных потерь практически не меняется при увеличении содержания пластификатора, а $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ заметно возрастает. Эти изменения ϵ'' и $\operatorname{tg} \delta$ не могут быть обусловлены сужением спектра времен релаксации. Как видно из приведенных данных, величина параметра распределения времен релаксации a дипольно-сегментального процесса в зависимости от содержания пластификатора стремится к постоянным величинам. С другой стороны, имеет место уменьшение величины $\Delta \epsilon$, причем $\Delta \epsilon = \epsilon_0 - \epsilon_\infty$ не стремится к нулевым значениям. При пластификации ПМА толуолом или дигидрофталатом величина $\operatorname{tg} \delta$ в области максимума этих потерь уменьшается. Эти данные свидетельствуют о том, что при пластификации ПМА полярным ТКФ, последний вносит свой вклад в потери дипольно-сегментального типа ПМА. Иными словами, в процессе установления дипольно-сегментальной поляризации, возможно, принимает участие кинетическая единица, включающая в себя, наряду с участками основной цепи, некоторое число «связанных» молекул пластификатора. Лишь при больших содержаниях последнего на зависимости $\operatorname{tg} \delta$ от температуры наблюдаются потери, обусловленные этим связанным пластификатором.

Выводы

1. Исследовано влияние низкомолекулярных пластификаторов на дипольно-сегментальные и дипольно-групповые потери в полиметилакрилате.

2. Установлено, что при пластификации полиметилакрилата уменьшаются наивероятнейшее время релаксации и кажущаяся энергия активации как дипольно-сегментального, так и дипольно-группового процессов. Изменение этих величин при пластификации полимера указывает на важную роль межцепного взаимодействия в тепловом движении мак-

ромолекул как выше T_c (дипольно-сегментальный процесс), так и ниже этой температуры (дипольно-групповой процесс).

3. Показано, что для пластифицированного полиметилакрилата наклон кривых $\lg \tau = \varphi (1/T)$ при $T \gg T_c$ превышает наклон соответствующих кривых дипольно-группового процесса.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР
Научно-исследовательский институт
полимеризационных пластмасс

Поступила в редакцию
29 V 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. Михайлов, Успехи химии, 24, 875, 1955.
2. Г. П. Михайлов, А. М. Лобанов, В. А. Шевелев, Высокомолек. соед., 3, 794, 1961.
3. Г. П. Михайлов, А. М. Лобанов, Физика твердого тела, 5, 1917, 1963.
4. Ю. Я. Готлиб, Физика твердого тела, 6, 2938, 1964.
5. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, А. С. Нигманходжаев, Высокомолек. соед., 8, 969, 1966.
6. Г. П. Михайлов, А. М. Лобанов, Д. М. Миркамилов, Высокомолек. соед., 8, 1351, 1966.
7. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, А. С. Нигманходжаев, Высокомолек. соед., 8, 991, 1966.
8. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Д. А. Дмитроченко, Ж. техн. физ., 26, 1924, 1956.
9. Л. В. Краснер, Диссертация, 1962.
10. Г. П. Михайлов, Л. В. Краснер, Высокомолек. соед., 5, 1091, 1963.
11. Г. П. Михайлов, Л. В. Краснер, Высокомолек. соед., 4, 1071, 1962.
12. П. В. Коэлов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 9, 660, 1964.
13. С. Böttcher, Theory of Electric Polarisation, N. Y., 1952.
14. R. F. Fuoss, I. G. Kirkwood, J. Amer. Chem. Soc., 63, 385, 1941.
15. Г. П. Михайлов, А. М. Лобанов, М. П. Платонов, Высокомолек. соед., 8, 692, 1966.
16. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Успехи химии, 30, 895, 1961.
17. Г. П. Михайлов, Л. Л. Бурштейн, Успехи физ. наук, 74, 3, 1961.
18. Г. П. Михайлов, Д. М. Миркамилов, Ю. Я. Готлиб, А. М. Лобанов, Б. З. Волчек. Высокомолек. соед., A9, 1967, 1967.

DIELECTRIC RELAXATION IN PLASTICIZED POLYMETHYLMETHACRYLATE

G. P. Mikhailov, A. M. Lobanov, D. M. Mirkamilov

Summary

Effect of low molecular plasticizers (dicresylphosphate, dibutylphthalate, diphenyl, toluene, tetrachloroethylene) on dipole-group and dipole-segmental polarization in polymethylmethacrylate (PMMA) has been studied. Activation energies of dipole-group process and the one observed in plasticized PMMA at $T \gg T_g$ are different. The most probable relaxation time and activation energy of localized dipole-group process are decreased at plasticization. The latter is explained with variation of interchain interaction at PMMA interaction.
