

УДК 541.64:537.226.31

**РЕЛАКСАЦИЯ ДИПОЛЬНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ
НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ,
ВНЕДРЕННЫХ В ПОЛИМЕРНУЮ МАТРИЦУ**

Т. И. Борисова, В. Н. Чирков

Изучение диэлектрической релаксации смесей полистирола с метоксибензолом, метоксинафталином и гидроксинафталином выявило две формы движения малой молекулы в полимерной матрице. Кинетические характеристики дипольной поляризации малых молекул как целого зависят от объема, полярности и содержания последних в полимере. Внутримолекулярное вращение групп малой молекулы определяется строением, в частности полярностью, этих групп и не зависит от объема всей молекулы.

Для дипольной поляризации многих низкомолекулярных органических соединений и их растворов характерно наличие двух процессов релаксации дипольной поляризации. В маловязких системах оба процесса располагаются в области 10^9 – 10^{10} Гц и сильно совмещены по шкале частот при температурах вблизи и выше комнатной. Один из этих процессов — с большими временами релаксации — связан с ориентационной поляризацией молекулы при ее вращении как целого, второй чаще всего может быть приписан внутримолекулярной подвижности или недебаевской поляризации, обусловленной, например, колебаниями относительно некоторого положения равновесия [1, 2].

Исследование диэлектрического поведения полярного низкомолекулярного вещества (НМВ), внедренного в полимерную матрицу, в ряде случаев также выявляет наличие двух процессов релаксации дипольной поляризации [3–7]. Вследствие взаимодействия с полимерными цепями движение малых молекул как целого в полимерной матрице существенно заторможено и времена релаксации на несколько порядков превышают таковые в жидкостях и в растворах. Поэтому диэлектрическое исследование подвижности малых молекул становится возможным в интервале звуковых частот поля. В полимерной матрице времена релаксации обоих процессов в НМВ могут отличаться на несколько порядков, что в ряде случаев допускает надежный анализ параметров каждого из процессов.

В данной работе рассмотрено диэлектрическое поведение систем, образованных гомогенными смесями полистирола (ПС) с НМВ: метоксибензолом (МБ), β -метоксинафталином (МН) и β -гидроксинафталином (ГН).

Цель настоящей работы — изучение механизмов дипольной поляризации растворителя или ограниченно совместимого НМВ в зависимости от строения и содержания их в полимерной матрице.

Изучены температурно-частотные зависимости угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$ и диэлектрической проницаемости ϵ' систем ПС — НМВ при частотах от 0,4 до 200 Гц и температурах от 20 до -180° . Содержание НМВ и ПС варьировали от 5 до 40 мол. %.

Пленки систем ПС — НМВ изготовлены горячим прессованием предварительно расщепленных в агатовой ступке навесок компонентов.

На рис. 1 в качестве примера представлены температурные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ образцов системы ПС — МБ, ПС — ГН и ПС — ГН с близким мольным содержанием НМВ. Кривые для образцов тех же систем другого количественного состава имеют аналогичный вид.

Для каждого образца ПС — НМВ наблюдаются две области диэлектрической абсорбции, величина и положение которых связаны с количеством и природой НМВ, введенного в полимер. В связи с этим, и учитывая выполненные ранее наблюдения диэлектрического поведения полимеров, содержащих НМВ, обе области могут быть приписаны релаксации диполь-

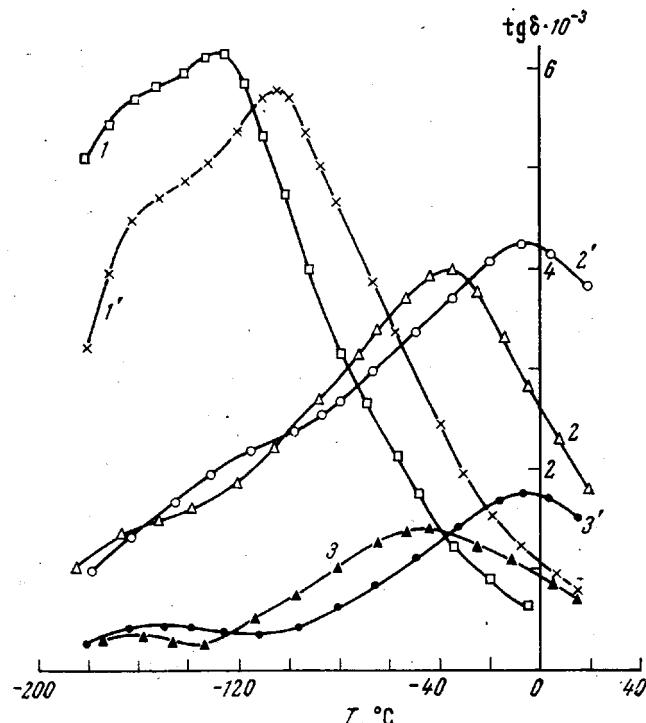


Рис. 1. Температурные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ ПС, содержащего 14 мол. % МБ (1, 1'), 11,3 мол. % ГН (2, 2') и 10,4 мол. % МН (3, 3') при частотах 1 (2, 3), 2,5 (1) и 100 кгц (1'-3')

ной поляризации молекул НМВ в полимерной матрице [3—7]. Область дипольной абсорбции ПС при данном содержании НМВ соответствует температурам выше 20° и на рисунке не показана.

Релаксационные процессы при -100 — -120° для МБ, -40 — -5° для ГН и -50 — -10° для МН связаны с дипольной поляризацией малой молекулы при ее движении как целого. Процесс отличается широким спектром времен релаксации: параметр распределения α (по Фуоссу и Кирквуду) составляет 0,1 и слабо растет с температурой.

Низкотемпературная область релаксации поляризации молекул НМВ в той или иной степени совмещена по шкале температур с описанной выше областью абсорбции. При этом температурное положение ее $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ определяется с точностью до 5 — 10° путем графических построений на основе кривых $\epsilon'' = \phi(T)$, используя две предпосылки (ϵ'' — фактор диэлектрических потерь). Во-первых, принимается аддитивность фактора потерь обоих процессов, во-вторых, кривая $\epsilon'' = \phi(T)$ высокотемпературного процесса считается симметричной относительно ϵ''_{\max} .

Кинетические параметры дипольной релаксации молекул НМВ как целого — наивероятные времена релаксации τ_4 и энергии активации U_4 ,

а также величины $\operatorname{tg} \delta$ в области максимума в зависимости от x_2 представлены на рис. 2 (x_2 — мольная доля НМВ в ПС). Энергия активации поляризации рассчитана по наклону зависимости $\lg \tau_1 = \varphi(1/T)$, имеющей прямолинейный характер.

При исследовании растворов полярных НМВ в бензоле, декалине, нуджоле (медицинское парафиновое масло) и других было установлено существенное влияние макроскопической вязкости растворителя на τ_1 [8]. Стеклообразная полимерная матрица моделирует экстремальную вязкую среду, поэтому τ_1 тех же НМВ в полимере, полученные линейной экстраполяцией зависимостей $\lg \tau_1 = \varphi(1/T)$ к комнатной температуре, при малых x_2 оказываются более высокими. Если в растворе τ_1 имеет величину порядка 10^{-11} сек. [8—11], то в среде ПС это значение возрастает до 10^{-10} (МБ) и 10^{-7} сек. (МН, ГН).

Макроскопическая вязкость среды не следует рассматривать как единственную причину изменения τ_1 , т. е. заторможенности движения НМВ в полимере. Несомненно, что на τ_1 и U_1 будут оказывать влияние также и взаимодействия между молекулами полимера и НМВ. Однако анализ τ_1 и U_1 НМВ, введенных в полимерные матрицы различного строения (например, в ПС и ПММА) [12], показал, что фактор структуры, в частности полярность полимерной матрицы, способен изменить время релаксации дипольной поляризации молекулы НМВ в пределах не более одного порядка, т. е. роль вязкости в увеличении τ_1 и U_1 превалирует.

τ_1 и U_1 увеличиваются с ростом содержания НМВ в образце, если система гомогенна. При нарушении гомогенности, т. е. при нарушении совместимости НМВ и полимера, как это имело место в образцах ПС—ГН при $x_2 > 0,2$, значения τ_1 , U_1 и $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ резко уменьшаются (рис. 2). В образцах с $x_2 > 0,4$ U_1 близко к энергии активации поляризации чистого ГН ($10,3$

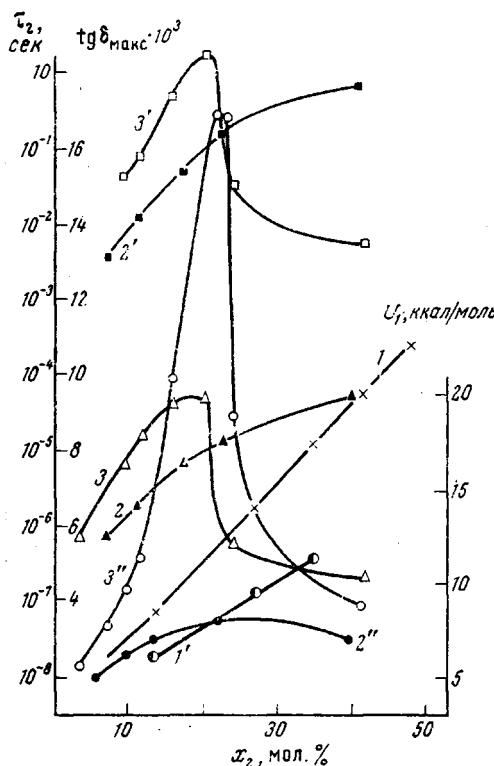


Рис. 2. Зависимости $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ при 10 кГц , наивероятного времени релаксации τ_1 (при -73°) и энергии активации U_1 поляризации молекул МБ (1, 1'), МН (2, 2', 2'') и ГН (3, 3', 3'') в ПС. Цифры без штрихов — U_1 , с одним штрихом — τ_1 и с двумя штрихами — $\operatorname{tg} \delta_{\max}$.

и $10,0 \text{ ккал/моль}$ соответственно); значения τ_1 на порядок ниже, а $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ существенно выше, чем в ГН.

Для образцов с однородным распределением НМВ в полимере, так же как и при исследовании тех же НМВ в растворе, наблюдается зависимость τ_1 и U_1 от объема и полярности молекулы НМВ. Объем молекулы, оцененный по способу, предложенному в [11], составляет $114, 143$ и $162 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$ для МБ, ГН и МН соответственно. Переход от МБ к МН, при котором строение полярного заместителя остается неизменным, вызывает увеличение τ_1 почти на пять порядков. В то же время сравнение τ_1 и U_1 МН и ГН показывает, что τ_1 и U_1 МН меньше таковых для ГН, несмотря на 13% -ное превышение объема. Причина этого может состоять в более высокой полярности и склонности к образованию водородных связей группы OH по срав-

нению с метоксильной, что ведет к усилению дипольных взаимодействий и агрегации молекул ГН.

Температурное положение $\text{tg } \delta_{\max}$ низкотемпературной области релаксации поляризации МБ и МН при одной и той же частоте практически совпадает. В ГН эта область диэлектрических потерь на $30-40^\circ$ смешена к высоким температурам. Совпадение температурно-частотных координат, а следовательно, и времен релаксаций τ_2 и энергии активации U_2 второй, низкотемпературной области дипольной релаксации МБ и МН позволяет судить о механизме подвижности, ответственной за данный процесс. В силу существенного различия объема и формы молекул МБ и МН отпадает трактовка этого процесса за счет движения молекулы как целого: за торможенного вращения вокруг какой-либо второй оси или колебательного движения относительно некоторого положения равновесия. Поэтому так же, как и в растворах, низкотемпературная абсорбция может быть приписана внутреннему вращению в пределах полярного заместителя ароматической молекулы. Кинетические параметры внутримолекулярного процесса дипольной поляризации не зависят от объема или формы всей молекулы. Более высокие в ГН, чем в МБ, температуры $\text{tg } \delta_{\max}$, а следовательно, и более высокие времена релаксации поляризации при внутреннем вращении в ГН могут быть объяснены торможением за счет взаимовлияния гидроксильных групп.

В отличие от τ_1 времена релаксации τ_2 практически не зависят от концентрации НМВ в образце, и при температурах, соответствующих наблюдению в данном частотном интервале, составляют $10^{-4}-10^{-7}$ сек. Экстраполяция кривой $\lg \tau_2 = \varphi(1/T)$ к 20° для МБ дает значения 10^{-12} сек., т. е. того же порядка, что и в растворе и в жидкости. Энергия активации внутримолекулярной диэлектрической поляризации НМВ в полимерной матрице несколько превышает значения для растворов [5].

Раздельное наблюдение двух областей диэлектрической абсорбции, соответствующих двум формам молекулярной подвижности НМВ в полимерной матрице, позволяет оценить примерный вклад (C_1 и C_2) каждого из процессов в дипольную поляризацию малой молекулы (C_1 — вклад, связанный с движением молекулы НМВ как целого, C_2 — вклад, обусловленный внутримолекулярными видами движения).

Так же, как и при изучении растворов и жидкости, C_1 и C_2 можно считать пропорциональными квадрату дипольного момента μ кинетического элемента, ответственного за данную область диэлектрической абсорбции, отнесенному к сумме квадратов составляющих дипольных моментов молекулы. В то же время для фактора потерь в области максимума справедлива связь $\varepsilon''_{\max} \sim \mu^2 \alpha$, где α — параметр распределения времен релаксации (по Фуоссу и Киркуду). Так как α для данных систем при температурах дипольной релаксации слабо зависит от температуры, вклад C_2 считали близким отношению $\varepsilon''_{2\max}/(\varepsilon''_{1\max} + \varepsilon''_{2\max})$, а $C_1 = 1 - C_2$. При этих условиях для C_2 при низких температурах получены значения 0,5 (МБ), 0,2 (МН) и 0,3—0,4 (ГН), падающие с увеличением концентрации НМВ в ПС. В растворе при 20° C_2 имеет более высокое значение: 0,6—0,7 для БМ [8—13], 0,4—0,5 для МН [8] и 0,3 для ГН, причем отмечено существенное влияние вида растворителя [15] и уменьшение C_2 с понижением температуры [16]. Последнее имеет место и для систем полимерная матрица — НМВ, т. е. процесс внутримолекулярной поляризации приобретает больший вес при измерениях в области более высоких температур.

Как уже указывалось, приведенные количественные оценки относятся к малым x_2 . При больших x_2 наблюдаемое увеличение τ_1 , U_1 и отклонение хода $\text{tg } \delta = \varphi(x_2)$ от линейного могут указывать на образование ассоциатов малых молекул в среде полимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. P. Poley, J. Appl. Sci. Res., *B4*, 337, 1955.
2. N. E. Hill, Proc. Phys. Soc., *82*, 723, 1963.
3. M. Davies, A. Edwards, Trans. Faraday Soc., *63*, 2163, 1967.
4. M. Davies, J. Swain, Trans. Faraday Soc., *67*, 1637, 1971.
5. Т. И. Борисова, В. Н. Чирков, В. А. Шевелев, Высокомолек. соед., *A14*, 1240, 1972.
6. В. А. Шевелев, В. Н. Чирков, Ж. структ. химии, *14*, 235, 1973.
7. Т. И. Борисова, В. Н. Чирков, В. А. Шевелев, Высокомолек. соед., *A15*, 2131, 1973.
8. E. L. Grubb, C. P. Smyth, J. Amer. Chem. Soc., *83*, 4873, 1961.
9. W. E. Vayghan, S. B. W. Roeder, T. Proverb, J. Chem. Phys., *39*, 701, 1963.
10. А. Е. Луцкий, В. А. Тромза, Ж. структ. химии, *11*, 421, 1970.
11. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, А. И. Китайгородский, Высокомолек. соед., *A12*, 494 1970.
12. Т. И. Борисова, В. Н. Чирков, Высокомолек. соед., *A15*, 2304, 1974.
13. D. B. Farmer, S. Walker, Canad. J. Chem., *47*, 4645, 1969.
14. F. K. Fong, C. P. Smyth, J. Phys. Chem., *67*, 227, 1963.
15. F. K. Fong, C. P. Smyth, J. Amer. Chem. Soc., *86*, 1585, 1963.
16. S. K. Garg, C. P. Smyth, J. Chem. Phys., *46*, 373, 1967.