

УДК 678.01:53

О ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ ПОЛИМЕРОВ
В СТЕКЛООБРАЗНОМ СОСТОЯНИИ

Т. И. Борисова, Г. П. Михайлов, М. М. Котон

Исследование релаксации дипольной поляризации полимеров различного строения позволило установить некоторые особенности их структуры, при наличии которых диэлектрическая проницаемость полимеров в стеклообразном состоянии имеет повышенные значения.

Любая форма теплового движения макромолекулы полимера, связанная с кинетическими единицами, несущими полярные группы, в переменном электрическом поле вызывает появление дисперсии диэлектрической проницаемости. Инкремент диэлектрической проницаемости существенно зависит от эффективного дипольного момента и числа полярных групп в единице объема полимера. Следовательно, диэлектрическая проницаемость полимера в стеклообразном состоянии может быть повышена, если в состав звена ввести полярные группы, сохраняющие подвижность при температурах намного ниже температуры стеклования (т. е. имеющие малые времена релаксации дипольно-групповой поляризации).

Целью настоящей работы явилось исследование влияния природы и способа присоединения полярных групп макромолекулы на величины диэлектрической проницаемости полимеров в стеклообразном состоянии. В качестве объектов исследования были выбраны производные нормальных полиалкилметакрилатов.

Первый этап работы заключался в установлении зависимости инкремента диэлектрической проницаемости ($\Delta\epsilon'$) и времени релаксации (τ) поляризации конечной группы боковой цепи хлорпроизводных полиалкилметакрилатов от количества метиленовых групп в боковом привеске.

Второй этап работы состоял в определении влияния на те же характеристики полярности конечной группы бокового привеска при сохранении в нем одинакового количества групп CH_2 . Для этого была исследована дипольно-групповая поляризация β -производных полизтилметакрилата с группами $-\text{CH}_3$, $-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_2$ и $-\text{CN}$ на конце бокового привеска.

Экспериментальная часть

Исследовали температурно-частотные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ указанных полимеров при частотах $0,4 \div 200 \text{ кГц}$ и температурах $-160 \div 150^\circ$.

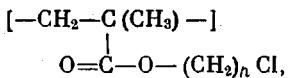
Измерения проводили на образцах в виде пленки заданной толщины ($50 \div 100 \text{ мк}$), полученных полимеризацией мономера в зазоре между двумя стеклянными пластинками. Полимеризацию проводили в присутствии $0,5 \text{ вес. \%}$ перекиси бензоила при 60 (2 часа) и 80° (48 час.). Синтез мономеров описан в работах [1, 2].

Пленки полимера, освобожденные от стекол, выдерживали при $80 \div 100^\circ$ в вакууме до постоянного веса.

Диэлектрические измерения проводили с помощью мостовых схем с двухэлектродными ячейками. В качестве электродов использовали слой серебра, нанесенный на поверхность образца распылением в вакууме.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены температурные зависимости ϵ' и $\operatorname{tg} \delta$ для нормальных хлорпроизводных полиалкилметакрилатов общей формулы



где $n = 1, 2, 3$ и 4 соответствует числу метиленовых групп в боковом привеске. Здесь же приведена зависимость $\epsilon' = \phi(T)$ для полихлорангидрида метакриловой кислоты, боковая цепь которого не содержит групп CH_2 ($n=0$).

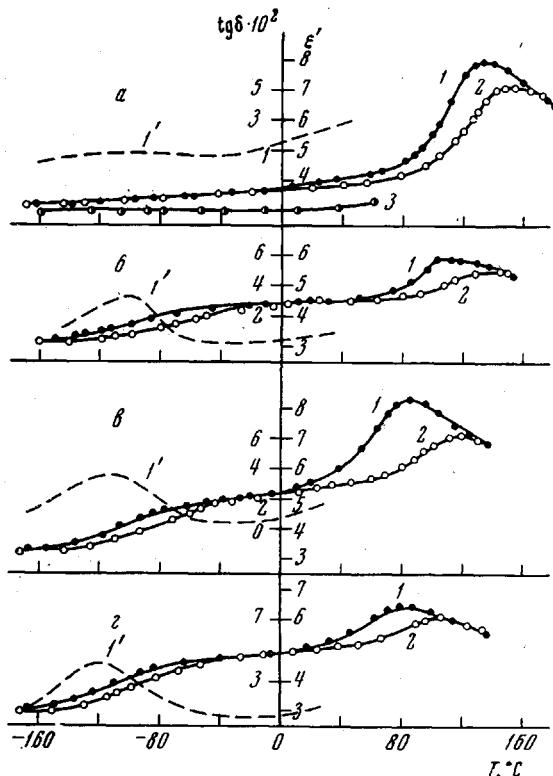


Рис. 1

Рис. 1. Температурные зависимости ϵ' (1, 2) и $\operatorname{tg} \delta$ (1') нормальных полихлоралкилметакрилатов; 1, 1' — 0,4; 2 — 10 кг/м (а — г — соответствуют полимерам с $n = 1, 2, 3$ и 4); 3 — $\epsilon' = \phi(T)$ для полихлорангидрида метакриловой кислоты при 0,4 кг/м

Рис. 2. Зависимость $\lg \tau$ (1) (при -100°) и температуры максимума $\operatorname{tg} \delta$ (2) при 0,4 кг/м от числа n_{CH_2} метиленовых групп в боковой цепи полихлоралкилметакрилатов

основной цепи или группы $\text{O}=\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}-\text{C}-\text{O}-}{\text{C}}}-$, если боковой привесок содержит две и более метиленовые группы. Эти ограничения становятся существенными в полимере с $n = 1$, что проявляется в более низких значениях $\Delta\epsilon$ и $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ (кривые 1 и 2, рис. 1, а).

При $n = 0$ (кривая 3, рис. 1, а) дипольно-групповая поляризация в области низких температур отсутствует, $\Delta\epsilon = 0$, боковая цепочка $\text{O}=\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}-\text{C}-\text{O}-}{\text{C}}}-$ участует в тепловом движении и поляризуется как целое при более высоких температурах (выше 80°).

Таким образом, длина участка боковой цепи, отделяющего полярную группу CCl от OCO , влияет на взаимную корреляцию этих групп в процессе

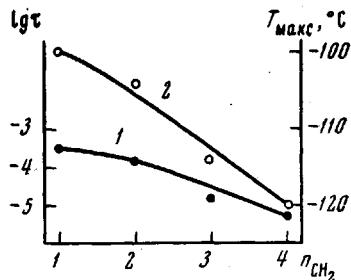


Рис. 2

дипольной поляризации, а следовательно, и на приращение диэлектрической проницаемости, обусловленное этой поляризацией. В согласии с этим значение ϵ' (0,4 кГц) при 20° , т. е. в условиях стационарной дипольногрупповой поляризации CCl , для полимеров с $n = 0; 1; 2; 3$ и 4 составляют 3,0; 3,7; 4,5; 5,2 и 5,0, соответственно. При $n \geq 4$ начинается понижение ϵ_{20}^* вследствие уменьшения числа групп CCl в единице объема.

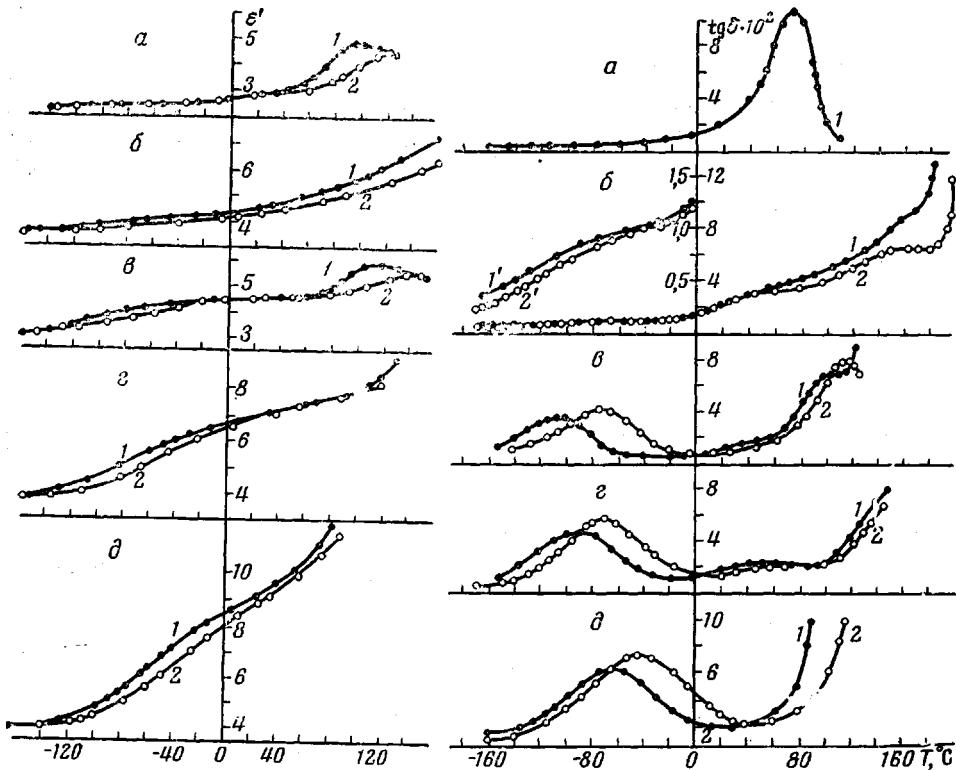


Рис. 3. Температурные зависимости ϵ' и $\operatorname{tg} \delta$ при 0,4 (1, 1') и 10 кГц (2, 2'): а — полипропилметакрилат ($R = \text{CH}_3$), б — поли- β -аминоэтилметакрилат ($R = \text{NH}_2$); в — поли- β -хлорэтилметакрилат ($R = \text{CCl}$); г — поли- β -нитроэтилметакрилат ($R = \text{NO}_2$); д — поли- β -цианэтилметакрилат ($R = \text{CN}$)

Удлинение бокового привеска смещает точку перегиба кривой $\epsilon' = \varphi(T)$, соответствующую температуре $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ к низким температурам, т.е. уменьшает времена релаксации рассматриваемого процесса поляризации τ (рис. 2).

$$\tau \text{ рассчитаны для температуры } -100^\circ \text{ из условия } 2\pi f_{\max} = \frac{1}{\tau} \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty}}$$

f_{\max} — частота максимума кривой $\operatorname{tg} \delta = \varphi(f)$, ϵ_0 и ϵ_∞ — низкочастотное и высокочастотное значения диэлектрической проницаемости.

На рис. 3 представлены температурные зависимости ϵ' и $\operatorname{tg} \delta$ нормальных β -производных полиалкилметакрилатов ($n = 2$) с боковой цепью, несущей полярные группы с различным дипольным моментом. Дипольные моменты μ_0 концевой группы бокового привеска (в изолированном состоянии) [5] и значения ϵ' (0,4 кГц) при 20° рассматриваемых полимеров приведены в таблице.

В полипропилметакрилате, боковой привесок которого оканчивается группой CH_3 независимое движение кинетической единицы, образованной конечным участком боковой цепи, поддается определению только с помощью метода ЯМР и изучения динамических механических потерь [7].

Полярность этой кинетической группы недостаточна для обнаружения соответствующих областей $\Delta\epsilon$ и $\operatorname{tg}\delta_{\max}$ в ходе их температурных или частотных изменений, обусловленных поляризацией этой группы. Отличие ϵ' (0,4 кг/с, 20°) от величины nD^2 составляет 30% и поэтому не может быть отнесено только к поляризации деформационного типа и дает основание говорить о наличии вклада дипольного характера.

Последующие представители ряда полив-замещенных этилметакрилатов обнаруживают рост ϵ' при -100 — -40° , которому соответствуют области максимума $\operatorname{tg}\delta$. По аналогии с полимерами хлорпроизводных алкилметакрилатов, рассмотренными выше, эта область дипольно-групповой поляризации может быть приписана подвижности концевых участков боковых цепочек.

С увеличением μ_0 температурные координаты данной области $\operatorname{tg}\delta_{\max}$ смещаются в сторону высоких температур, т. е. времена релаксации дипольной поляризации концевых участков боковых цепей повышаются с увеличением ее полярности.

Приращение диэлектрической проницаемости в зависимости от μ_0^2 , рассчитанное на одно монозвено $\Delta\epsilon / n$, имеет отличный от линейного характер и представлено на рис. 4 (n = $\rho N / M$ — число монозвено, N — число Авогадро, M — молекулярный вес монозвена). Отклонение хода $\Delta\epsilon / n = \varphi(\mu_0^2)$ от линейности может быть отнесено к корреляции дипольных групп. В результате этого приращения диэлектрическая проницаемость ϵ' при 20° (0,4 кг/с) возрастает с увеличением μ_0 концевых групп бокового привеска от 2,9 (полипропилметакрилат) до 8,9 (полив-цианэтилметакрилат).

Дипольные моменты концевой группы боковой цепи, ϵ' при 20° и 0,4 кг/с и плотность ρ β-производных полиэтилметакрилата

Свойство полимера	Концевая группа полимера				
	CH ₃	NH ₂	CCl	NO ₂	CN
μ_0, D	0,4	1,5	1,95	3,20	3,8
ϵ'	2,9	4,5	4,5	7,0	8,9
$\rho_{g/cm^3}, 20^\circ$	1,035	1,203	1,328	1,354	1,240

Ходя из полученных результатов, в структуре мономерной единицы следует предусмотреть наличие возможно большего количества полярных боковых привесков типа $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{R}$ или $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{R}$, где R — полярная группа.

Выводы

1. Полимеры, монозвено которых содержит полярные группы высокой подвижности, обладают в стеклообразном состоянии повышенными значениями диэлектрической проницаемости.

2. Подвижностью, достаточной для развития дипольной поляризации при -100 — -60° в звуковом диапазоне частот обладают конечные участки боковых цепей типа $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n\text{R}$ при $n \geq 2$ (R — полярная группа). Гибкость такой структуры обеспечивает в стеклообразном состоянии независимость движения конечной группы от остальной части монозвена и макромолекулы.

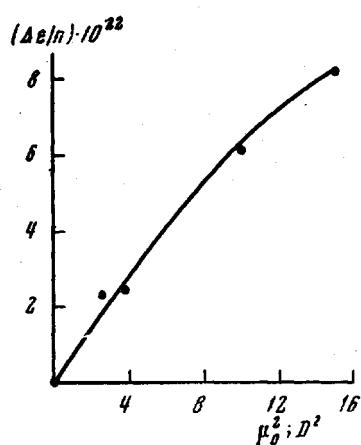


Рис. 4. Зависимость приращения диэлектрической проницаемости, отнесенного к монозвено, от квадрата дипольного момента конечной группы боковой цепи β-замещенных поликарбонатов

3. Увеличение дипольного момента конечной группы боковых цепей повышает времена релаксации их поляризации, сдвигая область возрастания ϵ' и $\text{tg } \delta_{\max}$ в сторону более высоких температур. При этом увеличивается приращение диэлектрической проницаемости, так что значения ϵ' в случае β -замещенных полиалкилметакрилатов вблизи комнатной температуры в диапазоне звуковых частот доходит до 7—9.

4. Поскольку данный температурно-частотный интервал является промежуточным между областями релаксации дипольно-групповой и дипольно-сегментальной поляризации, ему соответствуют значения $\text{tg } \delta$, не превышающие $(2-4) \cdot 10^{-2}$, и относительно слабая зависимость $\text{tg } \delta$ от температуры.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
17 VI 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Волкова, М. М. Котон, Высокомолек. соед., 2, 802, 1960.
2. А. И. Волкова, М. М. Котон, Высокомолек. соед., 6, 480, 1964.
3. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Высокомолек. соед., 6, 1778, 1964.
4. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Высокомолек. соед., 6, 1785, 1964.
5. A. L. McClellan, Tables of Experimental Dipole Moments, San Francisko, London, 1963.
6. Г. П. Михайлов, В. А. Шевелев, Высокомолек. соед., A9, 2442, 1967.
7. E. A. W. Hoff, D. W. Robinson, A. H. Williams, J. Polymer Sci., 18, 161, 1955.

DIELECTRIC PERMEANCE OF POLYMERS IN VITROUS STATE

T. I. Borisova, G. P. Mikhaylov, M. M. Koton

Summary

On example of polyalkylmethacrylates dependence of dielectric permeance of polymers on side chain structure has been studied. Dipole-group of side groups polarization in the polymers with two and more methylene groups in side chains occurs independently on the main chain and is hindered at lower temperatures. The higher dipole moment of end group in side chain, the higher dielectric permeance is observed in vitreous state.