

УДК 541.64:532.77

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
РАСТВОРОВ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА
В ХОРОШЕМ И ПЛОХОМ РАСТВОРИТЕЛЕ

*А. А. Тагер, В. Д. Красюк, В. Е. Древаль,
А. И. Суворова, Л. К. Сидорова, М. С. Котов*

Изучение наибольшей ньютоновской вязкости η_{ab} и дипольной релаксационной поляризации концентрированных растворов полиметилметакрилата (ПММА) в хорошем растворителе — толуоле и плохом растворителе — дигексиловом эфире щавелевой кислоты позволило рассчитать времена релаксации и свободные энергии активации процессов дипольной поляризации и вязкого течения. Показано, что величины времени релаксации дипольной поляризации τ , η_{ab} и свободная энергия активации ΔG_b и ΔG_d обоих процессов больше в растворах ПММА в плохом растворителе, чем в хорошем. Это свидетельствует о большей степени структурообразования в первых по сравнению со вторыми. Обнаруженные симбатные изменения τ , η_{ab} , ΔG_d , ΔG_b свидетельствуют об общности механизмов установления дипольной поляризации и вязкого течения в растворах ПММА.

К настоящему времени накоплен значительный экспериментальный материал по изучению молекулярной релаксации в полимерах диэлектрическим, механическим, акустическим и другими методами. Существующие теоретические и эмпирические закономерности, например уравнение Вильямса — Ландела — Ферри, говорят об общности ряда релаксационных явлений, о сопоставимости параметров, имеющих одинаковый физический смысл, но описывающих различные релаксационные процессы, например вязкоупругие и диэлектрические свойства растворов полимеров [1].

При построении теории дипольной поляризации жидкостей Дебаем было дано уравнение, связывающее время релаксации и вязкость [2]. Однако экспериментальные данные по сопоставлению вязкости и диэлектрических свойств существуют только для ограниченного круга жидкостей [3, 4]. Наибольший интерес представляют работы Смайса и его сотрудников, сопоставлявших свободные энергии активации вязкого течения и диэлектрической поляризации для ряда галоидопроизводных органических жидкостей [5, 6]. Фуосс и Кирквуд теоретически показали необходимость существования корреляции между диэлектрической релаксацией и вязкостью разбавленных растворов полимеров [7]. Аналогичные данные были получены Бики для концентрированных растворов поли-*n*-хлорстиrola [8]. В этой связи нам представлялось интересным проведение систематических исследований вязкостных и диэлектрических свойств одних и тех же растворов полимеров.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования был взят атактический полиметилметакрилат (ПММА) супсемзионной полимеризации с молекулярным весом $M = 4,54 \cdot 10^4$ и два растворителя: толуол (Т) и дигексиловый эфир щавелевой кислоты (ДГЩ). Известно, что толуол является хорошим растворителем ПММА, он смешивается с ним неограниченно в широком диапазоне температур [9]. Система ПММА — ДГЩ обладает верхней критической температурой смешения, равной 45°. Следовательно, ДГЩ при комнатной температуре является плохим растворителем ПММА, поэтому при этих условиях можно приготовить гомогенные растворы ПММА — ДГЩ только с объемной долей полимера $\varphi_2 > 0,4$.

Молекулярный вес полимера определяли по вязкости его бензольных растворов при 25° и рассчитывали по уравнению $[\eta] = 0,94 \cdot 10^{0.76}$ [10]. Применили перегнанный толуол марки «особо чистый»; ДГЩ синтезировали по методике [11]. Все константы растворителей совпадали с литературными данными.

Вязкость растворов в зависимости от их концентрации и температуры измеряли с помощью сдвигового пластометра и ротационного вискозиметра, описание которых дано ранее [12]. Исследовали растворы с φ_2 от 0,4 до 0,7 в области температур 25—75° при напряжении сдвига σ_t не более 10³ дин/см². При таких малых значениях σ_t растворы ПММА ведут себя как ньютоныкие жидкости. Растворы с φ_2 в области 0,4—0,6 прогревали в герметически закрытых колбах в течение 4 суток при 100°, затем колбу разбивали, извлекенный раствор, представлявший собой набухший полимер, скатывали в трубочку и помещали в рабочий цилиндр ротационного вискозиметра. Цилиндр с раствором для герметизации закрывали прокладкой из политетрафторэтилена, устойчивого к действию паров растворителя и температуры, и металлической крышкой. Зажатый в струбцинах цилиндр помещали в шкаф при 100° на 3 суток. За это время происходила окончательная гомогенизация образца и из него удалялись пузырьки воздуха. Растворы для испытания на пластометре готовили также в стеклянных колбах, но после 3 суток нагревания при 100° их извлекали из колбы, разрезали на мелкие кусочки и перепрессовывали дважды в пресс-форме при 50°. Таблетки снова помещали в колбу и нагревали в течение 4 суток при 100°. По истечении 7 суток колбы разбивали. Из растворов вырезали образцы в виде пластин весом 12—13 г, зажимали их между пластиинами пластометра и помещали в пресс-форму. Пресс-форму в эксикаторе выдерживали в течение 5—6 суток, чтобы дать возможность образцу отрелаксировать после запрессовки. На всех этапах операций контролировали концентрацию раствора. Заметной деструкции ПММА при использовании этих режимов не происходило.

Диэлектрические параметры измеряли для растворов с φ_2 от 0,4 до 1,0. Растворы с $\varphi_2 > 0,7$ готовили набуханием полимера в парах растворителя. Растворы с $\varphi_2 < 0,7$ в запаянных ампулах прогревали при 100° в течение недели для гомогенизации. Для приготовления образцов растворы помещали в пресс-форму. В зависимости от концентрации раствора и типа растворителя температуру прессования меняли от 25 до 150° и давление от 20 до 150 атм. Образец с диаметром ~30 мм и толщиной 0,1—0,2 мм с припрессованными к нему электродами из алюминиевой фольги помещали в измерительную ячейку, представлявшую собой плоскопараллельный конденсатор с круглыми никелированными электродами. Ячейка находилась в стеклянном цилиндрическом сосуде, в крышку которого впаяны молибденовые проводники, соединяющие ячейку с измерительной установкой.

Измерения диэлектрической проницаемости ϵ' и тангенса угла диэлектрических потерь $tg \delta$ вели с помощью моста Шеринга типа ТР-9701 на частотах 0,2; 0,4; 1; 5; 10; 20; 50; 100 и 150 кГц в температурном интервале —40—160°. Температуру измеряли хромель-копелевой термопарой, находящейся вблизи образца, концы которой были выведены на потенциометр ПП-63. Ошибки в определении ϵ' и $tg \delta$ не превышали 5 и 10% соответственно.

Результаты и их обсуждение

Вязкость растворов ПММА. Данные, аналогичные представленным на рис. 1, получены также при 40, 55 и 75°. Результаты исследования показывают, что вязкость концентрированных растворов ПММА в плохом растворителе на 2,5—3 десятичных порядка больше η растворов в хорошем растворителе, что согласуется с предыдущими исследованиями [13]. Зависимость относительной вязкости растворов от концентрации выглядит точно так же. Следовательно, различие в вязкостях растворов не связано с различием в вязкости растворителей, а является следствием взаимодействия их с полимером. При взаимодействии с хорошим растворителем имеющиеся в полимере структуры разрушаются значительно сильнее, чем при взаимодействии с плохим растворителем, молекулы которого внутри струк-

тур не способны проникать. Поэтому растворы ПММА в толуоле менее структурированы, чем растворы его в ДГЩ, и вязкость первых растворов значительно меньше.

Диэлектрические свойства растворов ПММА. Данные, аналогичные приведенным на рис. 2, были получены для растворов других концентраций. Из рисунка следует, что, как обычно, значение ϵ' с температурой изменяется по кривым с перегибом, а $\operatorname{tg} \delta$ — по кривым с максимумом. С увеличением частоты кривые зависимости $\epsilon = f(T)$ смещаются в сторону более высоких температур, а абсолютные значения ϵ' уменьшаются. Температура максимума $\operatorname{tg} \delta$ для всех исследованных систем по мере увеличения частоты сдвигается в сторону более высоких температур, а абсолютные значения $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ возрастают. Для системы ПММА — ДГЩ при объемной доле полярного растворителя $\sim 0,5; 0,6$ и низких частотах наблюдается резкое возрастание $\operatorname{tg} \delta$, связанное со сквозной проводимостью [14].

Полученные результаты свидетельствуют о температурно-частотной зависимости диэлектрических параметров, что характерно для релаксационных процессов. Для всех растворов ПММА, так же как и для самого полимера, наблюдается только одна область диэлектрических потерь, что совпадает с литературными данными и объясняется наложением дипольно-сегментальных и дипольно-групповых потерь при частотах более 100 Гц [15].

Из кривых зависимости $\operatorname{tg} \delta = \varphi(2\pi f)$ или $\operatorname{tg} \delta = \varphi(T)$, используя соотношение $2\pi f_{\max} : \tau = 1$, где f_{\max} — линейная частота поля, при которой $\operatorname{tg} \delta$ проходит через максимум при постоянной температуре, рассчитывали наивероятнейшее время релаксации τ .

Концентрационная зависимость τ изученных систем при 25° приведена на рис. 3. Аналогично она выглядит и при других температурах. Из рис. 3 следует, что с увеличением объемной доли рас-

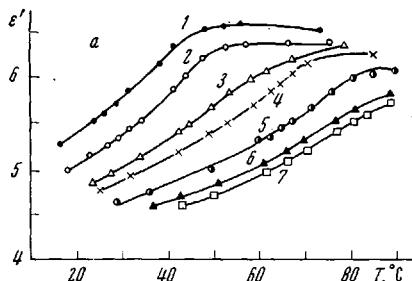


Рис. 2. Зависимости ϵ' (а) и $\operatorname{tg} \delta$ (б) от температуры для раствора ПММА — ДГЩ ($\varphi_2 = 0,7$) при частотах 0,2 (1); 1,0 (2); 5,0 (3); 10 (4); 50 (5); 100 (6) и 150 кгц (7)

творителя, время релаксации уменьшается от значения $2 \cdot 10^{-1}$ сек. для ПММА до значения $\tau \sim 10^{-5}$ сек. для раствора полимера с $\varphi_2 = 0,5$. При этом во всей исследованной области концентраций время релаксации эквивалентных растворов полимера в плохом растворителе больше, чем раствора в хорошем растворителе, что согласуется с результатами работ [16, 17].

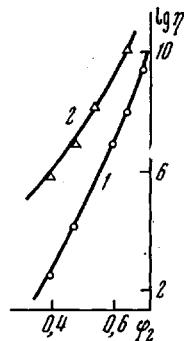
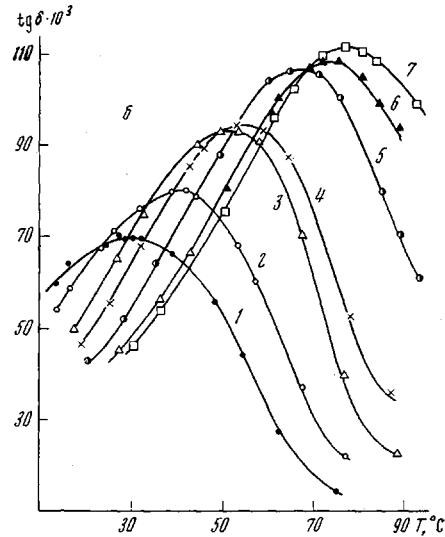


Рис. 1. Зависимость наибольшей ньютоновской вязкости растворов ПММА при 25° для ПММА — Т (1) и ПММА — ДГЩ (2) от концентрации



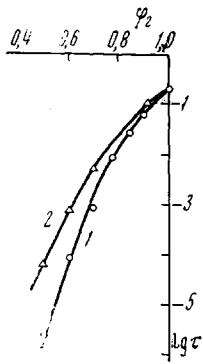


Рис. 3

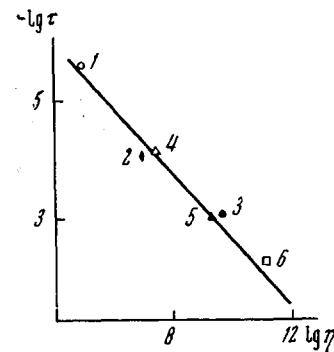


Рис. 4

Рис. 3. Изменение τ с концентрацией при 25° для ПММА – Т (1) и ПММА – ДГЩ (2)

Рис. 4. Зависимость τ от η растворов при 25° для систем ПММА – Т (1–3) и ПММА – ДГЩ (4–6) при $\varphi_2 = 0,50$ (1, 4); 0,62 (2); 0,70 (3); 0,60 (5) и 0,72 (6)

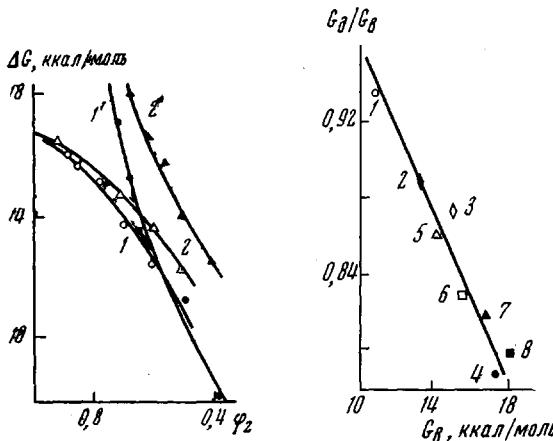


Рис. 5

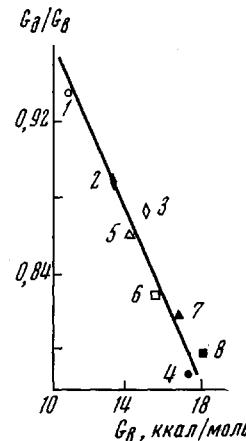


Рис. 6

Рис. 5. Концентрационная зависимость G_d (1, 2) и G_a (1', 2') при 25° для систем ПММА – Т (1, 1') и ПММА – ДГЩ (2, 2')

Рис. 6. Зависимость между свободными энергиями активации дипольной поляризации и вязкости для систем ПММА – Т (1–4) и ПММА – ДГЩ (5–8) при 25° и $\varphi_2 = 0,50$ (1, 5); 0,62 (2); 0,68 (3); 0,70 (4, 8); 0,55 (6) и 0,60 (7)

Эти данные находятся в хорошей корреляции с данными рис. 1 и свидетельствуют о том, что время релаксации диэлектрической поляризации и ньютонаовская вязкость раствора тесно связаны друг с другом: чем больше вязкость, тем больше время релаксации. При этом одних и тех же значений τ и η можно достичь, меняя соответствующим образом концентрацию раствора или природу растворителя. Следовательно, наблюдается суперпозиция влияния природы растворителя и концентрации на оба параметра (рис. 4). Это означает, что несмотря на изменения структуры растворов в широкой области составов механизм обоих релаксационных процессов одинаков. Этот вывод согласуется с данными Бики, который указывает на «существенную идентичность механизмов дипольной поляризации и вязкости» [8].

Если предположить, что между $\lg \tau$ и $\lg \eta$ сохраняется прямолинейная зависимость при всех значениях этих параметров, и экстраполировать

прямую рис. 4 в область более низких коэффициентов вязкости, то значению $\lg \tau = -13$ отвечает $\lg \eta = 3$. Это означает, что времени собственных колебаний атомов $\tau_0 = 10^{-13}$ сек. соответствует вязкость 10^{-3} пуз, на что обращал внимание еще Кобеко [18].

Повышенные значения времени релаксации растворов ПММА в плохом растворителе подтверждают положение о том, что единицами движения в растворах полимеров в плохих растворителях являются более крупные структурные образования [13]. Об этом же говорят величины свободных энергий активации G , рассчитанные нами на основании представлений Эйринга [19] по уравнениям

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{\Delta G_d}{RT}} \quad (1)$$

$$\eta = A_0 \cdot e^{\frac{\Delta G_b}{RT}}, \quad (2)$$

где ΔG_d и ΔG_b — свободные энергии активации процессов дипольной релаксационной поляризации и вязкости соответственно. При расчете, в согласии с Кобеко [18], мы исходили из представлений о постоянстве предэкспоненциальных членов в уравнениях (1) и (2) и считали $\tau_0 = 10^{-13}$, $A_0 = 10^{-3}$.

Из рис. 5 видно, что при разбавлении раствора ΔG_b и ΔG_d монотонно убывают, при этом оба параметра для раствора в плохом растворителе больше, чем в хорошем. Это подтверждает положение о том, что концентрированные растворы полимеров в плохих растворителях являются более структурированными системами [13, 16, 17].

На рис. 6 показана взаимозависимость этих же величин в координатах, предложенных Бики [8]. Обращает на себя внимание прямолинейность $\Delta G_d / \Delta G_b = f(\Delta G_b)$ и суперпозиция во влиянии природы растворителя и концентрации, что согласуется с данными рис. 4.

Таким образом, весь приведенный материал свидетельствует об общности механизмов процессов развития дипольной поляризации и вязкого течения растворов ПММА.

Уральский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
15 X 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963.
2. Г. Фрэлих, Теория диэлектриков, Изд-во иностр. лит., 1960.
3. E. R. Fitzgerald, R. F. Miller, J. Colloid. Sci., 8, 224, 1957.
4. K. V. Srivastava, J. Phys. Chem., 74, 152, 1970.
5. E. J. Hennelly, W. M. Heston, C. P. Smyth, J. Amer. Chem. Soc., 70, 4102, 1948.
6. Ч. Ф. Смайс, Изв. АН СССР, серия физич., 24, 25, 1960.
7. W. G. Hamielec, J. G. Kirkwood, J. Chem. Phys., 23, 1743, 1955; J. G. Kirkwood, R. M. Fuoss, J. Chem. Phys., 9, 329, 1941.
8. F. Bueche, G. Toksan, J. Polymer Sci., 7, A-2, 1385, 1969.
9. T. G. Fox, Polymer, 3, 111, 1962.
10. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1963.
11. Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, Band II, Berlin, 1920.
12. Г. В. Виноградов, И. М. Белкин, А. А. Константинов, Б. А. Рогов, С. К. Крашениников, А. Я. Малкин, И. В. Конюх, Заводск. лаб., 30, 864, 1964.
13. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, М. Курбаналиев, М. С. Лудкий, М. Е. Беркович, И. М. Грановская, Т. А. Чарикова, Высокомолек. соед., А10, 2044, 1968.
14. Сб. Электрические свойства полимеров, под ред. В. И. Сажина, «Химия», 1970.
15. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Д. А. Дмитроценко, Ж. техн. физики, 26, 1924, 1956.
16. А. И. Суворова, Т. И. Шолохович, В. А. Соловьев, А. А. Тагер, Высокомолек. соед., А14, 2674, 1972.
17. Л. Л. Бурштейн, В. П. Малиновская, Высокомолек. соед., А15, 73, 1973.
18. П. Кобеко, Аморфные вещества, Изд-во АН СССР, 1952, стр. 278.
19. С. Глесстон, К. Лейдлер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, Изд-во иностр. лит., 1948.