

УДК 541.64:539.19:537.22

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ВРЕМЕНИ  
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ КООПЕРАТИВНЫХ  
ПРОЦЕССОВ В ПОЛИАКРИЛАТАХ И ПОЛИМЕТАКРИЛАТАХ

А. П. Стецовский, Л. В. Тарасова

В статье изложены результаты обработки опубликованных в печати в 1955–74 гг. исследований процессов диэлектрической релаксации в 30 различных полимерах акриловой и метакриловой кислот. Показано, что температурная зависимость среднего времени релаксации кооперативных процессов  $\tau_k$  во всех случаях удовлетворительно описывается уравнением

$$\tau_k = \tau_{0k} \exp \left( \frac{U_k}{2RT_c} \ln \frac{T+T_c}{T-T_c} \right),$$

причем  $\tau_{0k} = 10^{-15}$  сек. для всех рассмотренных веществ, а  $U_k$  зависит от строения главной цепи и увеличивается от 8,0 до 13,7 ккал/моль при замещении атома водорода в главной цепи на метильную группу, на атом хлора и при введении в главную цепь двойных связей. На основании проведенных расчетов рассмотрен механизм кооперативных процессов диэлектрической релаксации.

Механизм и основные закономерности кооперативных процессов диэлектрической релаксации в полимерах до настоящего времени изучены далеко не полностью. В частности, не существует достаточно обоснованного и общепринятого способа описания температурной зависимости времени релаксации этих процессов, отсутствует физически оправданное объяснение аномально больших значений кажущейся энергии активации, не однозначно решен вопрос о вырождении этого типа релаксации при повышенных температурах. В связи с этим представляет интерес обобщение и анализ накопленного в этой области экспериментального материала, что и является целью данной работы, в которой использованы результаты исследований диэлектрических свойств полиакрилатов и полиметакрилатов, опубликованные в статьях [1–32].

На рис. 1 представлены наиболее полные результаты исследований зависимостей  $\lg \tau_k = \varphi(1/T)$  ряда полиакрилатов и полиметакрилатов, опубликованные за последние 20 лет. Как можно видеть из рисунков, результаты, полученные разными авторами для одних и тех же веществ, практически совпадают. Диэлектрическое поведение образцов 1, 8 (рис. 1, а), 12, 21 (рис. 1, б) изучены наиболее подробно разными авторами в диапазоне частот, превышающем 8–14 порядков, причем для этих веществ имеются сведения о значениях  $T_c^*$ , определенных дилатометрически или методом ДТА. Это позволяет проверить возможность описания температурной зависимости времени релаксации эмпирическими формулами Вильямса – Ленделла – Ферри (ВЛФ) [16]

$$\tau = C_1 \exp \frac{C_2(T-T_c)}{T-T_2} \quad (1)$$

**Параметры диэлектрических релаксационных процессов в полиакрилатах и полиметакрилатах**

Образец, №	Название полимера	$U_K$	$U_{дг}^*$	$T_c$	$T_c^*$	$\lg \tau_{0дг}$
		ккал/моль				
1	ПМА	8,5	7,8[23] 14,0[7] 15,0[17]	283	284[27] 273[6]	14,8[23] 19,0[7] 21,6[17]
2	Полипропилакрилат	8,2	6,8[33] 4,7[27]	230	234[27]	14,2[33] 12,0[27]
3	Полигептилакрилат	8,2		192	197[28]	
4	Полидецилакрилат	8,0		191	188[28]	
5	Полиметилловый эфир 4-этил-2,4-пентадиеновой кислоты	9,7	7,5[27]	308	300[27]	15,0[27]
6	Полипропиловый эфир 4-этил-2,4-пентадиеновой кислоты	9,0	3,7[27]	246	258[27]	13,0[27]
7	ПММА		20,0[14] 21,0[5,9] 21,0[13]			20,0[14,9] 17,5[23]
8	Изотактический ПММА	11,0	24,0[5] 15,0[4] 9,7[14]	320		15,3[14] 19,0[4]
9	Синдиотактический ПММА	12,6	19,0[4] 21,0[14]	370	370[14]	19,3[14] 14,0[4]
10	Поли- $\alpha$ -хлорметилакрилат	12,5	8,9[22]	341		15,0[22]
11	Атактический и синдиотактический полиэтилметакрилат	11,4	24,0[12] 18,0[30] 24,0[13]	342	342[32] 338[34] 335[7]	
12	Изотактический полиэтилметакрилат	11,0		278	278[32]	
13	Поли- $\beta$ -хлорэтил- $\alpha$ -хлоракрилат	13,7	9,2[24]	361		15,6[24]
14	Поли- $\beta$ -хлорэтилметакрилат	13,0	9,2[22]	317		15,6[22]
15	Полипропилметакрилат	12,0		318		
16	Поли- $\gamma$ -хлорпропилметакрилат	12,8	9,6[22]	296		16,5[22]
17	Полибутилметакрилат	12,1	17,0[5] 28,0[12]	280	291[13]	
18	Синдиотактический полиизобутилметакрилат	12,4		326	326[32]	
19	Атактический полиизобутилметакрилат	12,7	18,0[5]	321	321[30]	
20	Изотактический полиизобутилметакрилат	11,4	11,0[5]	280		
21	Изотактический полибутилметакрилат	10,9		242		
22	Синдиотактический полибутилметакрилат	11,8		273		
23	Поли- $\delta$ -хлорбутилметакрилат	12,3	8,6[5]	271		18,2[5]
24	Полиамилметакрилат	12,2		255		
25	Полигексилметакрилат	11,4		259		
26	Полициклогексилметакрилат	14,6		339	339[34]	
27	Полигептилметакрилат	10,8		263		
28	Полиоктилметакрилат	11,7	26,0[12] 26,0[13]	225		
29	Полинонилметакрилат	12,3		240		
30	Полилаурилметакрилат	11,2		203		

и Дэвидсона – Коула [18]

$$\tau = C_2 \exp \frac{C_1}{T - T_2} \quad (2)$$

Результаты такого анализа, проведенного для ПБМА, представлены на рис. 2, на котором построены графики зависимостей

$$\lg \tau = \varphi \left( \frac{T - T_c}{T - T_2} \right) \text{ и } \lg \tau = \varphi \left( \frac{1}{T - T_2} \right),$$

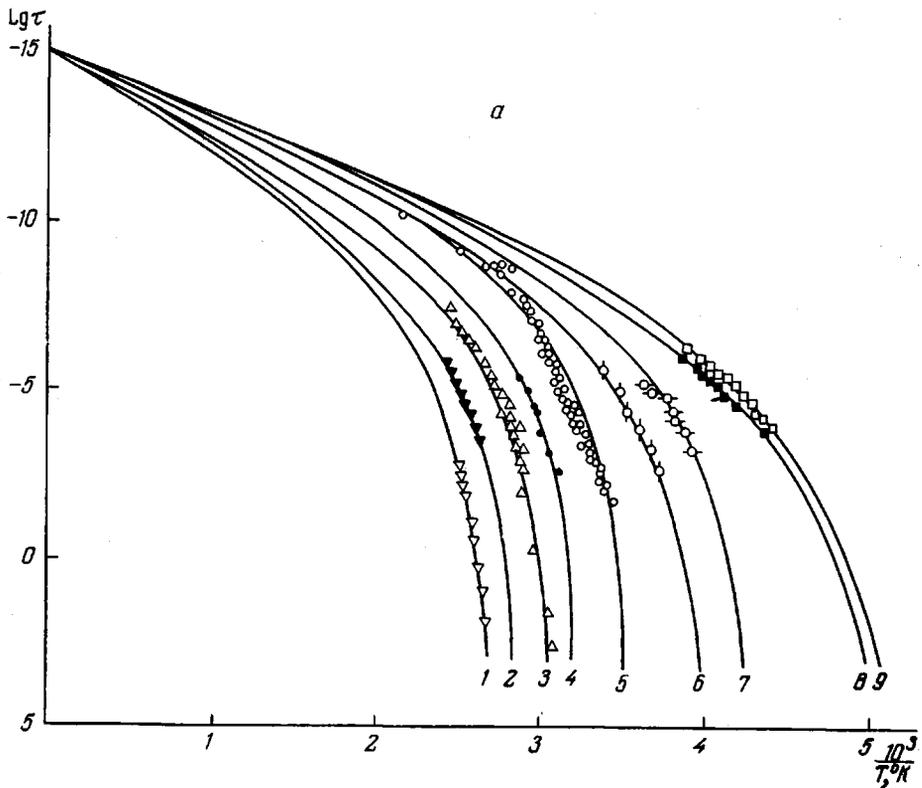


Рис. 1. Температурная зависимость времени диэлектрической релаксации кооперативных процессов

а: 1 — полимер 9 [4, 14], 2 — 10 [22], 3 — 8 [4, 14, 29], 4 — 5 [27], 5 — 1 [6, 10, 27], 6 — 6 [27], 7 — 2 [27], 8 — 3 [28], 9 — 4 [28]; б: 1 — 26 [30], 2 — 11 [30, 32, 33], 3 — 18, 19 [30, 32], 4 — 15 [31], 5 — 17, 20 [1, 8, 13, 30, 31], 6 — 12 [32], 7 — 29 [11, 30], 8 — 21 [1], 9 — 30 [11] (сплошными линиями построены графики зависимостей, вычисленные по уравнению (3) по значениям констант, приведенным в таблице)

вычисленные при значении  $T_2 = T_c - 50$  [19]. Как видно из рисунка, полученные зависимости проявляют совершенно четкое отклонение от прямых линий. Аналогичные результаты получены для образцов 1 и 12, при этом следует добавить, что удовлетворительной линейности графиков не удалось получить при изменениях  $T_2$  в интервале  $(T_c - 25^\circ) - (T_c - 75^\circ)$ . На основании этих исследований следует заключить, что уравнения (1) и (2) не применимы для описания экспериментальных данных о температурных зависимостях времени диэлектрической релаксации кооперативных процессов в полиакрилатах и полиметакрилатах в широком температурно-частотном интервале. В работах [20, 21] было показано, что зависимость времени диэлектрической релаксации кооперативных процессов от температуры в некоторых смолах удовлетворительно описывается уравнением

$$\tau_k = \tau_{0k} \exp \left( \frac{U_k}{2RT_c} \ln \frac{T+T_c}{T-T_c} \right), \quad (3)$$

где  $\tau_{0k}$  — предэкспоненциальный множитель,  $R$  — газовая постоянная,  $U_k$  — средняя энергия активации кооперативного процесса диэлектрической релаксации. Представляло интерес проверить применимость уравнения (3) для описания диэлектрического поведения рассматриваемых полимеров. В результате проведенного с этой целью комплекса расчетов, используя численные и аналитические методы решения трансцендентного уравнения (3) с использованием вероятностно-статистических методов обра-

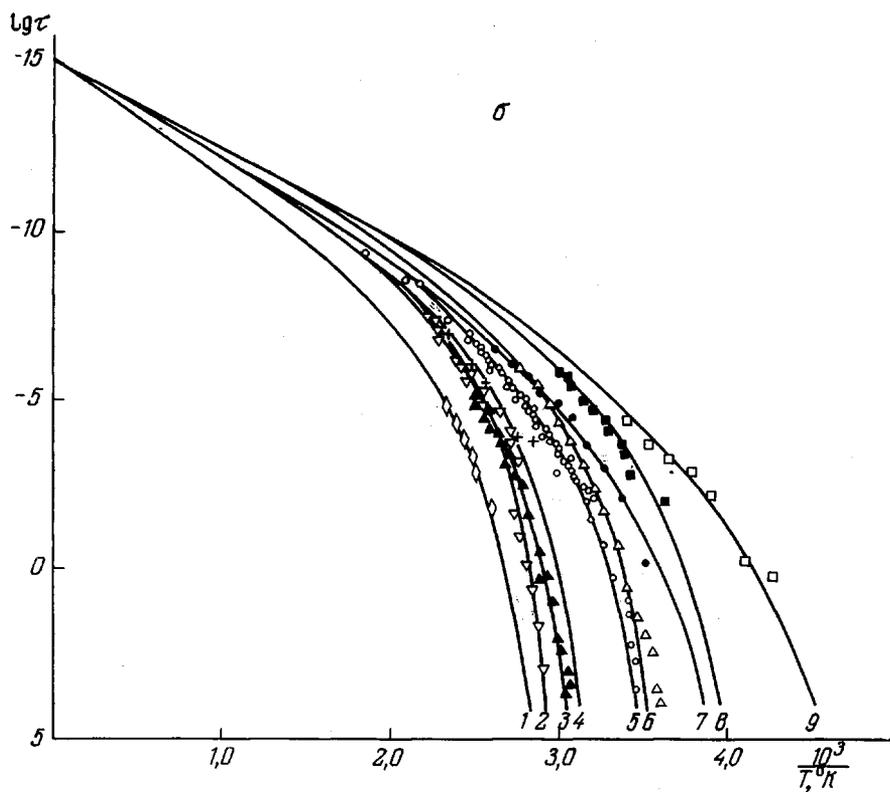


Рис. 1, б

ботки экспериментальных данных, для 30 изученных веществ были найдены наиболее вероятные значения параметров релаксационных процессов  $\tau_{0к}$ ,  $U_k$  и  $T_c$ , при которых эти данные описываются уравнением (3). Вычисленные значения параметров релаксации приведены в таблице. Используя эти значения, по уравнению (3) были рассчитаны теоретические зависимости  $\lg \tau_k = \varphi(1/T)$ , графики которых построены на рис. 1 сплошными линиями. Как можно видеть из рис. 1, все теоретические зависимости находятся в хорошем соответствии с экспериментальными данными. Это свидетельствует о применимости уравнения (3) для описания кооперативных процессов диэлектрической релаксации в полиакрилатах и полиметакрилатах, об этом же свидетельствует линейность зависимостей  $\ln \tau_k = \varphi\left(\lg \frac{T+T_c}{T-T_c}\right)$ , один из графиков которых (образец 17) построен на рис. 2.

В результате проведенных расчетов было установлено: значение  $\tau_{0к} = 10^{-15}$  сек. оказывается постоянным для всех изученных полимеров (рис. 1), рассчитанные значения  $T_c$  находятся в хорошем соответствии с  $T_c^*$ , найденными dilatометрически или методом ДТА. Следует обратить внимание на то, что значения  $T_c$  изменяются почти точно пропорционально молекулярной массе мономерного звена в рядах полиакрилатов, полиметакрилатов изо-, синдио- и атактического строения. Значения энергии активации находятся в определенной зависимости от структуры главной цепи полимера. Для полиакрилатов  $U_k = 8-8,5$  ккал/моль, появление двойной связи в главной цепи (образцы 5, 6) увеличивает  $U_k$  на 1-1,2 ккал/моль. Для синдио- и атактических полиметакрилатов  $U_k = 11,5-$

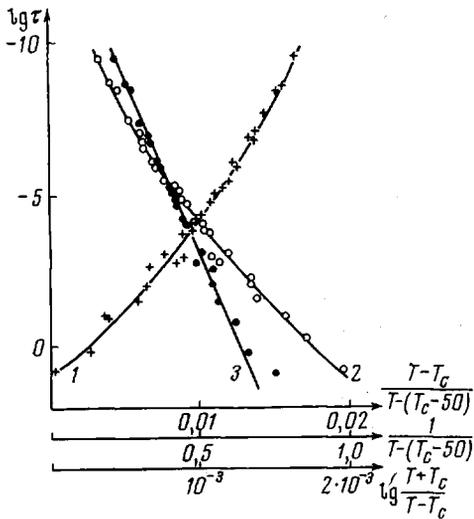


Рис. 2. Зависимости  $\lg \tau$  от  $(T-T_c)/[T-(T_c-50)]$  (1),  $1/[T-(T_c-50)]$  (2) и  $\lg [(T+T_c)/(T-T_c)]$  (3) для полибутилметакрилата

( $\tau_{0\text{дг}} = 10^{-14} - 10^{-21}$  сек.,  $U_{\text{дг}} = 7 - 20$  ккал/моль). Такой разброс значений можно объяснить только большими ошибками определения координат максимумов коэффициента потерь, особенно в тех случаях, когда максимум дипольно-групповых потерь завуалирован потерями других типов, и определение температуры или частоты максимума проводится графоаналитическим разделением потерь разных типов [5, 13 и др.]. В тех же случаях, когда групповые процессы достаточно четко выражены и изучены в сравнительно широком температурно-частотном интервале [22-24], обнаруживается практическое совпадение значений  $\tau_{0\text{дг}}$  и  $\tau_{0\text{к}}$ . При этом энергия активации  $U_{\text{дг}}$  оказывается на 20-30% меньше  $U_{\text{к}}$  (таблица) и приближается к величинам, наблюдаемым в разбавленных растворах этих полимеров  $U = 5 - 7$  ккал/моль [25]. Следует обратить внимание на то обстоятельство, что значение предэкспоненциального множителя релаксационного процесса в разбавленных растворах ПММА [26], также оказывается близким к значению  $10^{-15}$  сек.

На основании изложенного можно сделать вывод, что все процессы диэлектрической релаксации в полиакрилатах и полиметакрилатах характеризуются одинаковыми  $\tau_0 = 10^{-15}$  сек. (или очень близкими значениями  $\tau_0$ , различия между которыми не могут быть достоверно установлены на основании имеющихся экспериментальных данных).

Таким образом, в полимерах исследуемого класса имеют место два принципиально отличающихся процесса диэлектрической релаксации: дипольно-групповой и кооперативный. Несмотря на то, что при достаточно высоких температурах параметры этих процессов (энергия активации, времени релаксации) могут быть близкими, существующее различие между ними сохраняется. Оно заключается в том, что дипольно-групповой процесс является следствием простого перехода диполя через потенциальный барьер, а кооперативный — следствием перестройки расположения молекул кооперативной области.

В заключение авторы выражают благодарность М. И. Шахпаронову за просмотр рукописи статьи и критические замечания.

Центральный научно-исследовательский институт научно-технической информации и технико-экономических исследований

Поступила в редакцию  
20 VIII 1975

12 ккал/моль, а изотактических  $U_{\text{к}} = 11$  ккал/моль. Замещение метильной группы атомом хлора в полиметакрилатах на конце боковой цепи лишь едва заметно увеличивает энергию активации  $U$  на 0,5-1,0 ккал/моль, а в  $\alpha$ -положении главной цепи — приводит к возрастанию  $U_{\text{к}}$  на 1,5-3 ккал/моль. Отмеченные закономерности изменения значений  $U_{\text{к}}$  и  $T_c$  представляются физически оправданными с точки зрения современных представлений о взаимосвязи молекулярно-кинетических свойств полимерных цепей с их физической природой и строением.

Как можно видеть из таблицы,  $\tau_{0\text{дг}}$  и  $U_{\text{дг}}$ , характеризующие дипольно-групповые процессы, по данным разных авторов, колеблются в очень широких пределах даже для одних и тех же веществ

## ЛИТЕРАТУРА

1. Т. И. Борисова, Л. Л. Бурштейн, Г. П. Михайлов, Высокомолек. соед., 4, 1479, 1962.
2. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Высокомолек. соед., 6, 1778, 1964.
3. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Сб. Релаксационные явления в полимерах, «Машиностроение», 1968, стр. 572.
4. Y. Ishida, S. Togami, K. Yamafuji, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, B222, 16, 1968.
5. Г. П. Михайлов, Л. В. Краснер, Л. Л. Бурштейн, Сб. Релаксационные явления в полимерах, «Машиностроение», 1968, стр. 579.
6. Г. П. Михайлов, Сб. Релаксационные явления в полимерах, «Машиностроение», 1968, стр. 76.
7. D. Brouckere, G. Offergeld, J. Polymer Sci., 30, 105, 1958.
8. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, А. С. Нигманходжаев, Высокомолек. соед., 8, 969, 1966.
9. J. Hirose, G. Wada, Rept. Progr. Polymer Phys. Japan, 10, 439, 1967.
10. Г. П. Михайлов, А. М. Лобанов, Д. М. Миржамилов, Высокомолек. соед., A10, 826, 1968.
11. G. Williams, D. C. Watts, Trans. Faraday Soc., 67, 2793, 1971.
12. H. Sasabe, S. Saito, Rept. Progr. Polymer Phys. Japan, 11, 373, 1968.
13. H. Sasabe, S. Saito, J. Polymer Sci., 6, A-2, 1401, 1968.
14. H. Shindo, J. Murakami, H. Yamamura, J. Polymer Sci., 7, A-1, 297, 1969.
15. Y. Ishida, J. Polymer Sci., 7, A-2, 1835, 1969.
16. M. L. Williams, P. F. Landel, J. D. Ferry, J. Amer. Chem. Soc., 77, 3701, 1955.
17. Y. Ishida, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 174, 124, 1961.
18. D. W. Davidson, R. H. Cole, J. Chem. Phys., 19, 1484, 1951.
19. G. Adam, J. H. Gibbs, J. Chem. Phys., 43, 139, 1965.
20. А. П. Стречовский, В. К. Иващенко, Л. В. Гарасова, Г. А. Сорокин, Высокомолек. соед., B16, 535, 1974.
21. А. П. Стречовский, Высокомолек. соед., A17, 1903, 1975.
22. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Высокомолек. соед., 6, 1785, 1964.
23. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Успехи физич. наук, 83, 63, 1964.
24. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Высокомолек. соед., A9, 1310, 1967.
25. Ю. Я. Гоголиб, Сб. Релаксационные явления в полимерах, «Химия», 1972, стр. 7.
26. Г. П. Михайлов, А. М. Лобанов, М. П. Платонов, Сб. Тепловое движение молекул и межмолекулярное взаимодействие в жидкостях и растворах, Самарканд, 1969, стр. 387.
27. Л. В. Краснер, Высокомолек. соед., A16, 548, 1974.
28. Т. И. Борисова, Л. Л. Бурштейн, В. А. Шевелев, Н. А. Платэ, В. П. Шибеев, Высокомолек. соед., A15, 674, 1973.
29. П. Ф. Веселовский, В. К. Маргеев, Высокомолек. соед., 6, 1221, 1964.
30. Y. Ishida, K. Yamafuji, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 177, 96, 1961.
31. П. П. Кобеко, Н. М. Кумшацкая, Сб. посвященный 70-летию акад. А. Ф. Иоффе, Изд-во АН СССР, 1950, стр. 242.
32. H. Shindo, J. Murakami, H. Yamamura, Chem. High. Polymer, Japan, 26, 358, 1969.