

УДК 541.64:537

ПРОЦЕССЫ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ В ТРЕХМЕРНЫХ
ПОЛИМЕРАХ ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТОВ

*В. Н. Гулявцев, Ю. М. Сивергин, Ю. В. Зеденев,
А. А. Берлин*

Для полимеров олигоэфиракрилатов (ОЭА) с небольшими олигомерными блоками характерно проявление двух областей дипольно-групповых потерь; область дипольно-сегментальных потерь не наблюдается вследствие начала термодеструктивных процессов и резкого увеличения потерь из-за электропроводности при дальнейшем повышении температуры. Область дипольно-сегментальных потерь в полимерах ОЭА наблюдается при увеличении размеров олигомерных блоков, когда она смешивается в сторону более низких температур.

Процессы диэлектрической релаксации в линейных полиакрилатах и полиметакрилатах детально исследованы в ряде работ [1–6].

В полимерах олигоэфиракрилатов (ОЭА), являющихся пространственно-сштымыми аналогами вышеназванных полимеров, эти процессы в широком температурном интервале почти не изучены. Наиболее полно исследован полимер триэтиленгликольдиметакрилата [7, 8, 9], а также проведены диэлектрические измерения ряда полимеров ОЭА при температурах выше комнатной [10]. Диэлектрические свойства полимеров с трехмерной структурой исследованы менее подробно, чем диэлектрические свойства линейных полимеров. В данной работе в общем плане изучения процессов молекулярного движения в полимерах ОЭА рассмотрены процессы диэлектрической релаксации в них.

Экспериментальная часть

Исследовали полимеры ОЭА на основе следующих тетрафункциональных соединений: α,ω -бис-(метакрилоилоксистиленоксикарбонилокси)этилен (МЭКЭ), α,ω -бис-(метакрилоилоксистиленоксикарбонилоксистилен) оксид (МЭКДЭ), α,ω -бис-(акрилоилоксистиленоксикарбонилоксиэтилен) оксид (АЭКДЭ), α,ω -бис-(метакрилоилоксистиленокси)адипоил (МЭА) и α,ω -бис-(метакрилоилоксистиленокси) себациноил (МЭС).

Соединения МЭКЭ, МЭКДЭ* и АЭКДЭ* получены взаимодействием монометакрилового илиmonoакрилового эфира этиленгликоля с бисхлорформиатом соответствующего гликоля [11]; МЭА – взаимодействием монометакрилового эфира этиленгликоля с дихлорантгидридом адипиновой кислоты [11] и МЭС – методом конденсационной теломеризации [12].

Измерения диэлектрических потерь проводили в интервале температур 100–500° К в частотном диапазоне 1–100 гц на приборе типа «мост Шеринга», а при частотах 400, 1000, 5000 гц на приборе МЛЕ-1.

При измерениях использовали ячейки диаметром 30 мм, образцы толщиной до 0,5 мм. Все измерения проводили в вакууме.

Результаты и их обсуждение

При трехмерной полимеризации по двойным связям образуются сетчатые полимеры, главные цепи которых (полиакрилатные или полиметакрилатные), сшиты олигомерными блоками, т. е. участками цепи оли-

* Авторы выражают благодарность Н. Л. Маршавиной за предоставление образцов этих олигомеров.

гомера между остатками кислоты акрилового ряда. Изменяя величину и природу олигомерных блоков, а также гибкость главных цепей (замена метильной группы атомом водорода), можно в весьма широких пределах варьировать свойства полимеров ОЭА, что обусловливает возможность применения полимеров ОЭА в самых различных областях.

При переходе от полимера МЭКЭ к МЭКДЭ происходит лишь увеличение длины олигомерного блока, а при последующем переходе к АЭКДЭ изменяется и гибкость главных цепей. В случае пары МЭА—МЭС у последнего полимера олигомерный блок больше на четыре метиленовые группы. Для названных выше полимеров ОЭА на температурной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\tan \delta$ характерно проявление трех релаксационных областей (рис. 1). Из частотных зависимостей тангенса угла диэлектрических потерь были построены зависимости $\lg v_{\max} = f(1/T)$ (рис. 2), по которым определяли температурные коэффициенты процессов релаксации согласно соотношению

$$E = -2,3 R \frac{\Delta \lg v_{\max}}{\Delta (1/T)} \quad (1)$$

Значения E и других параметров, характеризующих проявляющиеся в виде максимумов диэлектрических потерь области релаксации исследованных полимеров, приведены в табл. 1. Эти значения, а также линей-

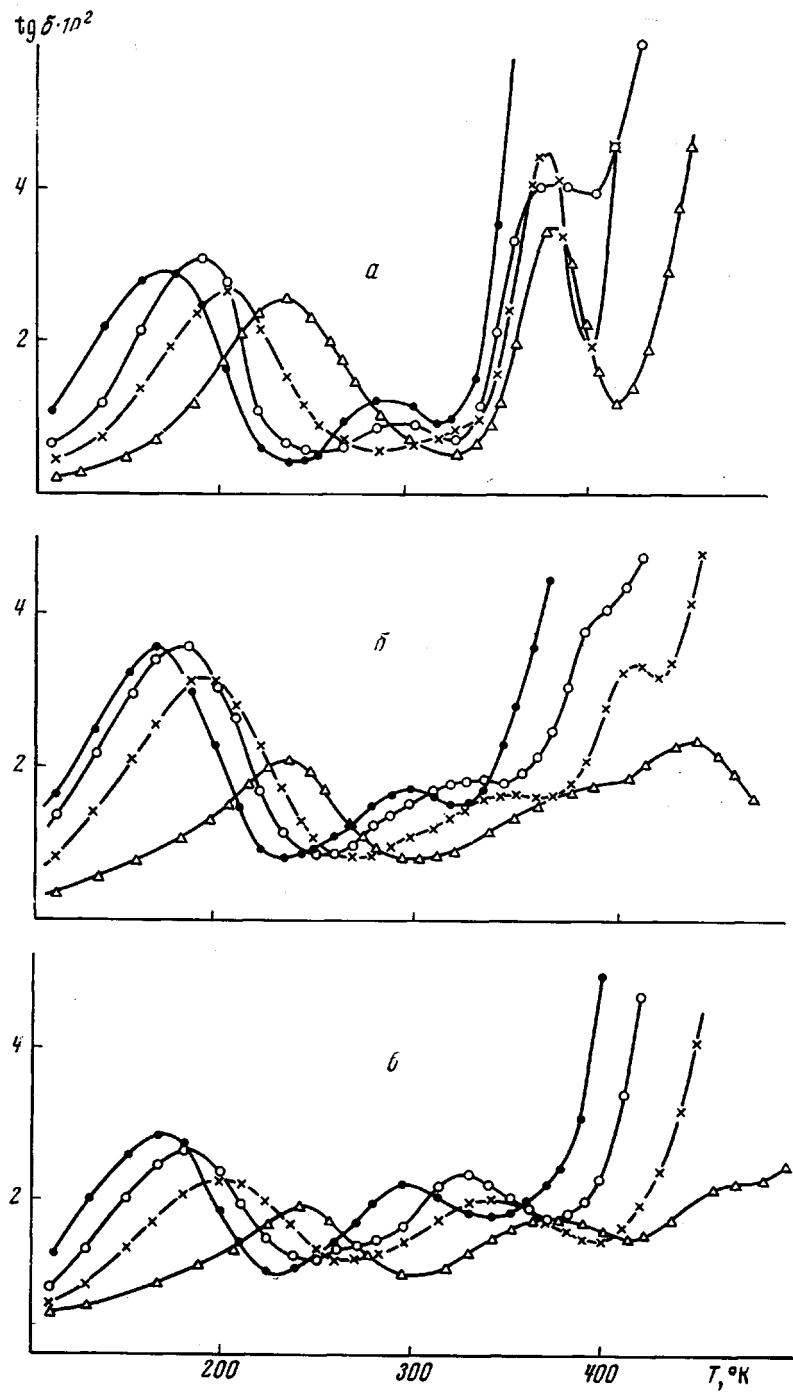
Таблица 1
Температурное положение переходов и значения $\tan \delta$ и E для полимеров ОЭА

Полимер	β' -процесс			β -процесс		
	T_{\max} ($v = 1 \text{ кг/с}$)	$\tan \delta_{\max} \cdot 10^2$	E , ккал/моль	T_{\max} ($v = 1 \text{ кг/с}$)	$\tan \delta_{\max} \cdot 10^2$	E , ккал/моль
МЭКЭ	240	2,0	6,9	365	1,8	26,5
МЭКДЭ	230	2,1	7,8	385	1,7	17,5
АЭКДЭ	225	2,6	9	285	1,2 *	—
МЭС	230	1,7	6,5	—	—	—
МЭА	220	1,6	6,5	380	1,4	17

* В АЭКДЭ β -процесс наблюдается лишь на частотах 1 и 10 Гц, а при значениях $T_{\max} = 372^\circ\text{K}$ и $\tan \delta_{\max} = 3,6$ (на частоте 1 кг/с) наблюдается α -процесс с $E = 61 \text{ ккал/моль}$.

ность зависимостей $\lg v_{\max} = f(1/T)$ позволяют заключить, что две релаксационные области в виде широких размытых максимумов на зависимостях $\tan \delta = f(T)$ обусловлены дипольно-групповыми процессами диэлектрической релаксации, вызванными локальной молекулярной подвижностью небольших участков сетки полимеров. Данные полимеры были исследованы ранее методом ЯМР широких линий [13, 14]. Для метакриловых производных обнаружено четыре кинетических перехода, обусловленных протеканием релаксационных процессов вследствие размораживания движения различных участков макрополимеров.

Низкотемпературный дипольно-групповой процесс, наблюдаемый диэлектрическим методом, связывается нами с подвижностью участков олигомерных блоков. В соответствии с ранее предложенной номенклатурой переходов [14] в полимерах ОЭА данный процесс обозначается как β' -процесс. Температурное положение этого дипольно-группового процесса хорошо согласуется с данными, полученными методом ЯМР, а также с результатами исследования полимеров данного класса механическим динамическим методом [15] (табл. 2). В данном случае диэлектрическая релаксация в основном определяется подвижностью кинетических единиц, включающих полярные сложноэфирные группы между метиленовыми



участками. При наименее низких температурах также реализуется подвижность концевых групп, стабилизированных примесями, и так называемых подвешенных групп, содержащих непрореагировавшие двойные связи на концах; при этом определенную роль в процессе диэлектрической релаксации могут играть сложноэфирные группировки этих групп. Наложение процессов диэлектрической релаксации от отдельных механизмов молекулярного движения (подвижность участков олигомерных блоков, концевых и непрореагировавших групп) обусловливает проявление данной релаксационной области (β' -процесс) в широком температурном интервале, причем с изменением частоты форма максимумов $\text{tg } \delta$

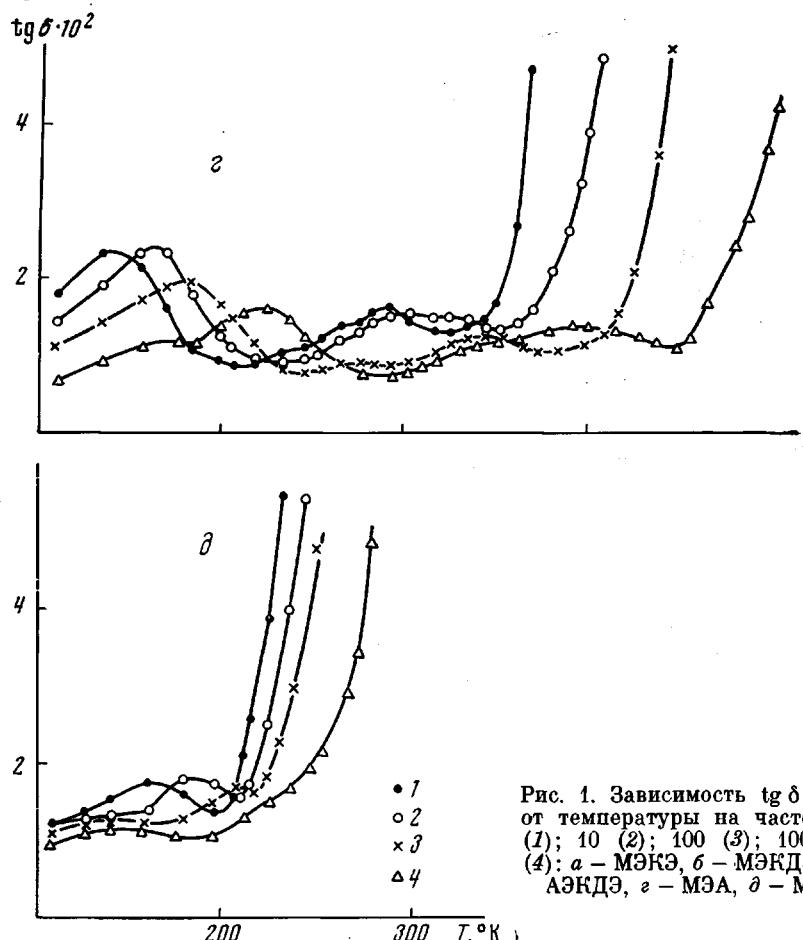


Рис. 1. Зависимость $\text{tg } \delta$ ОЭА от температуры на частоте 1 (1); 10 (2); 100 (3); 1000 Гц (4): а — МЭКЭ, б — МЭКДЭ, в — АЭКДЭ, г — МЭА, д — МЭС

(или ϵ'') изменяется, и на их низкотемпературной стороне может происходить проявление отдельных максимумов (рис. 3). Ранее при исследовании полимеров ОЭА методом ЯМР установлено, что наложение нескольких механизмов молекулярного движения, обусловливающих β' -переход, может приводить к искривлению зависимостей $\lg v_k = f(1/T)$ (v_k — частота корреляции).

Увеличение длины олигомерного блока приводит к смещению положения β' -процесса в сторону более низких температур (полимеры МЭКЭ, МЭКДЭ), в то время как в полимерах МЭКДЭ и АЭКДЭ, имеющих одинаковую длину олигомерного блока, температурное положение β' -процесса совпадает (рис. 3). В полимерах МЭА и МЭС также наблюдается различие для данного процесса, поскольку здесь более существенно отличаются размеры олигомерных блоков. Значения температурных коэффициентов времен релаксации для β' -процессов в полимерах ОЭА близки к значениям E дипольно-группового процесса в линейных аналогах, в частности для ряда поливиниловых эфиров [16].

Вторая релаксационная область, проявляющаяся в виде максимумов $\text{tg } \delta$ выше 260° К, как это видно из рис. 1 и 3 и табл. 1, также обусловлена дипольно-групповыми процессами диэлектрической релаксации. Методом ЯМР показано, что выше 260° К в полимерах ОЭА реализуется подвижность участков главных цепей совместно с прилегающими участками олигомерных блоков. Данный процесс молекулярного движения обозначен как β -процесс. В случае β -процесса основной вклад в диэлектрическую релаксацию вносит подвижность сложноэфирных групп, соседних с главными макроцепями. Поскольку относительная концентрация

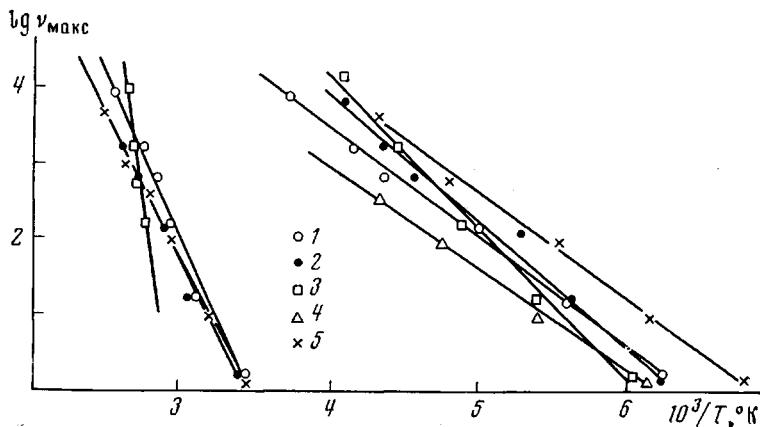


Рис. 2. Зависимость $\lg v_{\max}$ от температуры для полимеров ОЭА. Здесь и на рис. 3: 1 — МЭКЭ, 2 — МЭКДЭ, 3 — АЭКДЭ, 4 — МЭС, 5 — МЭА

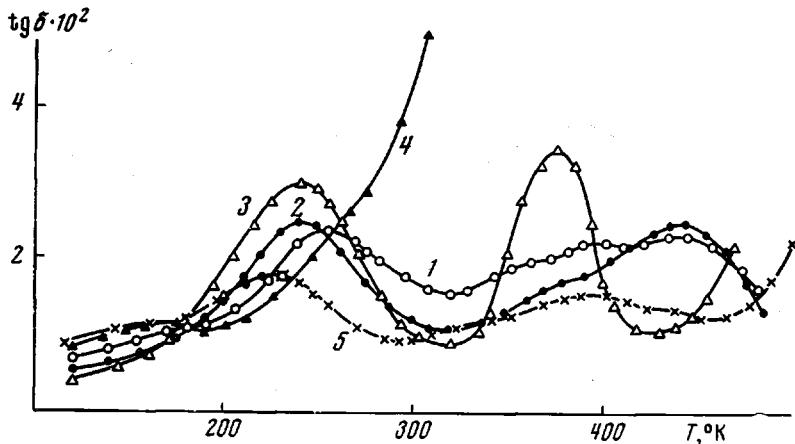


Рис. 3. Влияние длины и природы олигомерного блока на диэлектрические потери в полимерах ОЭА ($v=5000 \text{ гц}$)

таких групп, участвующих в процессе диэлектрической релаксации, меньше (не все группы данного типа участвуют в движении), значения $\tg \delta$ для β -процесса ниже. Температурные коэффициенты времени релаксации β -процесса в полимерах МЭКДЭ и МЭА одинаковы, а в МЭКЭ несколько больше (табл. 1); по-видимому, более короткий олигомерный блок затрудняет подвижность участков главных цепей. Полученные значения E также находятся в хорошем соответствии с данными, полученными для линейных полиметакрилатов (18–31 ккал/моль) [4, 5, 17] и для полимера α , ω -бис-(метакрилоилокситетраметиленокси)фталоил(МБФ) (29 ккал/моль) [10]. Температурное положение β -процесса, определенное тремя методами, хорошо согласуется (табл. 2).

Диэлектрическая проницаемость в области проявления дипольно-групповых процессов принимает значения от 4 до 7, а в дальнейшем в области температур стеклования может достигать 12. Такие значения ϵ' характерны для сильно полярных соединений и свидетельствуют о том, что процессы диэлектрической релаксации в полимерах ОЭА связаны в основном с подвижностью полярных сложноэфирных групп в различных участках сетки полимеров. Следует отметить, что близкие значения ϵ' получены для трехмерных полиуретанов [17]. Это позволяет предположить, что природа диэлектрической релаксации как в полиуретанах, так и в полимерах ОЭА одинакова и обусловлена подвижностью карбонильных групп. Из частотных зависимостей фактора диэлектрических потерь для

обоих дипольно-групповых процессов определены параметры распределения времен релаксации λ , найденные методом Фуосса — Кирквуда [18] из соотношения

$$\lambda = \frac{\text{Arsh}(\varepsilon''/\varepsilon''_{\max})}{\ln(w/w_{\max})} \quad (2)$$

Пример подобного расчета приведен на рис. 4.

Для низкотемпературного дипольно-группового процесса характерны значения λ , равные 0,65—0,75, а для β' -процесса равные 0,50—0,55. Значения параметра распределения одинаковы в указанных пределах для всех исследованных полимеров ОЭА и свидетельствуют о широких спектрах времен релаксации τ , описываемых дипольно-групповые процессы.

Третья релаксационная область на зависимостях $\operatorname{tg} \delta = f(T)$ обусловлена сегментальным движением в полимерах ОЭА, т. е. определяется дипольно-сегментальным процессом диэлектрической релаксации (α -процесс). В области дипольно-сегментального процесса потери стремительно растут (рис. 1), значения $\operatorname{tg} \delta$ возрас-

тают в десятки раз, особенно на низких частотах. Проявление процесса стеклования в данном случае маскируется резким возрастанием электропроводности, ибо при нагревании выше 400—440° К в полимерах ОЭА развиваются термодеструктивные процессы, являющиеся одной из причин роста электропроводности, о чем свидетельствует растрескивание образцов и газовыделение. Увеличение гибкости главных цепей, а также величины и гибкости олигомерных блоков сдвигает область стеклования в сторону низких температур [13, 14]. Так, в полимерах МЭКДЭ и особенно АЭКДЭ область проявления дипольно-сегментального процесса сдвинута в сторону низких температур по сравнению с полимерами МЭКЭ и МЭА (рис. 1). И дипольно-сегментальный процесс в первых двух полимерах проявляется в виде максимумов на зависимостях $\operatorname{tg} \delta$ от температуры.

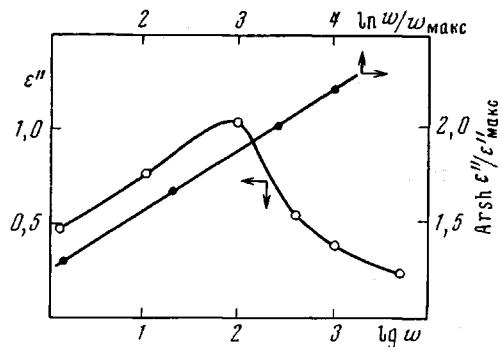


Рис. 4. Пример расчета параметра распределения времен релаксации (МЭКЭ, 210° К, β' -процесс)

Таблица 2

Температурное положение релаксационных областей в полимерах ОЭА, определенное разными методами *

Полимер	β' -процесс			β -процесс			α -процесс		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
МЭКЭ	203—219	190—250	164	290—300	280—320	288	433—443	370—440	410
МЭКДЭ	198—205	170—230	160	290—300	250—310	288	381—388	320—400	380
АЭКДЭ	205—215	180—240	163	270	240—300	280	368—375	300—380	360
МЭА	218—226	210—280	155	310	310—360	284	423—433	420—470	370
МЭС	163—193	180—230	162	—	230—300	230—240	—	—	—

* 1 — Динамический механический метод; 2 — ЯМР; 3 — диэлектрический.
П р и м е ч а н и е. Диэлектрические данные приведены на частоте 1, механические динамические — 30 гц, частота корреляции метода ЯМР 10^4 — 10^5 гц.

При исследовании методом ЯМР было показано, что для полимера МЭС наблюдается совмещение β - и α -переходов вследствие большой величины и гибкости олигомерного блока. Это проявляется и при диэлектрическом исследовании данного полимера: выше 220° К для него наблюдается резкое возрастание потерь вследствие совмещения β - и α -процессов. Значение температурного коэффициента E для дипольно-сегментального процесса может быть определено лишь для полимера АЭКДЭ и составляет 61 ккал/моль, что близко к значению E для полимера МБФ-2 [10]. Следует отметить, что интерпретация переходов, сделанная при изучении полимера на основе триэтиленгликольдиметакрилата [8] является ошибочной, как это следует из работ [13, 14] и результатов данной работы.

Хорошее совпадение результатов при исследовании полимеров ОЭА методами ЯМР и диэлектрических потерь, а также механическим динамическим методом (табл. 2) указывает на то, что всеми методами регистрируются одни и те же типы молекулярного движения. Кроме того, наблюдается определенная корреляция в проявлении релаксационных областей при диэлектрическом исследовании трехмерных полиуретанов и полимеров ОЭА.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
5 VI 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Ж. техн. физ., 28, 137, 1958.
2. Л. В. Краснер, Г. П. Михайлов, Высокомолек. соед., 1, 542, 1959.
3. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Успехи химии, 30, 895, 1961.
4. Т. И. Борисова, Г. П. Михайлов, М. М. Котон, Высокомолек. соед., A11, 548, 1140, 1969.
5. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Высокомолек. соед., 6, 1778, 1964.
6. Г. П. Михайлов, Л. Л. Бурштейн, В. А. Шевелев, В. П. Шибаев, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., A13, 2332, 1971.
7. В. П. Рощупкин, В. В. Кочервинский, О. Г. Сельская, Г. В. Королев, Высокомолек. соед., B13, 497, 1971.
8. А. А. Берлин, В. А. Тальков, С. Н. Аркина, Г. Е. Голубков, М. А. Гугина, Высокомолек. соед., A13, 613, 1971.
9. С. Н. Аркина, Диссертация, 1970.
10. Ю. М. Сивергин, Диссертация, 1966.
11. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. М. Стронгин, Н. Л. Маршавина, Ю. М. Альтшулер, Итал. патент 867410, 1970.
12. А. А. Берлин, Л. А. Сухарева, С. М. Киреева, М. М. Киселев, Ю. М. Сивергин, Высокомолек. соед., A16, 873, 1974.
13. В. Н. Гулявцев, Ю. М. Сивергин, Ю. В. Зеленев, Высокомолек. соед., A14, 2028, 1970.
14. В. Н. Гулявцев, Ю. М. Сивергин, С. М. Киреева, Ю. В. Зеленев, А. А. Берлин, Plaste und Kautschuk, 1971, № 8, 740.
15. В. Н. Федорова, Ю. М. Сивергин, Ю. В. Зеленев, Механика полимеров, 1972, 993.
16. W. G. McCrum, B. E. Read, G. Williams, Anelastic and dielectric effects in polymeric solids, New York – London – Sidney, 1967.
17. Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, Л. М. Сергеева, Структура и свойства полиуретанов, «Наукова думка», 1970.
18. R. Fuoss, J. G. Kirkwood, J. Amer. Chem. Soc., 63, 385, 1941.