

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVII

1975

№ 2

УДК 541.64 : 539.107 : 547 (39+538)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ
В СОПОЛИМЕРАХ МЕТИЛАКРИЛАТА С α -МЕТИЛСТИРОЛОМ
И В ПОЛИМЕТИЛАКРИЛАТЕ
В РАСТВОРЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Л. Л. Бурштейн, Д. А. Дмитриченко, В. П. Малиновская

Проведено исследование релаксации дипольной поляризации в растворах полиметилакрилата и сополимера метилакрилата (МА) с α -метилстиролом. Показано, что при увеличении содержания МА в сополимерах время релаксации дипольной поляризации уменьшается, что свидетельствует об увеличении кинетической гибкости и внутримолекулярной подвижности боковых полярных групп цепи. Полученные данные свидетельствуют об определяющем влиянии групп CH_3 на кинетическую гибкость в данных системах.

Одним из важных вопросов при исследовании кинетической гибкости полимерной цепи является выявление факторов, влияющих на локальную внутримолекулярную подвижность. Особый интерес в данном случае представляет изучение внутримолекулярной подвижности в цепях сополимеров, так как вариация состава и структуры сомономеров позволяет широко варьировать химическое строение и полярность полимерной цепи.

В данной работе с целью исследования влияния указанных выше факторов на внутримолекулярную подвижность полярных групп полимерных цепей исследована релаксация дипольной поляризации в сополимерах метилакрилата (МА) с α -метилстиролом и в полиметилакрилате (ПМА).

Релаксацию дипольной поляризации исследовали путем измерения диэлектрической проницаемости ϵ' и фактора диэлектрических потерь ϵ'' в интервале частот 10^4 – $2 \cdot 10^9$ Гц и температур -90 – 70° . Измерения данных характеристик в диапазоне частот 10^4 – 10^6 Гц выполнены на Q -метре типа Е9-4 в диапазоне частот $(1,9\text{--}7) \cdot 10^7$ Гц на установке, описанной в [1]. Для измерения на частотах $5 \cdot 10^8$ и $1,8 \cdot 10^9$ Гц использовали установки с коаксиальными резонаторами [2, 3], модифицированные для исследования температурных зависимостей ϵ' и ϵ'' жидких диэлектриков. Объем всех измерительных ячеек не превышал 4 см^3 .

В качестве объектов исследования использовали ПМА и сополимеры МА с МС. Мольное содержание МА X_2 в сополимерах составляло 0,4, 0,55, 0,66 и 0,87. Приготовление и свойства данных сополимеров описаны в работе [4]. Все измерения проводили в растворах толуола, концентрация полимера в которых не превышала 3 вес. %.

Используя данные рис. 1, а, были найдены времена релаксации дипольной поляризации из соотношения $\tau = 1/2\pi f_{\max}$, где f_{\max} — частота, при которой значение ϵ'' имеет максимальное значение (рис. 1, б). Из рис. 1 видно, что при увеличении содержания МА в сополимерах время релаксации уменьшается и положение ϵ'_{\max} сдвигается в область низких температур.

Времена релаксации, представленные на рис. 1, б (кривая 5), получены как из непосредственных измерений, проведенных для ПМА, так и из экстраполяции по результатам исследования зависимости времени релаксации сополимеров от состава.

Из рис. 2 видно, что для ПМА в толуоле значение $\lg \tau = -9,0$. Зависимости $\lg \tau - f(X_2)$ при других температурах позволяют построить зави-

симость $\lg \tau - 1/T$ для растворов ПМА в толуоле, которая приведена на рис. 1, б.

Рассмотрим количественные характеристики процесса релаксации дипольной поляризации в исследованных сополимерах и ПМА. Ниже приведены значения энергии активации U и τ .

X_2	0,4	0,53	0,66	0,87	1,0
U , ккал/моль	6,4	6,8	6,5	6,4	6,2
$\tau \cdot 10^{-9}$ при 227° К, сек.	30	18	9,0	3,0	1,0

Значение U в среднем составляет 6,5 ккал/моль. Эта величина является характерной для механизма локальной подвижности боковых полярных групп в карбоценных винильных полимерах [5].

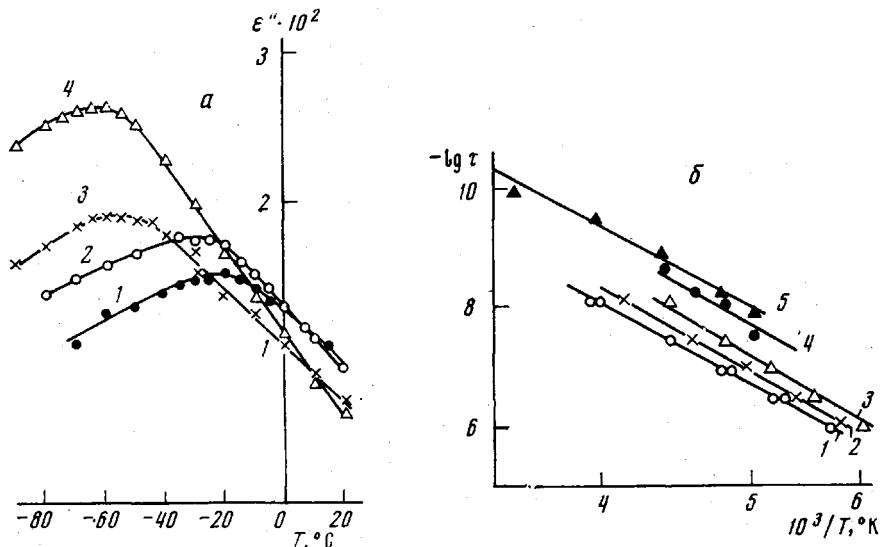


Рис. 1. Зависимость фактора диэлектрических потерь ϵ'' (а) и времени релаксации дипольной поляризации (б) от температуры ($f=1,9 \cdot 10^7$ эд) для сополимеров МА с МС, содержащих 0,4 (1); 0,55 (2); 0,66 (3) и 0,87 мол. % МА (4) и ПМА (5)

Особое внимание следует обратить на существенную зависимость времени релаксации от состава сополимера. Из приведенных данных видно, что при изменении содержания МА в сополимере от 0,4 до гомополимера (ПМА) время релаксации дипольной поляризации уменьшается в 30 раз. Изменение структуры полимерной цепи в сополимерах при вариации состава можно рассматривать с двух точек зрения. Во-первых, при введении неполярных звеньев МС существенно меняется полярность цепи и диполь-дипольное взаимодействие за счет разделения полярных монозвеньев МА. Во-вторых, увеличение числа звеньев МС в цепи сополимера связано с введением в полимерную цепь групп CH_3 , которые по данным исследования тех же систем в блоке оказывают существенное влияние на молекулярную подвижность [4]. Влияние группы CH_3 на локальную внутримолекулярную подвижность отмечалось также при исследовании полимеров методом поляризованной люминесценции [6]. Для того чтобы выяснить, какой из двух указанных выше факторов влияет на кинетические свойства полимерной цепи, необходимо сопоставить данные результаты с исследованием релаксации дипольной поляризации в сополимерах MMA со стиролом.

Из рис. 2 видно, что характер зависимости $\lg \tau - X_2$ совершенно различен для двух рассматриваемых систем сополимеров (данные для системы MMA — стирол взяты из работы [7]). Как известно, полярность мономер-

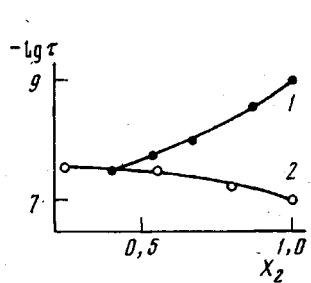


Рис. 2

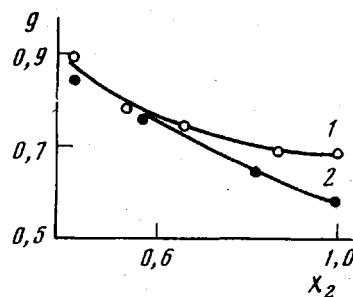


Рис. 4

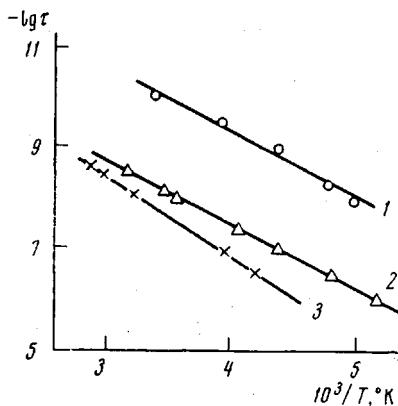


Рис. 3

ного звена, которая может быть оценена по дипольному моменту гидрированного мономера, в данных системах примерно одна и та же [8]. Однако в сополимерах МА - МС увеличение доли полярного сомономера уменьшает время релаксации дипольной поляризации, что свидетельствует об увеличении молекулярной подвижности боковой полярной группы. В то же время в сополимерах ММА - стирол время релаксации дипольной поляризации возрастает при увеличении доли ММА.

Отсюда следует, что диполь-дипольное взаимодействие, которое должно увеличиваться в цепи сополимера при возрастании содержания полярного сомономера (как МА, так и ММА), не является определяющим фактором в изменении кинетических свойств цепи.

В то же время при изменении состава данных сополимеров в цепях меняется число групп CH_2 в α -положении. В предельном случае гомополимеров при $X_2=1$ наблюдается наиболее резкое отличие во временах релаксации дипольной поляризации, которое в случае ПМА и ПММА составляет два порядка (при $-46^\circ \tau_{\text{ПМА}}=1 \cdot 10^{-9}$, а $\tau_{\text{ПММА}}=1 \cdot 10^{-7}$ сек.). Полученные данные свидетельствуют о том, что внутримолекулярная подвижность в полимерной цепи в значительной степени определяется наличием группы CH_2 в основной цепи полимеров.

Наличие этой группы в α -положении оказывает гораздо большее влияние на локальную подвижность боковых полярных групп, чем, например, удлинение алкильной боковой группы в полимергомологах ряда полиалкилметакрилатов [9] (рис. 3).

Увеличение числа групп CH_2 в боковой цепи для полигексадецилметакрилата ($n=15$) меняет время релаксации дипольной поляризации только в 5 раз.

В то же время отсутствие группы CH_2 в α -положении ПМА резко изменяет кинетическую жесткость цепи, о чем свидетельствует уменьшение

времени релаксации дипольной поляризации той же полярной группы в 200 раз.

Следует отметить, что группа CH_3 в гораздо меньшей степени влияет на термодинамическую жесткость полимерной цепи. Как известно, критерием термодинамической жесткости полимера наряду с размерами является величина дипольного момента и корреляционного параметра $g = \mu_{\text{eff}}^2 / \mu_0^2$, где μ_{eff} — дипольный момент, приходящийся на полярное монозвено цепи, μ_0 — дипольный момент свободной мономерной единицы (гидрированного мономера).

Как видно из рис. 4, изменение корреляционного параметра при больших содержаниях МА и ММА в сополимерах с МС [10] и стиролом [11] свидетельствует о различии в термодинамической жесткости в сополимерах ММА — стирол и МА — МС. Однако изменение в структуре полимерной цепи, связанное с различным количеством групп CH_3 в α -положении, меньше сказывается на величине корреляционного параметра, характеризующего термодинамическую жесткость, чем на времени релаксации дипольной поляризации, которое определяется кинетическими свойствами цепи.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
8 X 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Лобанов, М. П. Платонов, Заводск. лаб., 32, 488, 1966.
2. Д. А. Дмитриченко, А. М. Лобанов, Г. П. Михайлов, В. А. Шевелев, Заводск. лаб., 25, 1121, 1959.
3. Д. А. Дмитриченко, Заводск. лаб., 38, 38, 1972.
4. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Н. Н. Иванов, А. С. Нигманходжаев, Высокомолек. соед., 8, 2181, 1966.
5. Ю. Я. Готлиб, Сб. Релаксационные явления в полимерах, «Химия», 1972.
6. Е. В. Ануфриева, Ю. Я. Готлиб, М. Г. Краковяк, С. С. Скороходов, Высокомолек. соед., А14, 1430, 1972.
7. Г. П. Михайлов, А. М. Лобанов, М. П. Платонов, Высокомолек. соед., А9, 2267, 1967.
8. Т. И. Борисова, Л. Л. Бурштейн, В. П. Малиновская, Т. П. Степанова, Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, Высокомолек. соед., В13, 621, 1971.
9. Т. И. Борисова, Л. Л. Бурштейн, В. П. Малиновская, Т. П. Степанова, Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, Высокомолек. соед., А14, 2106, 1972.
10. Г. П. Михайлов, Л. Л. Бурштейн, В. П. Малиновская, Высокомолек. соед., А11, 548, 1969.
11. Г. П. Михайлов, Л. Л. Бурштейн, В. П. Малиновская, Высокомолек. соед., В9, 162, 1967.