

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XIX

№ 9

1977

УДК 541.64:543.422.23:537.22

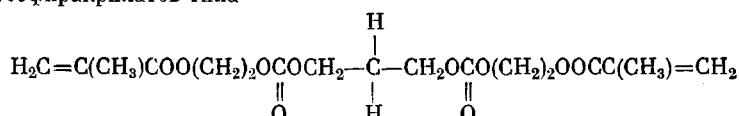
ПРОЦЕССЫ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ И ЯДЕРНОЙ МАГНИТНОЙ РЕЛАКСАЦИИ В ТРЕХМЕРНЫХ ПОЛИМЕРАХ ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТОВ

*Берлин А. А., Усманов С. М., Сивергин Ю. М.,
Шашкова В. Т., Зеленев Ю. В., Кочервинский В. В.*

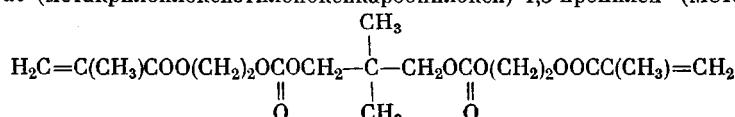
Диэлектрическим и импульсным ЯМР-методами исследована температурная зависимость релаксационных явлений в полимерах α, ω -бис-(метакрилоилоксизтиленоксикарбонилокси)-1,3-пропилена, α, ω -бис-(метакрилоилоксизтиленоксикарбонилокси)-2,2-диметилпропилена, α, ω -бис-(метакрилоилоксизтиленоксикарбонилокси)-2,2-дихлорметиленпропилена. ЯМР-методом обнаружено четыре перехода (γ , β' , β и α), а диэлектрическим – два перехода (β' и β). Выполнено соотнесение этих процессов с молекулярным движением соответствующих групп и участков макроцепей. По Фуоссу – Кирквуду вычислены температурные коэффициенты и параметры распределения времен релаксации. Корреляционные диаграммы подтверждают удовлетворительное совпадение данных, полученных обоими методами.

Ранее нами [1] были изучены закономерности изменения релаксационных свойств трехмерных полимеров диметакрилатов оксиэтиленгликолькарбонатов, различающихся изменяемой природой олигомерного блока. Поскольку для исследованных олигоэфиракрилатов характерно наличие полярных групп, что позволяет рассчитывать на проявление молекулярной подвижности диполей, для расширения диапазона частот внешнего поля целесообразно было изучить релаксационные свойства указанных объектов диэлектрическим методом. Такое исследование важно и с практической точки зрения, так как полимеры на основе олигоэфиракрилатов, называемые в дальнейшем полизифиракрилатами, используют в различных областях техники в качестве диэлектрических материалов. Число работ, посвященных исследованию процессов диэлектрической релаксации в указанных полимерах, сравнительно невелико, а имеющиеся данные довольно противоречивы. С другой стороны, совместное изучение процессов диэлектрической и ядерной магнитной релаксации в трехмерных полизифиракрилатах позволит более однозначно интерпретировать экспериментально наблюдаемые кинетические переходы, обусловленные различными механизмами молекулярной подвижности.

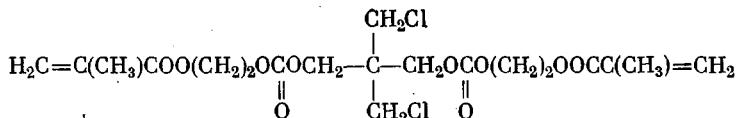
Объектом исследования были выбраны трехмерные полимеры, полученные на основе олигоэфиракрилатов типа



α, ω -бис-(метакрилоилоксизтиленоксикарбонилокси)-1,3-пропилен (МЭКП);



α , ω -бис-(метакрилоилоксизтиленоксикарбонилокси)-2,2-диметилпропилен (МЭКНПГ);



α , ω -бис-(метакрилоилоксизтиленоксикарбонилокси)-2,2-дихлорметиленпропилен (МЭКПХ).

Синтез, выделение и очистку олигоэфиракрилатов выполняли как в [1]. Исходные продукты полимеризовали в присутствии окислительно-восстановительной системы (гидроперекись кумола — пятиокись ванадия) при 296° К с последующей термообработкой в течение 25—30 час. при 400—420° К.

Диэлектрические характеристики изучаемых объектов измеряли в интервале температур 77—490° К и частотном диапазоне 30—10⁵ Гц на приборе типа ТР-9071, работающем по принципу моста Шеринга, а при частотах 10⁵—10⁷ Гц — на прецизионном приборе «Танганс-М». При измерениях использовали образцы в форме дисков толщиной 0,5—0,6 мм и диаметром 30 мм.

Время спин-решеточной релаксации протонов T_1 измеряли нулевым методом Карра — Парселла при помощи импульсного ЯМР-спектрометра «ЭХО-6» конструкции Физико-технического института ЛГУ, работающего на частоте 22,4 МГц.

Степень превращения исследованных полиэфиракрилатов, определенная методом ИК-спектроскопии, составляла 90—95 %. В основу расчета коэффициентов упаковки макромолекул K были положены представления, изложенные в [2]. Поскольку плотность полимера d зависит от температуры, то величина K также будет меняться с температурой. В нашем случае коэффициенты упаковки определены при 293° К. Исходные данные и результаты расчета коэффициентов упаковки исследованных образцов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Исходные данные и значения коэффициентов упаковки полиэфиракрилатов

Полимер	d^{293} , г/см ³	Мол. масса звена	Объем повторяющегося звена, см ³ /моль	K	Усадка, %
МЭКП	1,3240	388,4	206,78	0,71	9,85
МЭКНПГ	1,2657	416,4	227,36	0,69	8,00
МЭКПХ	1,3858	485,3	245,15	0,70	6,98

В полиэфиракриатах наблюдаются две области релаксации, которые проявляются на соответствующих температурных зависимостях тангенса угла диэлектрических потерь $\tan \delta$ в виде широких максимумов (рис. 1). Низкотемпературную область релаксации можно связать с локальной подвижностью кинетических единиц в олигомерном блоке (β' -процесс). В пользу последнего свидетельствуют небольшие значения температурных коэффициентов времен релаксации (11—13 ккал/моль), соответствующее смещение температурного положения данного максимума с изменением частоты электрического поля и совпадение с температурной областью проявления конформационного движения в исходных олигоэфиракриатах [3], а также линейных полиэфирах, содержащих аналогичные группы, и, наконец, отсутствие, как и следовало ожидать, β' -процесса в линейных полиметакрилатах, не имеющих подобных групп. Следует заметить, что такой низкотемпературный максимум $\tan \delta$ в полиэфиракриатах наблюдалась и в работе [4]. Замена в олигомерном звене полимера двух атомов водорода (МЭКП) на метильные группы (МЭКНПГ), либо на группы $-\text{CH}_2-\text{Cl}$ (МЭКПХ) приводит к росту стерических препятствий для реализации β' -процесса релаксации, что является причиной соответствующего смещения температурного положения данного максимума в сторону высоких температур (рис. 2). В областях проявления β' -процесса полиэфиракрилатов наблюдается изменение значений диэлектрической постоянной ϵ' . Наличие атомов хлора в олигомерном блоке полимера

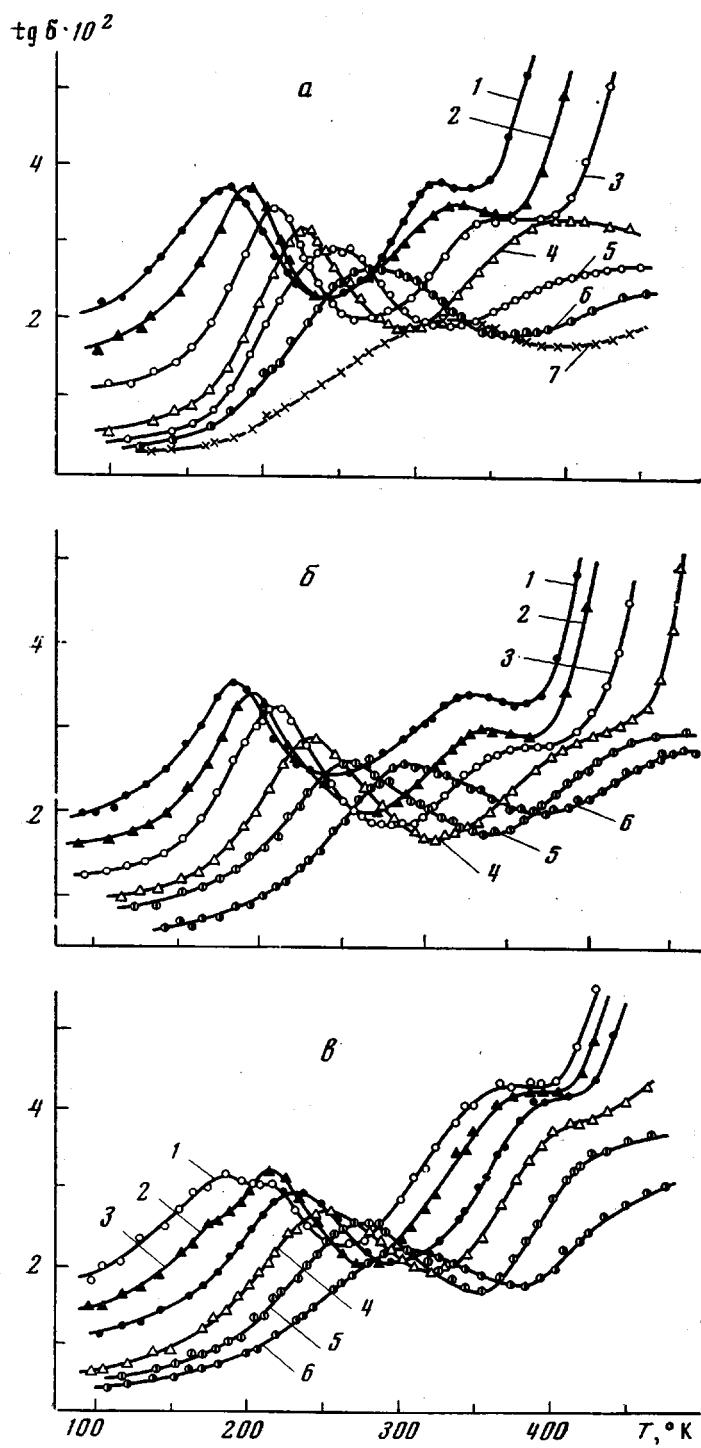


Рис. 1. Температурные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ для полиэфирокрилатов:
 a — МЭКП; b — МЭКНПГ; c — МЭКПХ при частотах: 1 — 30, 2 — 120, 3 — 10^3 , 4 — 10^4 , 5 — 10^5 , 6 — 10^6 и 7 — 10^7 Гц

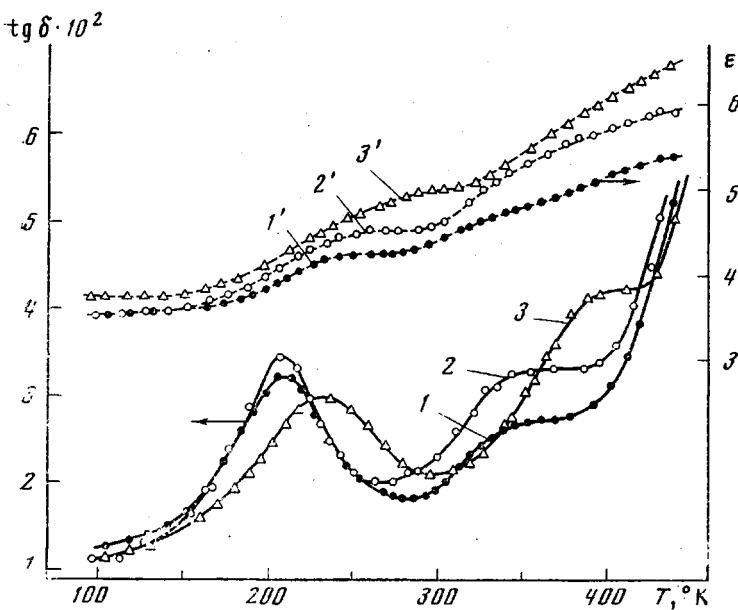


Рис. 2. Зависимости $\text{tg } \delta$ (1–3) и ϵ' (1'–3') от температуры для полиэфиракрилатов при частоте 10^3 Гц: 1 и 1' — МЭКНПГ; 2 и 2' — МЭКП; 3 и 3' — МЭКПХ

МЭКПХ влияет на низкотемпературный переход, т. е. при частотах 30–500 Гц на температурных зависимостях $\text{tg } \delta$ в этой области температур наблюдается слияние нескольких локальных процессов релаксации (рис. 1, в).

Высокотемпературная релаксационная область, наблюдалась выше 280°K , также может быть связана с дипольно-групповыми процессами диэлектрической релаксации (β -процесс). При этом следует отметить, что для данного β -процесса характерна большая сглаженность максимумов на температурных зависимостях тангенса угла диэлектрических потерь и относительно небольшая их величина по сравнению с величинами максимумов $\text{tg } \delta$, обусловленных соответствующим β' -процессом. В работах [5, 6] данную высокотемпературную область диэлектрической релаксации в полимерах, полученных на основе диметакрилатов триэтиленгликоля и триэтиленгликольфталата, рассматривали как проявление процесса стеклования. Однако относительно низкие значения величин температурных коэффициентов времен релаксации (табл. 2), а также сопоставление температурных областей проявления β -процесса изучаемых полиэфиракрилатов и их линейных аналогов позволяют отнести данный процесс диэлектрической релаксации к дипольно-групповым процессам. Об этом свидетельствует и тот факт, что вычисленные значения температурных коэффициентов времен релаксации E для β -процесса трехмерных полиэфиракрилатов находятся в хорошем соответствии с данными, полученными для соответствующего процесса релаксации линейных полиметакрилатов (15–30 ккал/моль) [7] и для ряда трехмерных полимеров, исследованных ЯМР и диэлектрическим методами [4, 8]. Согласно [4], в случае β -процесса в полиэфиракрилатах основной вклад в диэлектрическую релаксацию вносит подвижность сложноэфирных групп, соседних с главными макроцепями. В отличие от полимеров МЭКП и МЭКНПГ для полимера МЭКПХ в области этого процесса значения ϵ' и $\text{tg } \delta$ относительно выше, что, возможно, является следствием вклада атомов хлора в β -релаксацию.

α -Процесс, обусловленный дипольно-сегментальной подвижностью диэлектрической релаксации, у исследованных полиэфиракрилатов в явном виде не проявляется.

Из частотных зависимостей фактора диэлектрических потерь ($\epsilon'' - \epsilon' \operatorname{tg} \delta$) для низкотемпературного β' -процесса были рассчитаны параметры распределения времен диэлектрической релаксации λ по Фуоссу — Кирквуду [9]. Прямолинейность за-

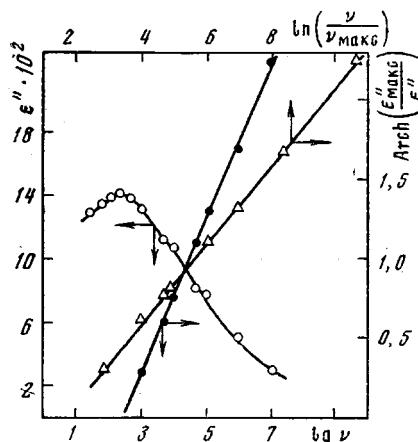


Рис. 3. Пример вычисления параметра распределения λ по Фуоссу — Кирквуду для полимера МЭКП при 200° К

значения λ указывают на наличие широкого распределения времен релаксации в области β' -процесса трехмерных полимеров.

Изучение трехмерных полиэфиракрилатов импульсным методом ЯМР показывает, что в них также проявляется несколько областей релаксации (рис. 4), которым соответствуют минимумы или перегибы на зависимости $T_1 = \varphi(T)$. Низкотемпературный переход, обнаруженный методом ЯМР ниже 140° К в полиэфиракриатах, связан, видимо, с подвижностью концевых и непрореагировавших групп. Далее у полимера МЭКНПГ (рис. 4, б) в области 120–230° К проявляется довольно глубокий минимум. Сравнение

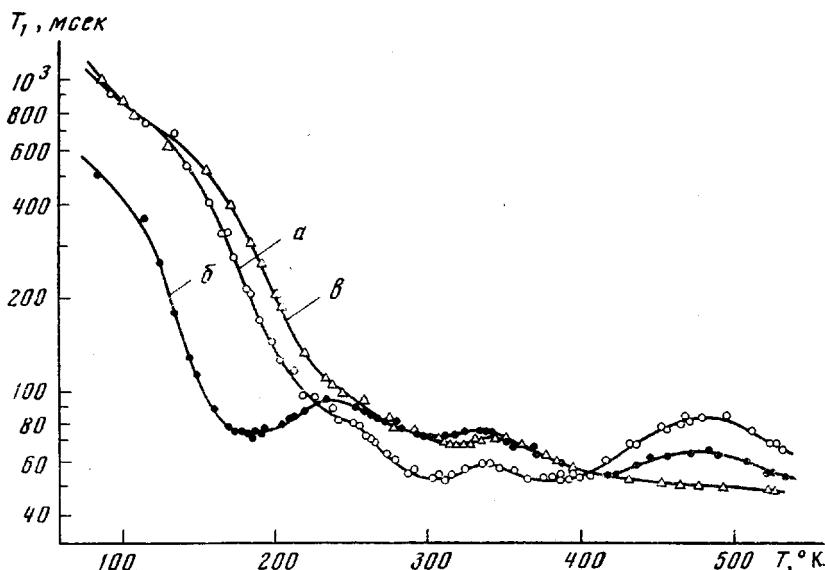


Рис. 4. Температурные зависимости времени спин-решеточной релаксации для полиэфиракрилатов: а — МЭКП; б — МЭКНПГ; в — МЭКПХ

вностей $\operatorname{Arcch}\left(\frac{\epsilon''_{\max}}{\epsilon''}\right) - \ln v$ (рис. 3) указывает на то, что кривые поглощения в полиэфиракриатах для β' -процесса удовлетворительно описываются этой функцией распределения. Значения λ были определены из соотношения

$$\operatorname{Arch}\left(\frac{\epsilon''_{\max}}{\epsilon''}\right) = \lambda \ln\left(\frac{v}{v_{\max}}\right) \quad (1)$$

Пример такого расчета приведен на рис. 3. Для низкотемпературного β' -процесса диэлектрической релаксации полиэфиракрилатов характерны значения параметра распределения, равные 0,2–0,3. Низкие зна-

ние его температурного положения с соответствующими областями проявления молекулярной подвижности в исходном олигомере МЭКНПГ [1] и характер изменения самой температурной зависимости T_1 в области минимума, показывает, что данный переход, по-видимому, является следствием слияния двух процессов релаксации: вращения α -метильных групп вокруг оси симметрии типа C_s и подвижности CH_3 -групп в олигомерном блоке.

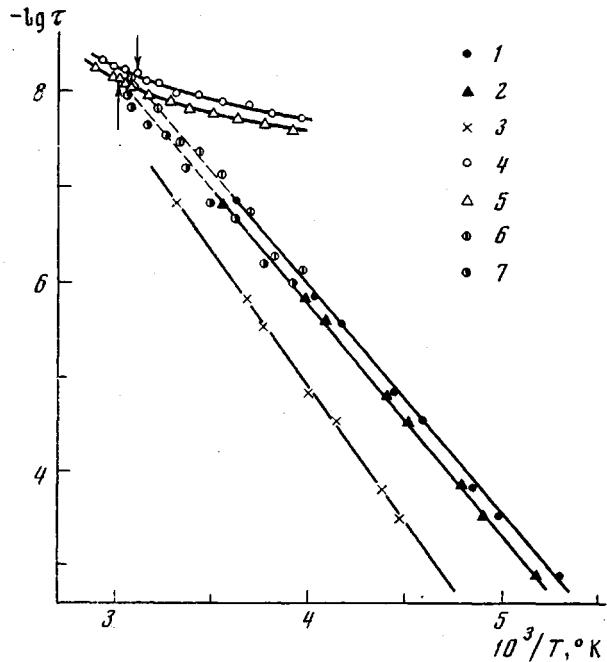


Рис. 5. Зависимости $-\lg \tau = f(1/T)$ для полимеров МЭКП (1), МЭКНПГ (2) и МЭКПХ (3). Зависимости $-\lg \tau_c = f(1/T)$ для полимеров МЭКП (4), МЭКНПГ (5). Значения τ_c , рассчитанные с учетом распределения времен корреляции, для полимеров МЭКП (6) и МЭКНПГ (7)

Подвижность α -метильных групп у остальных двух полиэфиракрилатов проявляется очень слабо — в виде небольшого перегиба на температурной зависимости T_1 , причем область проявления данного γ -процесса в них несколько смешена в сторону высоких температур. Таким образом, при наличии CH_3 -групп в олигомерном блоке полиэфиракрилата релаксация протекает интенсивнее. Последнее является следствием того, что у полимера МЭКНПГ и плотность, и коэффициент упаковки (табл. 1) ниже по сравнению с полимерами МЭКП и МЭКПХ. Следующий β' -процесс, связанный с подвижностью олигомерных блоков, у всех полиэфиракрилатов проявляется в одинаковой температурной области (270–340° К). При ~390 и ~410° К на кривых температурных зависимостей T_1 у полимеров МЭКП и МЭКНПГ соответственно наблюдаются минимумы. Эти процессы спин-решеточной релаксации, как и в случае исследования методом ЯМР широких линий [1], обусловлены мелкомасштабными движениями участков, включающих метиленовые группы главных макропептидов. У полимера МЭКПХ данный β -процесс сливается с соответствующим процессом стеклования, о чем свидетельствует постепенное незначительное уменьшение значений T_1 вплоть до деструкции полимера. На температурных зависимостях T_1 полимеров МЭКП и МЭКНПГ выше 480° К также наблюдается уменьшение значений времени спин-решеточной релаксации, связанное с процессом стеклования этих полимеров.

Проанализируем β' -релаксационный процесс, обнаруженный импульсным методом ЯМР, и соответствующий низкотемпературный дипольно-групповой процесс, наблюдаемый диэлектрическим методом. С этой целью сопоставим значения логарифма наивероятнейшего времени диэлектрической релаксации τ , определенного из условия максимума фактора диэлектрических потерь $2\pi\tau\omega=1$, со значениями логарифма времени корреляции τ_c , найденными по зависимостям $T_1=\varphi(T)$ в области минимума. Расчет времени корреляции выполнен по соотношению Кубо – Томито [10] без учета спектра времени корреляции; результаты представлены на рис. 5.

Т а б л и ц а 2

Характеристики процессов диэлектрической релаксации в полизэфирацрилатах

Полимер	β' -процесс		β -процесс	
	E , ккал/моль	$T_{\beta'}$, °К	E , ккал/моль	T_{β} , °К
МЭКП	11,0	165	22,9	292
МЭКНПГ	11,3	167	25,4	302
МЭКПХ	13,0	185	29–35	~345

Видно, что зависимости $\lg \tau=f(1/T)$ в области проявления β' -релаксации хорошо описывают прямые линии с различным наклоном. Значения температурных коэффициентов релаксации были оценены по тангенсу угла наклона полученных прямых, а из экстраполяции этих зависимостей к $v=1$ гу определены температуры размораживания движений, которые приведены в табл. 2. Прямолинейность зависимостей $\lg \tau=f(1/T)$ и сравнительно небольшие значения E характерны для релаксационных процессов, связанных с локальными формами теплового движения в полимерах. Зависимости $\lg \tau_c$ от $1/T$ криволинейны, и их углы наклона значительно меньше угла наклона зависимостей $\lg \tau=f(1/T)$, построенных по данным диэлектрических измерений. Меньший наклон кривых $\lg \tau_c=f(1/T)$ и их криволинейность могут быть связаны с наличием спектра времен корреляции и изменением параметра распределения с температурой. В случае полимеров МЭКП и МЭКНПГ точки, соответствующие логарифму наивероятнейшего времени корреляции τ_c^* , также удовлетворительно описываются прямыми в координатах $\lg \tau=f(1/T)$ для этих полимеров. Наивероятнейшее время корреляции при температуре минимума определено из условия $\omega\tau_c^*=0,6158$ [10]. Совпадение наивероятнейших времен корреляции и диэлектрической релаксации свидетельствует об идентичности кинетических единиц, ответственных за β' -процесс. Исходя из общности релаксационных β' -процессов, наблюдавших обоими методами, рассчитаны τ_c с учетом параметра распределения времен диэлектрической релаксации λ . Значения τ_c вычисляли по соотношению Коннора [11]

$$\frac{T_{1\text{ мин}}}{T_1} = B \left[\frac{(\omega\tau_c)^{\lambda}}{1+(\omega\tau_c)^{2\lambda}} + 2 \frac{(2\omega\tau_c)^{\lambda}}{1+(2\omega\tau_c)^{2\lambda}} \right], \quad (2)$$

где ω – резонансная частота; B – коэффициент, представляющий собой обратное значение функции, стоящей в квадратных скобках, в минимуме; T_1 и $T_{1\text{ мин}}$ – экспериментальные данные. Определенные таким образом значения τ_c удовлетворительно ложатся на продолжение зависимости $\lg \tau=f(1/T)$ (рис. 5) для полимеров МЭКП и МЭКНПГ. Для полимера МЭКПХ аналогичного соответствия β' -процессов не наблюдается. Несоответствие результатов, полученных методами ЯМР и диэлектрических потерь для β' -процесса в образце МЭКПХ, может быть следствием того, что,

по данным диэлектрических измерений, в этой области температур реализуются два процесса молекулярной подвижности, один из которых, например движение групп $-\text{CH}_2-\text{Cl}$, может быть неактивным для метода ЯМР. Таким образом, совместный анализ результатов, полученных двумя различными физическими методами, для β' -процесса релаксации в полизифир-акрилатах указывает на правильность отнесения данного процесса к проявлению подвижности олигомерного блока, т. е. к проявлению подвижности кинетических единиц в олигомерном блоке, включающих метиленовые и сложнозифирные группы.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
14 XII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. М. Сивергин, С. М. Усманов, В. Т. Шашкова, А. А. Берлин, Ю. В. Зеленев, Plaste und Kautschuk, 23, 418, 1976.
2. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, А. И. Китайгородский, Высокомолек. соед., A12, 494, 1970.
3. С. М. Усманов, А. А. Берлин, Ю. М. Сивергин, В. Т. Шашкова, В. В. Кочервинский, Ю. В. Зеленев, ВИНТИЙ, Деп. № 3170-76, 1976.
4. В. Н. Гуляевцев, Ю. М. Сивергин, Ю. В. Зеленев, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., A16, 472, 1974.
5. В. П. Рощупкин, В. В. Кочервинский, О. Г. Сельская, Г. В. Королев, Высокомолек. соед., B13, 497, 1971.
6. А. А. Берлин, В. А. Талыков, С. Н. Аркина, М. А. Голубков, М. А. Гугина, Высокомолек. соед., A13, 613, 1971.
7. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Успехи химии, 30, 895, 1964; Высокомолек. соед., 6, 1778, 1964; A11, 548, 1969.
8. В. Н. Гуляевцев, Ю. М. Сивергин, Ю. В. Зеленев, Высокомолек. соед., A14, 2028, 1972.
9. R. Fuoss, J. G. Kirkwood, J. Amer. Chem. Soc., 63, 385, 1941.
10. R. Kubo, K. Tomita, J. Phys. Soc. Japan, 9, 888, 1954.
11. T. M. Connor, Trans. Faraday Soc., 60, 1574, 1964.