

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (4) XVI

1974

№ 3

УДК 541.64:537

## ОСОБЕННОСТИ ДИПОЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИИ В ПОЛИЭФИРАХ ДИЕНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Л. В. Краснер

Изучена дипольная релаксация полиметилового эфира 4-этил-2,4-пентадиеновой кислоты и полипропилового эфира 4-этил-2,4-пентадиеновой кислоты в области температур  $-160\text{--}80^\circ$  и диапазоне частот  $60\text{--}300\text{ кГц}$ . Проведено сравнение полученных данных с характеристиками дипольной релаксации соответствующих гомологов полиалкилакрилатов, имеющих в своем составе такую же полярную группу. Установлено, что наличие двойной связи и двух объемных боковых групп приводит к увеличению заторможенности дипольно-сегментального движения. Показано, что дипольно-групповая релаксация в изученных полиэфирах диенкарбоновых кислот локализована в том же объеме, что и в полиалкилакриатах.

Полиэфиры диенкарбоновых кислот (ПЭДКК) составляют класс полимеров, отличительной чертой которых является наличие двойной связи в основной цепи макромолекулы и чередование полярных и неполярных боковых групп [1]. При изучении дипольных релаксационных процессов они могут быть сопоставлены с рядом полиалкилакрилатов, имеющих идентичную полярную группировку атомов.

Цель данной работы — изучение влияния строения представителей ряда ПЭДКК на молекулярное движение в широкой области температур. Исследована дипольная релаксация двух представителей рядов ПЭДКК: полиметилового эфира 4-этил-2,4-пентадиеновой кислоты (ПМЕП) и полипропилового эфира 4-этил-2,4-пентадиеновой кислоты (ППЕП).

### Экспериментальная часть

Полимеризацию мономеров проводили по радикальному механизму [1]. Полимеры представляли собой аморфные вещества. Исследование их ИК-спектров показало, что они имеют в области двойной связи структуру 1,4-транс. [2]. Полимеры пересаждали из их растворов в бензоле метиловым спиртом.

Измерения тангенса угла диэлектрических потерь  $\operatorname{tg} \delta$  и диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  проводили в области частот  $f=60\text{--}300\text{ кГц}$  при  $-180\text{--}80^\circ$ . Методика приготовления образцов для измерения  $\operatorname{tg} \delta$  и  $\epsilon'$  описана в работе [3].

### Результаты и их обсуждение

Из рис. 1, а видно, что у обоих полимеров наблюдается две области, где  $\operatorname{tg} \delta$  проходит через максимум. Высокотемпературные релаксационные процессы проявляются выше температуры стеклования  $T_c$ , определенной на рис. 1, б по излому зависимости показателя преломления  $n_D$  от температуры. Перемещение излома кривой для ППЕП к низким температурам показывает, что удлинение алифатической части полярного радикала приводит так же, как и для других гомологических рядов полимеров, к понижению  $T_c$  [4, 5]. Низкотемпературные максимумы на рис. 1, а лежат много ниже  $T_c$  и характеризуются очень широкими областями. На осно-

вании данных частотных зависимостей фактора диэлектрических потерь  $\epsilon''$  и диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  при различных температурах для ПМЕП и ППЕП (рис. 2, 3) построены зависимости логарифма частоты максимума от обратной температуры  $\lg f_{\max} = \varphi(\frac{1}{T})$  (рис. 4). Для релаксационных процессов выше  $T_c$ , связанных с релаксацией сегментов макромолекулы, эти зависимости представляются прямыми линиями с почти одинаковым наклоном. Видно, что прямая для ППЕП лежит в более низкотемпературной области, что указывает на меньшие времена релаксации высокотемпературного процесса у полимера с длинной боковой группой.

В случае низкотемпературных процессов наклоны прямых для ПМЕП и ППЕП значительно различаются, также определяя меньшую величину энергии активации и меньшие времена релаксации у полимера с более длинной боковой группой. Последний факт так же, как и общие элементы в строении мономерного звена, сближает рассматриваемые полимеры с полиакрилатами. Поэтому полученные результаты интересно сравнить с данными для соответствующих гомологов ряда полиэфиров акриловой кислоты, а именно с полиметилакрилатом (ПМА) и с полипропилакрилатом (ППА). Последние имеют в своем составе такие же полярные группы, как ПМЕП и ППЕП. Сравнение строения полимерных цепей соответствующих ПЭДКК и полиэфиров акриловой кислоты, показывает, что у полиакрилатов полярные группы расположены через один атом углерода, а у ПМЕП и ППЕП полярные группы через атом углерода чередуются с неполярными. При этом неполярная боковая группа имеет меньший объем, чем полярная. Такое строение должно приводить к ослаблению внутримолекулярных энергетических взаимодействий. Кроме того, у данных полимеров облегчено вращение вокруг одинарной связи, соседней с двойной. Отмеченные факторы могут уменьшать заторможенность внутримолекулярного вращения и увеличивать гибкость макромолекулы ПЭДКК по сравнению с полиакрилатами.

В таблице приведены кажущиеся энергии активации  $U_{\text{д.с}}$  и  $U_{\text{д.г}}$ , определенные из наклонов зависимостей  $\lg f_{\max}$  от  $1/T$  и температуры вымораживания  $T_b$  движений групп, ответственных за дипольно-групповую релаксацию, полученных при значении  $f=1 \text{ Гц}$  для соответствующих гомологов исследованных полиэфиров и полиакрилатов. Для последних дан-

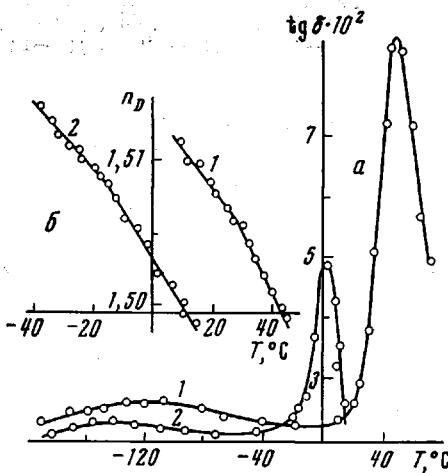


Рис. 1. Зависимость  $\text{tg } \delta$  при частоте 1 кГц (a) и  $n_D$  (b) для ПМЕП (1) и ППЕП (2) от температуры

#### Значения кажущихся энергий активации ПЭДКК и полиакрилатов

Полимеры	$U_{\text{д. с}}$	$U_{\text{д. г}}$	$T_c, ^\circ\text{C}$	$T_b, ^\circ\text{C}$
	ккал/моль	ккал/моль		
ПМА	45	8,3	11	-136
ПМЕП	54	7,5	27	-156
ППА	33	4,7	-39	-170
ППЕП	50	3,7	-15	-190

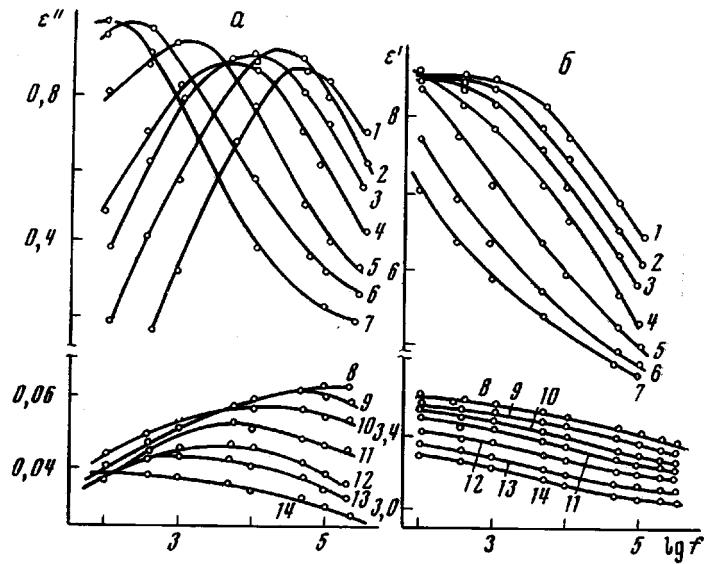


Рис. 2. Частотные зависимости  $\epsilon''$  (а) и  $\epsilon'$  (б) для ПМЕП при 80 (1); 75 (2); 70 (3); 65 (4); 60 (5); 55 (6); 50 (7); -85 (8); -90 (9); -100 (10); -110 (11); -120 (12); -125 (13) и -130° (14)

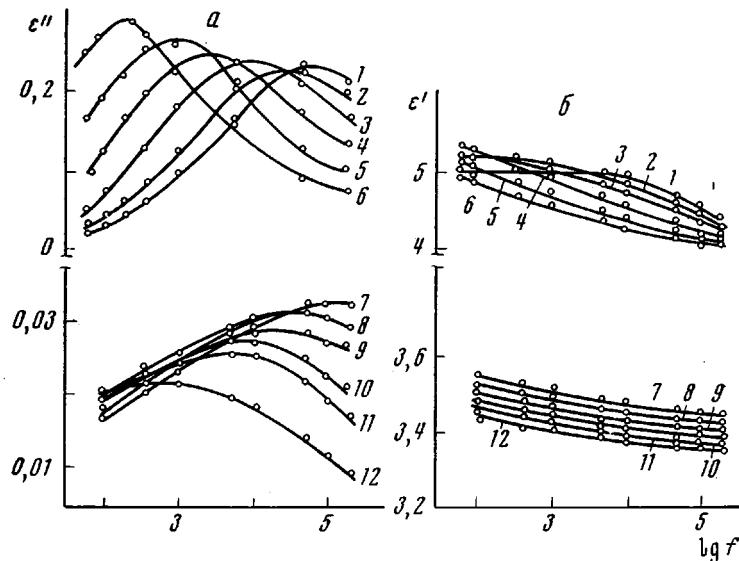


Рис. 3. Частотные зависимости  $\epsilon''$  (а) и  $\epsilon'$  (б) для ППЕП при 23 (1); 20 (2); 15 (3); 10 (4); 5 (5); 0 (6); -120 (7); -130 (8); -140 (9); -150 (10); -160 (11) и -170° (12)

ные получены на основании частотных зависимостей  $\epsilon''$  и  $\epsilon'$ , рассчитанных из результатов работы [3] и приведенных на рис. 5.

Видно, что величина  $U_{d.c}$  и температурная область высокотемпературной релаксации изученных полиэфиров характерна для дипольно-сегментального движения в аморфных полимерах. Сравнение с данными для поликарблатов показывает, что  $T_c$ , температура максимумов  $\text{tg } \delta$  и  $U_{d.c}$  в ПЭДКК выше. Этот факт и большие времена релаксации дипольно-сегментального процесса свидетельствуют об усилении заторможенности сегментального движения в изученных полиэфирах.

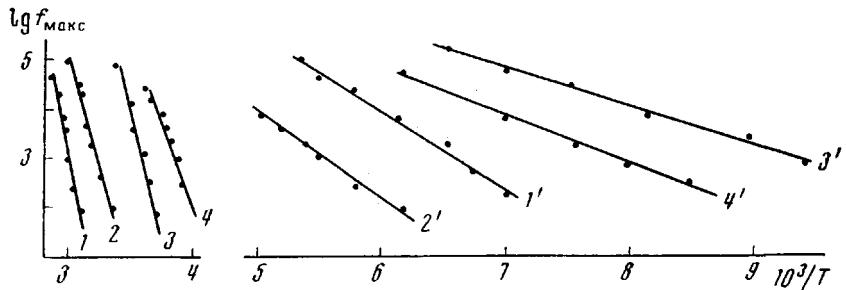


Рис. 4. Зависимость  $\lg f_{\max}$  от  $1/T$  для ПМЕП (1, 1'); ППЕП (2, 2'); ПМА (3, 3') и ППА (4, 4') при дипольно-сегментальной (1-4) и дипольно-групповой релаксации (1'-4')

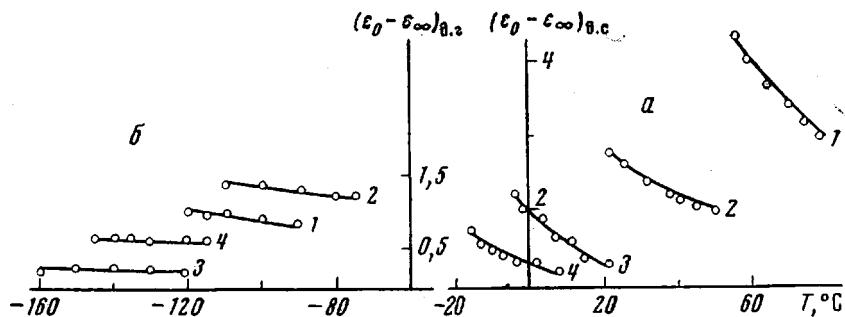


Рис. 5. Зависимость  $(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)_{d.c}$  (а) и  $(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)_{d.g}$  (б) от температуры для ПМЕП (1), ПМА (2); ППЕП (3) и ППА (4)

Из данных таблицы следует, что удлинение полярной группы понижает  $T_c$  и  $U_{d.c}$  в ряду ПЭДКК значительно меньше, чем в ряду полиакрилатов. Можно видеть, что различие в значениях  $U_{d.c}$  для ПМА и ППА составляет 12 ккал/моль, а для ПМЕП и ППЕП это различие всего 4 ккал/моль. Сравнение  $U_{d.c}$  можно провести и для гомологических рядов других винильных полимеров, строение боковых цепей которых отличается от рассматриваемых нами. Для соответствующих гомологов из ряда поливинильных эфиров жирных кислот разность между энергиями активации  $U_{d.c}$  составляет 17 ккал/моль, для простых полизифиров — 11 ккал/моль.

Одним из факторов, приводящих к повышению кажущейся энергии активации и времени релаксации дипольно-сегментального процесса релаксации в ПЭДКК, может быть «жесткая конформация», возникающая в области двойной связи, и увеличение стерического взаимодействия между боковыми группами при изгибе макромолекулы на этом участке. Последнее предположение подтверждается нивелированием влияния длины боковой группы на дипольно-сегментальную релаксацию. Вероятно, стерические взаимодействия могут быть сильнее у высших гомологов из-за большего объема бокового радикала.

На рис. 5 приведены зависимости величины дисперсии  $\epsilon_0 - \epsilon_\infty$  от температуры для сравниваемых полимеров.  $\epsilon_0 - \epsilon_\infty$  для ПМЕП и ППЕП выше, чем у полиакрилатов, и несколько быстрее падает с температурой. Большой дипольный вклад в данном случае должен определяться повышенным эффективным дипольным моментом  $\mu_{\text{eff}} = \mu_0 / g$  [6], так как число полярных групп в единице объема в полизифирах меньше, чем в полиакрилатах. Значение  $\mu_0$  (дипольного момента свободного мономерного звена) не может очень сильно различаться у полиакрилатов и полизифиров, поэтому полярные группы в обоих случаях одинаковы. Повышение  $\mu_{\text{eff}}$  должно

быть связано с уменьшением корреляции диполей, т. е. с большей величиной фактора  $g$  в ПЭДКК. Ослабление корреляции может происходить вследствие того, что полярные группы в полиэфирах расположены в макромолекуле дальше друг от друга, как это наблюдалось в работе [7].

$\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$  при низких температурах меньше, чем при высоких и почти не зависит от температуры в исследованной области. Величина дисперсии закономерно понижается с уменьшением числа полярных групп в единице объема.

Как видно из таблицы, дипольно-групповой процесс в ПЭДКК характеризуется малыми величинами кажущихся энергий активации, очень

близкими к тем, которые наблюдаются для аналогичного процесса в полиакрилатах. Небольшие величины  $U_{d,g}$  предполагают, что дипольно-групповая релаксация локализована в малых объемах. Строение макромолекул ПЭДКК позволяет думать, что групповое движение, вероятнее всего, связано с участком — CH — CH<sub>2</sub> —

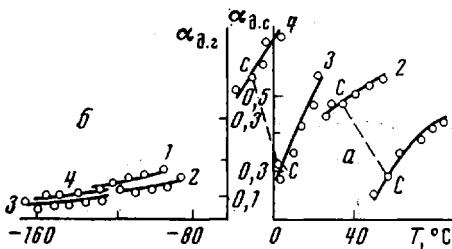


Рис. 6. Зависимость  $\alpha_{d,c}$  (а) и  $\alpha_{d,g}$  (б) от температуры для ПМЕП (1); ПМА (2); ППЕП (3) и ППА (4)

Различие в  $U_{d,g}$  для высших и велико и примерно одинаково;  $T_b$  у величин и поведения характеристик дипольно-групповых процессов в ПЭДКК и в полиакрилатах приводят к заключению о том, что эти процессы обусловлены релаксацией одинаковых групп атомов. Их движение несколько более свободно в ПЭДКК из-за удаленности полярных групп друг от друга.

На рис. 6 приведены температурные зависимости параметров распределения времен релаксации для дипольно-сегментального  $\alpha_{d,c}$  и дипольно-группового  $\alpha_{d,g}$  процессов в рассматриваемых полимерах.

Рост  $\alpha_{d,c}$  можно связать с перестройкой макромолекул при повышении температуры и с увеличением вследствие этого однородности структуры полимера. С этой точки зрения широкие спектры времен релаксации в ПЭДКК указывают на большую неоднородность структуры, которая, возможно, создается под влиянием того же фактора, что и заторможенность сегментального движения. Температурный коэффициент  $\alpha_{d,c}$  несколько выше у ПЭДКК, и так же, как в гомологических рядах сложных поливинильных эфиров, увеличивается при переходе к высшему гомологу.  $\alpha_{d,g}$  практически одинаков для исследованных полимеров и очень слабо зависит от температуры.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
22 VI 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Арбузова, В. М. Николян, Ж. органич. химии, 5, 2125, 1969.
2. И. А. Арбузова, В. Н. Ефремова, А. Г. Елисеева, Н. М. Михайлова, В. Н. Никитин, А. В. Сидорович, Н. А. Клушкин, Е. В. Кувшинский, Высокомолек. соед., A12, 697, 1970.
3. Г. П. Михайлов, Л. В. Краснер, Высокомолек. соед., 5, 1091, 1963.
4. И. А. Арбузова, Т. И. Борисова, О. Б. Ив, Г. П. Михайлов, А. С. Нигманходжаев, К. Султанов, Высокомолек. соед., 8, 926, 1966.
5. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Ж. теорет. физики, 28, 132, 1958.
6. Г. П. Михайлов, Л. Л. Бурштейн, Успехи физ. наук, 74, 3, 1961.
7. Л. Л. Бурштейн, Г. П. Михайлов, Высокомолек. соед., 1, 1824, 1959.