

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
[1973]

Том (A) XV

№ 1

УДК 541.64 : 539.107 : 532

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЛАКСАЦИИ ДИПОЛЬНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ
ПОЛИ-*n*-ХЛОРСТИРОЛА В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Л. Л. Бурштейн, В. П. Малиновская

Исследование релаксации дипольной поляризации полимеров в растворе позволяет получить определенную информацию о механизме подвижности и кинетической гибкости полимерной цепи. В ряде работ было показано, что проявление того или иного механизма подвижности определяется структурой и жесткостью полимерной цепи [1, 2]. Так, в полимерах с повышенной скелетной жесткостью цепи в определенных условиях реализуется подвижность макромолекулы как целого [1], и в то же время при наличии гибкой структуры цепи обычно удается обнаружить подвижность боковых групп и небольших участков цепи [2]. Однако до настоящего времени наименее изученным является вопрос, в какой мере параметры наблюдаемых релаксационных процессов зависят от свойств окружающей среды, в частности от растворителя. Зависимость параметров процессов релаксации дипольной поляризации от термодинамического качества растворителя рассматривалась только для пластифицированных систем, в которых концентрация полимера составляла 50% и выше [3, 4].

Отсутствие данных для разбавленных растворов объясняется трудностью широко варьировать неполярные растворители при проведении диэлектрических исследований. Однако важность этих исследований определяется тем, что изучение молекулярной подвижности в разбавленных растворах в условиях отсутствия влияния межмолекулярного взаимодействия позволяет интерпретировать наблюдаемые явления на молекулярном уровне, и полученная информация может быть более однозначно связана со структурой макромолекулы и свойствами растворителя.

В данной работе приводятся результаты исследования релаксации дипольной поляризации поли-*n*-хлорстиrola (ППХС) в различных растворителях. При этом основное внимание было уделено рассмотрению влияния термодинамического качества растворителя на параметры релаксационного процесса.

Экспериментальная часть

ППХС был получен радикальной полимеризацией. Мономер очищали от ингибитора 3%-ным раствором KOH и сушили над MgSO₄. Полимеризацию проводили при 60° в присутствии перекиси бензоила. Полученный полимер переосаждали из растворов в бензоле гексаном и сушили до постоянного веса в вакууме при 80°. По определению характеристической вязкости $[\eta]$ в толуоле молекулярный вес полимера составлял $\sim 10^6$.

Кроме того, было проведено и исследование отдельных фракций этого полимера. Фракционирование проводили из растворов в бензоле гексаном. Молекулярные веса отдельных фракций определяли из соотношения [5]

$$[\eta] = 13,2 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0,645}$$

В качестве растворителей в работе использовали бензол, толуол, этилбензол, изопропилбензол (ИПБ). Все растворители были высушены над P₂O₅ и перегнаны. Для

определения качества растворителя измеряли характеристическую вязкость. Ниже приведены значения $[\eta]$ растворов ППХС во всех растворителях и вязкости растворителей при 20°.

| Растворитель | бензол | толуол | этилбензол | ИПБ |
|-----------------|--------|--------|------------|------|
| η , дл/г | 1,50 | 1,35 | 1,25 | 0,65 |
| η , спусзы | 0,63 | 0,57 | 0,68 | 0,79 |

Как видно, первые три растворителя по качеству значительно лучше, чем ИПБ. По данным работы [6], 0-точка в системе ППХС – толуол составляет –40°. С целью определения 0-точки в системе ППХС – ИПБ была использована методика, предложенная в работе [7]. 0-температуру определяли из зависимости температуры осаждения от объемной доли полимера в растворе, и она составляла 30°*. Исследование релаксации дипольной поляризации было проведено в интервале температур –100–80° на частотах 10^3 – $8 \cdot 10^7$ Гц. Методика измерения вещественной ϵ' и мнимой ϵ'' части диэлектрической проницаемости описана ранее в работе [8].

Результаты и их обсуждение

Рассмотрим результаты исследования релаксации дипольной поляризации растворов ППХС в толуоле, этилбензоле и бензole, которые являются хорошими растворителями для данного полимера.

На рис. 1, а приведена зависимость ϵ'' от температуры раствора ППХС в толуоле. Мольная концентрация полимера составляла 1,93%. Аналогичные зависимости были получены для растворов с концентрациями 1,33 и 3,86 мол. %. Как было показано ранее в работах [5, 6], положение ϵ''_{\max} не зависело от концентрации в растворах полиметилметакрилата в толуоле в пределах концентраций до 5%. Это же явление наблюдается в растворах ППХС в толуоле, в этилбензоле, в бензole. Зависимость ϵ'' от температуры ППХС в этилбензоле приведена для раствора с концентрацией 1,53% (рис. 1, б). Таким образом, в данном диапазоне концентраций полимера в растворе не наблюдается зависимости параметров релаксации дипольной поляризации от концентрации. Это позволяет рассматривать все явления на молекулярном уровне без учета межмолекулярного взаимодействия.

Время релаксации дипольной поляризации τ определяли из соотношения $\tau = 1 / 2\pi f_{\max}$, где f_{\max} – частота, на которой наблюдается максимальное значение ϵ'' . На рис. 2 приведена зависимость времени релаксации от обратной температуры для растворов ППХС во всех исследованных растворителях. Растворы ППХС в бензole не могли быть измерены во всем частотном интервале, использованном в работе, из-за сравнительно высокой температуры замерзания бензола. Однако значение τ при 40°, приведенное на рис. 2, хорошо совпадает со временем релаксации ППХС в толуоле. Таким образом, температурная зависимость времени релаксации растворов ППХС в хороших растворителях описывается соотношением

$$\tau = \tau_0 \exp(\Delta U / RT),$$

где U – энергия активации.

Из представленных данных видно, что в хороших растворителях (бензол, этилбензол, толуол) зависимость времени релаксации от обратной температуры описывается одной прямой. Параметры наблюдаемого процесса релаксации дипольной поляризации составляют: $\Delta U = 6,5$ ккал/моль, $\tau_0 = 0,7 \cdot 10^{-13}$ сек. и время релаксации при 20° $\tau = 4,0 \cdot 10^{-9}$ сек. Данные величины являются характерными для процессов релаксации дипольной поляризации винильных гибкоцепных полимеров в хороших растворителях [8, 9].

Как указывалось выше, характеристическая вязкость растворов ППХС в ИПБ значительно ниже, чем в бензоле, этилбензоле и толуоле. Кроме того, температура, при которой наблюдалось осаждение полимера из растворов ППХС в ИПБ при работе с концентрациями 2–3 вес. %, составляла 10–15°. Это свидетельствует о том, что в термодинамическом отношении изопропилбензол является плохим по качеству растворителем. Иссле-

* Определение 0-температуры было проведено Т. П. Степановой.

дование релаксации дипольной поляризации растворов в ИПБ проводилось в интервале температур -60 – 60° . Данный интервал температур включает как область истинного раствора (при $T > 20^\circ$), так и область расслаивания и гетерогенной системы, где полимер осаждается из раствора.

На рис. 1, *a* приведены зависимости ϵ'' от температуры для раствора ППХС в ИПБ, концентрация которого составляла 3,27 мол. %. Аналогичные данные были получены для растворов других концентраций. При

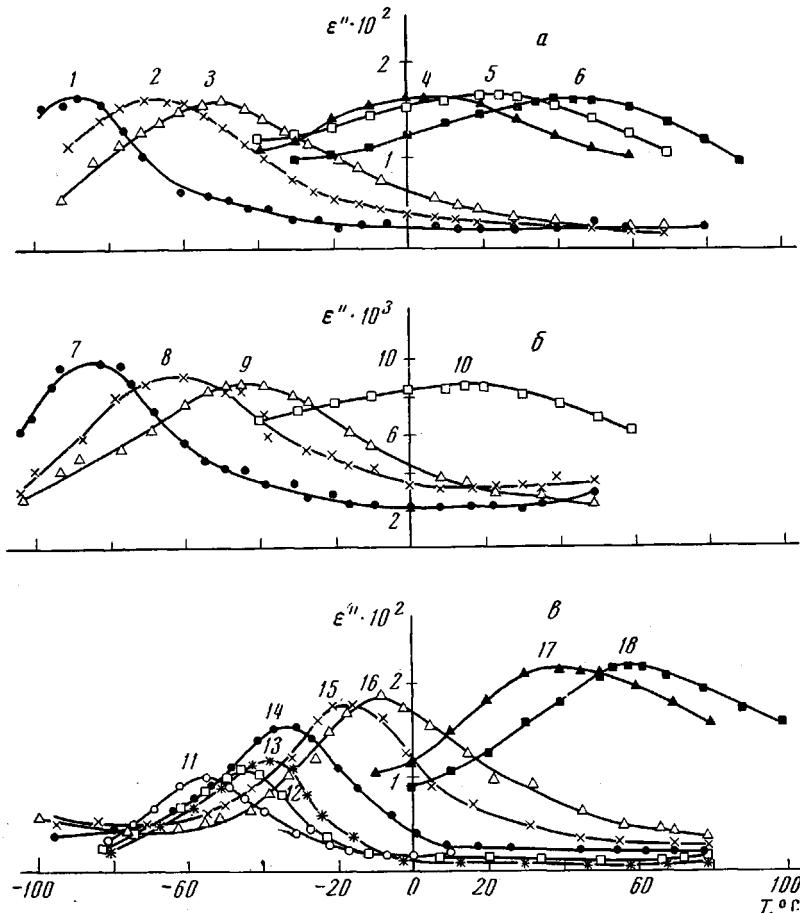


Рис. 1. Зависимость ϵ'' от температуры в растворах ППХС — толуол, 1,93% (*a*); ППХС — этилбензол, 1,53% (*b*) и ППХС — ИПБ, 3,3% (*c*) при $5 \cdot 10^4$ (1, 7, 14); $5 \cdot 10^5$ (2, 8, 15); $1,5 \cdot 10^6$ (3, 9, 16); $1,9 \cdot 10^7$ (4); $4,9 \cdot 10^7$ (5, 10, 17); $7,6 \cdot 10^7$ (6, 18); 10^3 (11); 10^4 (12) и $2 \cdot 10^4$ г/г (13)

этом, как и при исследованиях в хороших растворителях, положение ϵ''_{\max} по температурной шкале не зависело от концентрации. Это свидетельствует о том, что и при исследовании в плохих растворителях в диапазоне концентраций полимера до 5 % параметры процесса релаксации дипольной поляризации определяются внутримолекулярным взаимодействием, и в данном случае все явления также можно рассматривать на молекулярном уровне.

Зависимость времени релаксации от температуры приведена на рис. 2, *b*. Сопоставление этих данных с результатами исследования в хороших растворителях позволяет выявить влияние растворителя на параметры процесса релаксации дипольной поляризации. Как видно из рис. 2, в области высоких температур ($> 20^\circ$), где раствор является гомогенным, зависимость $\lg \tau - 1/T$ является прямолинейной так же, как и в хороших растворите-

рителях. Однако параметры процесса в плохом растворителе отличаются от соответствующих величин в хороших растворителях. Энергия активации увеличивается от $6,5$ до $9,3$ ккал/моль, а время релаксации при 20° изменяется от $4 \cdot 10^{-9}$ в хороших растворителях до $20 \cdot 10^{-9}$ сек. в ИПБ. τ_0 в этом растворителе составляет $0,5 \cdot 10^{-14}$ сек. Как указывалось выше, вязкости используемых в работе растворителей несколько отличались друг от друга. Ранее [10] некоторое изменение времени релаксации дипольной поляризации наблюдалось лишь в случае большого различия (в два — три раза) вязкостей растворителя. Увеличение времени релаксации в ИПБ со-

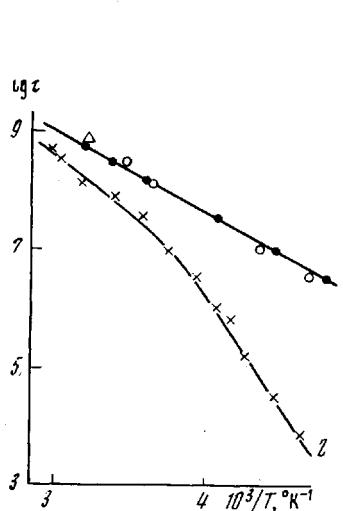


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость времени релаксации от температуры растворов ППХС в толуоле, бензоле и этилбензоле (1) и в ИПБ (2)

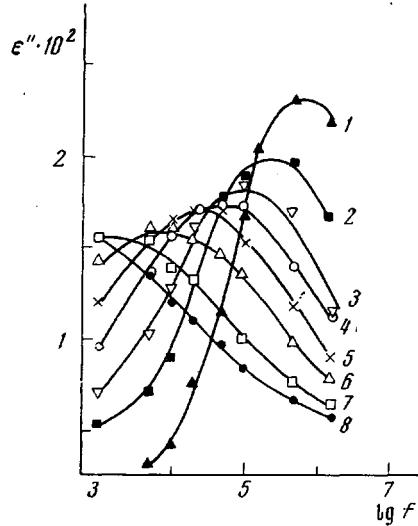


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость ϵ'' от частоты системы ППХС — ИПБ ($\phi_2 = 0,04$) при -20 (1); -30 (2); -35 (3); -40 (4); -45 (5); -50 (6); -55 (7) и -60° (8)

проводится уменьшением $[\eta]$ и небольшим увеличением вязкости растворителя. Однако из сопоставления результатов в хороших растворителях видно, что подобное же отличие в вязкости растворителей (~15%) при переходе от толуола к этилбензолу не оказывается на величине времени релаксации дипольной поляризации в этих растворителях. Таким образом, различие во временах релаксации в ИПБ, с одной стороны, и в хороших растворителях — с другой, не может быть обусловлено влиянием макроскопической вязкости растворителя на эту величину. Представленные данные свидетельствуют о влиянии термодинамического качества растворителя на внутримолекулярную подвижность полярных ароматических групп в ППХС. Ухудшение качества растворителя приводит к увеличению времени релаксации процесса дипольной поляризации.

Как указывалось выше, при температурах ниже 15° в растворах ППХС в ИПБ наблюдалось расслаивание системы, и при дальнейшем понижении температуры происходило высаживание полимера из раствора. Данное явление сопровождалось изменением параметров процесса релаксации дипольной поляризации. Как видно из рис. 2, б, в той области температур, где происходит помутнение раствора, наблюдается отклонение зависимости $lg \tau - 1/T$ от прямолинейной. При дальнейшем понижении температуры эта зависимость вновь становится прямолинейной, однако параметры наблюдаемого в данном случае процесса отличаются от параметров процесса, имеющего место в истинных растворах.

С целью более детального сопоставления характеристик процессов релаксации дипольной поляризации, которые наблюдаются в гомогенных растворах ППХС и в области гетерогенного раствора, рассмотрим результаты исследования растворов ППХС одной и той же объемной концентрации $\varphi_2 = 0,04$ в ИПБ в области низких температур и ППХС в толуоле. На рис. 3 приведены частотные зависимости ε'' раствора ППХС–ИПБ при -60 – 20° , анализ которых позволил определить основные параметры процесса релаксации дипольной поляризации данной гетерогенной системы. Энергия активации процесса релаксации составляет 18 ккал/моль, что

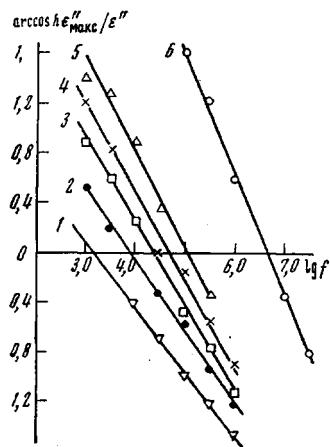


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость $\text{arccosh } \times \varepsilon''_{\text{max}} / \varepsilon''$ от частоты системы ППХС – ИПБ при -55 (1); -50 (2); -45 (3); -40 (4) и -35° (5) и системы ППХС – толуол при -40° (6)

Рис. 5. Зависимость параметра распределения времен релаксации от температуры при $\varphi_2 = 0,04$ (1) и $0,026$ (2)

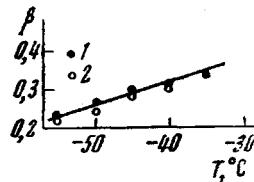


Рис. 5

почти в два раза превосходит соответствующую величину в истинных растворах ППХС. Различие в молекулярной подвижности в двух рассматриваемых системах четко проявляется и во временах релаксации процессов. Так, при -40° времена релаксации в растворе ППХС в толуоле и ППХС в ИПБ отличаются на два порядка. Дальнейшее понижение температуры приводит к увеличению этого различия.

Для количественной оценки величины параметра распределения времен релаксации был использован метод Фуосса – Кирквуда [11]. По наклону зависимости $\text{arccosh } \varepsilon''_{\text{max}} / \varepsilon''$ от $\lg f$ был определен параметр распределения времен релаксации β для систем с различной концентрацией в зависимости от температуры. На рис. 4 в качестве иллюстрации приведены зависимости $\text{arccosh } \varepsilon''_{\text{max}} / \varepsilon'' - \lg f$ ППХС – ИПБ с $\varphi_2 = 0,04$. Как видно из представленных данных, в изучаемой системе эти зависимости линейны, что позволяет оценить значение параметра распределения времен релаксации. Аналогичные зависимости были построены для системы ППХС – ИПБ другой концентрации ($\varphi_2 = 0,025$).

На рис. 5 приведена температурная зависимость β , определенная указанным выше методом, растворов двух концентраций. Видно, что наблюдается линейное изменение β от температуры, однако в отличие от имеющихся данных по изменению β в растворах полимеров (в данном случае гетерогенной системы) величина β не зависит от концентрации [8, 9]. На рис. 4 приведена также зависимость $\text{arccosh } \varepsilon''_{\text{max}} / \varepsilon''$ от $\lg f$ для раствора ППХС – толуол ($\varphi_2 = 0,04$) при -40° . Величина β для данного раствора составляет 0,45 по сравнению с $\beta = 0,30$ в системе ППХС – ИПБ при той же температуре. Расширение спектра времен релаксации в гетерогенном растворе ППХС – ИПБ наглядно проявляются и в зависимости $\varepsilon'' / \varepsilon''_{\text{max}}$ от $\lg f / f_{\text{max}}$, приведенных на рис. 6 для растворов ППХС – толуол и ППХС – ИПБ для одной и той же концентрации полимера ($\varphi_2 = 0,04$) при -40° .

Различия в диэлектрическом поведении растворов ППХС в толуоле и ППХС в ИПБ проявляется также и в зависимости ϵ''_{\max} от температуры. На рис. 7 приведены зависимости ϵ''_{\max} от температуры для двух указанных систем с одной и той же объемной концентрацией полимера. Как видно из представленных данных, при одном и том же числе полярных групп в единице объема величина ϵ''_{\max} в растворе ППХС в толуоле в ~1,5 раза больше, чем в системе ППХС – ИПБ. Зависимость ϵ''_{\max} от температуры также носит различный характер. Как видно из рис. 7, ϵ''_{\max} в растворе ППХС в толуоле не зависит от температуры, в то время как в системе ППХС – ИПБ имеет место линейное изменение зависимости от температуры.

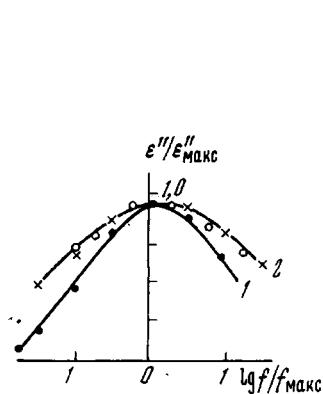


Рис. 6

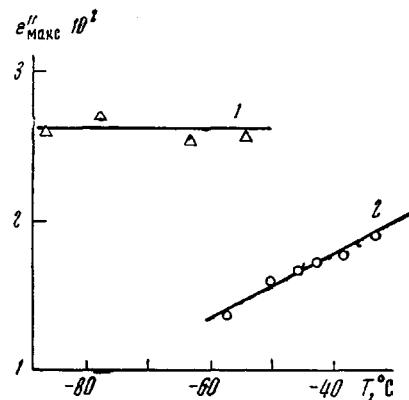


Рис. 7

Рис. 6. Зависимость $\epsilon'' / \epsilon''_{\max}$ от $\lg f / f_{\max}$ и ППХС – толуол (1) для ППХС – ИПБ (2) ($\varphi_2 = 0,04$)

Рис. 7. Зависимость ϵ''_{\max} от температуры для систем ППХС – толуол (1) и ППХС – ИПБ (2)

Таким образом, сопоставление диэлектрических характеристик растворов ППХС в толуоле и ППХС в ИПБ в области низких температур выявило существенное различие в характеристиках процессов релаксации дипольной поляризации.

При переходе от истинного раствора к гетерогенной системе происходит резкое уменьшение молекулярной подвижности полярных групп, которое характеризуется увеличением времени релаксации, энергии активации наблюдаемого процесса и расширением спектра времен релаксации.

Указанные выше различия в параметрах процессов релаксации дипольной поляризации в данных условиях отражают, по-видимому, изменение молекулярного взаимодействия в данных системах.

Таким образом, проведенное сопоставление показывает, что процесс релаксации дипольной поляризации в условиях ниже температуры осаждения характеризуется своими закономерностями. Несомненно, что при установлении механизма этого процесса необходимо учитывать сильное увеличение внутримолекулярного взаимодействия, которое наблюдалось при исследовании критической опалесценции в растворах полимеров [12]. Однако изменение параметров процесса релаксации дипольной поляризации при дальнейшем понижении температуры может быть связано и с изменением межмолекулярного взаимодействия в этих условиях.

Выводы

- Проведенное исследование релаксации дипольной поляризации полип-хлорстиrolа в растворителях, отличающихся по термодинамическому качеству, показало, что в хороших растворителях параметры процесса релаксации дипольной поляризации не отличаются друг от друга.

2. При ухудшении качества растворителя происходит увеличение времен релаксации и энергии активации процесса дипольной поляризации.
3. Показано, что ниже критической температуры происходит изменение параметров, характеризующих молекулярную подвижность. При этом наблюдается увеличение времени релаксации и энергии активации процесса релаксации дипольной поляризации.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
30 VII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. A. J. Vug, D. E. Roberts, *J. Chem. Phys.*, **51**, 406, 1969.
2. W. Stockmayer, *Pure and Appl. Chem.*, **15**, 539, 1967.
3. А. А. Тагер, А. И. Суворова, Ю. С. Бессонов, А. И. Подлесняк, И. А. Королева, Л. В. Адамова, М. В. Цилипокина, Высокомолек. соед., **A13**, 2454, 1971.
4. А. И. Суворова, Т. И. Шолохович, В. А. Соловьев, А. А. Тагер, Высокомолек. соед., **A14**, 2674, 1972.
5. *Polymer Handbook*, Ed. J. Brandrup, E. H. Immergut, 1966.
6. K. Kubo, K. Ogino, *Reports on Progress in Polymer Phys. in Japan*, **10**, 7, 1967.
7. C. F. Sognet, H. Ballagooijen, *Polymer*, **7**, 293, 1966.
8. Г. П. Михайлов, А. М. Лобанов, М. П. Платонов, Высокомолек. соед., **8**, 692, 1966.
9. A. North, P. Phillips, *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 1537, 1967.
10. М. П. Платонов, Диссертация, 1967.
11. R. Fuoss, J. Kirkwood, *J. Amer. Chem. Soc.*, **63**, 385, 1941.
12. В. Е. Эскин, А. Е. Несторов, Высокомолек. соед., **8**, 1045, 1966.

STUDY ON THE RELAXATION OF DIPOLE POLARIZATION OF POLY-*p*-CHLOROSTYRENE IN SOLVENTS

L. L. Burshtein, V. P. Maltsevskaya

Summary

The relaxation of dipole polarization of polyparachlorostyrene in various solvents has been studied. In solvents with good thermodynamic characteristics the parameters of the relaxation of dipole polarization do not differ. If the quality of the solvent is poorer, the relaxation times and the activation energy of the dipole polarization process increase.