

**НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ
ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО
ВВЕДЕНИЕМ КОМПЛЕКСОВ СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ
С АЛИФАТИЧЕСКИМИ СУЛЬФОКСИДАМИ**

*Ионова И. А., Леплянин Г. В., Батталов Э. М.,
Ионов В. И., Колосницаин В. С., Рафиков С. Р.*

Исследование диэлектрической релаксации в широком интервале температур является одним из наиболее удобных методов изучения молекулярной кинетики и строения полимеров и многокомпонентных полимерных материалов [1, 2]. Представляло интерес исследовать ПММА, модифицированный введением комплексов различных металлов. В данной работе приведены результаты исследования диэлектрической релаксации в ПММА, содержащем комплексы сульфоксидов с нитратами Cr^{3+} , Ni^{2+} , Bi^{3+} , Th^{3+} , UO_2^{2+} и хлоридами Co^{2+} , Cd^{2+} , Te^{4+} .

Были использованы комплексы солей металлов с алифатическими сульфоксидами типа $\text{MeX}_n \cdot m\text{R}_2\text{SO}$, где $m=2$ или 3, $\text{X}=\text{Cl}, \text{NO}_3$, $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_{13}$, которые хорошо растворимы в мономере (ММА) и не оказывают заметного влияния на процесс полимеризации [3]. Образцы ПММА с рассчитанным содержанием комплексов (до 4 г по металлу на 1 л MMA) получали радикальной полимеризацией в блоке. Композицию, состоящую из раствора комплекса в MMA и 0,01 вес. % дициклопероксидикарбоната, заливали в форму из силикатного стекла и полимеризовали в течение 8 час. при 50°. Затем проводили дополимеризацию при 120° в течение 8 час. Количество остаточного мономера не превышало 0,5 вес. %.

Тангенс угла диэлектрических потерь $\tg \delta$ измерен мостовым методом на частоте 1 кГц в интервале температур -120—+200° при линейном подъеме температуры [4] на образцах в виде пластин толщиной $2 \pm 0,5$ мм. Электропроводность образцов на постоянном токе измеряли тераомметром МОМ-3. Оптические спектры поглощения снимали на спектрофотометре «Specord UV-VIS». Термограммы регистрировали при скорости подъема температуры 3 град/мин. Дериватограммы снимали на дериватографе ОД-102 при скорости подъема температуры 5 град/мин.

Значения $\tg \delta$ для исследованных образцов ПММА с комплексами солей металлов Co, Ni, Cd, Te, Bi, Th с алифатическими сульфоксидами в интервале температур -120—+150° при скорости подъема температуры 0,8 град/мин практически совпадают с данными для блочного ПММА (рис. 1). Наблюдается один интенсивный максимум потерь при 80—90°, обусловленный вращением сложноэфирной группы MMA (β -процесс), на высокотемпературном крыле которого при 120° слабо проявляется α -процесс [5]. Таким образом, модификация ПММА указанными комплексами не ухудшает его диэлектрические характеристики во всем интервале температур эксплуатации органических стекол (<100°).

Однако у ПММА, содержащего комплексы $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{R}_2\text{SO}$ $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{R}_2\text{SO}$, на температурной зависимости $\tg \delta$ в высокотемпературной области (110—150 и 160—200° соответственно) появляется интенсивный максимум тангенса угла диэлектрических потерь, величина и положение которого на шкале температур пропорциональны концентрации комплекса и скорости подъема температуры при измерении. Следует отметить, что при охлаждении и повторном нагревании этот максимум не наблюдается, так же как и для образцов, прогретых при температуре выше максимума 20 мин.

Согласно дериватографическим исследованиям заметное газовыделение в ПММА+ $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{R}_2\text{SO}$ начинается выше 215°. Можно предположить,

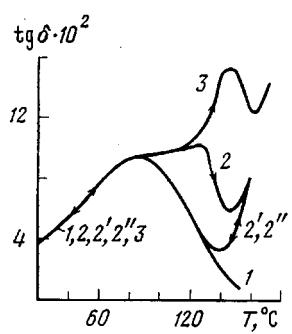


Рис. 1

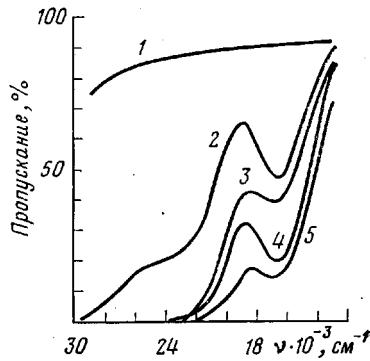


Рис. 2

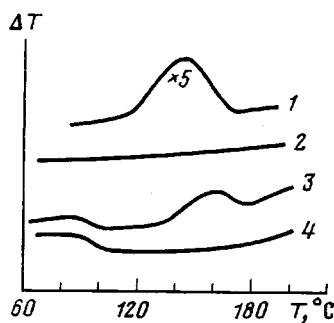


Рис. 3

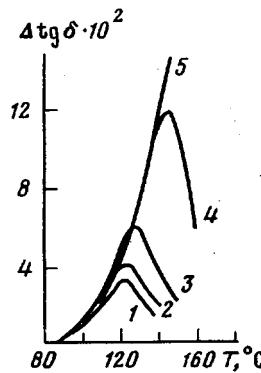


Рис. 4

1 — ПММА; 2, 2', 2'', 3 — ПММА+0,08 моль/л $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{R}_2\text{SO}$; 1, 2 — нагрев со скоростью 0,8 град/мин; 2' — охлаждение со скоростью 0,8 град/мин; 2'' — повторный нагрев со скоростью 0,8 град/мин; 3 — нагрев со скоростью 2,6 град/мин

Рис. 2. Оптические спектры пропускания в видимой и ближней УФ-области ПММА (1), ПММА+0,04 моль/л $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{R}_2\text{SO}$ (2, 3), ПММА+0,08 моль/л $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{R}_2\text{SO}$ (4, 5); 3, 5 — для образцов, прогретых при 150°

Рис. 3. Термограммы комплекса $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{R}_2\text{SO}$ (1, 2) и ПММА+0,08 моль/л $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{R}_2\text{SO}$ (3, 4); кривые 2, 4 — для образцов, прогретых при 150°. Знак $\times 5$ означает, что в действительности в относительных единицах максимум на кривой 1 нужно увеличить в 5 раз

Рис. 4. Температурные зависимости $\Delta \text{tg } \delta$ ПММА+0,08 моль/л $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{R}_2\text{SO}$ для различных скоростей нагревания: 1 — 0,4; 2 — 0,66; 3 — 0,8; 4 — 2,5; 5 — 4,6 град/мин

что при умеренном прогреве происходит изменение структуры указанных комплексов. Это подтверждается результатами дифференциально-термического анализа и изучением оптических спектров пропускания в видимой и ближней УФ-области. В случае комплексов нитрата хрома в матрице ПММА наблюдается необратимое изменение окраски образца: увеличивается поглощение света в коротковолновой области (рис. 2). На термограммах (рис. 3) наблюдается экзотермический максимум в области 120—160° как для чистых комплексов $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{R}_2\text{SO}$ (кривая 1), так и для этих же комплексов, введенных в матрицу ПММА (кривая 3). На образцах, прогретых при 150°, такого максимума не наблюдается (кривые 2, 4). Перегиб на термограммах полимерных образцов при 90° обусловлен расстекловыванием.

Обнаруженный высокотемпературный максимум $\Delta \tg \delta$ для ПММА с введенными сульфоксидными комплексами нитратов хрома и уранила объясняется увеличением электропроводности образцов при необратимом изменении структуры комплексов. На рис. 4 представлены температурные зависимости $\Delta \tg \delta$ этого максимума для ПММА + 0,08 моль/л $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{SO}_4$, полученные вычитанием из температурных зависимостей $\tg \delta$, снятых при различных скоростях подъема температуры, температурных зависимостей $\tg \delta$ этих же образцов, прогретых при 150° 20 мин. Такое вычитание возможно, поскольку температурные зависимости относительной диэлектрической проницаемости ϵ' всех образцов имеют близкие значения. Одновременно регистрировали электропроводность образцов на постоянном токе. Вклады в $\tg \delta$, обусловленные электропроводностью образцов (вычислены по работе [1]), качественно совпадают и приближаются к значениям $\Delta \tg \delta$.

Таким образом, при изучении ПММА, модифицированного введением комплексов солей металлов с сульфоксидами, обнаружен новый механизм, ответственный за максимум диэлектрических потерь не релаксационной природы, а обусловленный перестройкой комплекса, при которой генерируются носители тока. Это возрастание электропроводности носит кинетический характер. Вначале с повышением температуры электропроводность и соответственно $\Delta \tg \delta$ (рис. 4) диэлектрических потерь быстро растут, так как ускоряется перестройка комплексов, но по мере завершения этой перестройки электропроводность и $\Delta \tg \delta$ снижаются. После соответствующей термообработки образцов этот максимум диэлектрических потерь, связанный с необратимыми изменениями комплексов металлов в ПММА, исчезает.

При увеличении скорости подъема температуры максимум возрастает и смещается в сторону более высоких температур. Здесь можно воспользоваться теорией, развитой Киссинджером для исследования кинетики реакций методом ДТА [6]. Энергия активации E_a перестройки комплекса в образце ПММА + 0,08 моль/л $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{SO}_4$ вычисленная по уравнению [6]

$$d \ln(q/T_m^2)/d(1/T) = -E_a/R,$$

где T_m — температура максимума $\Delta \tg \delta$, q — скорость подъема температуры, R — универсальная газовая постоянная, составляет 25–30 ккал/моль.

При температуре выше 210° на высокотемпературном подъеме $\tg \delta$ для ПММА с некоторыми сульфоксидными комплексами металлов наблюдается максимум, который можно объяснить вспучиванием образцов из-за начавшегося газовыделения при термическом разложении полимера. Это регистрируется по одновременному снижению емкости измерительной ячейки с образцом и подтверждается визуальным осмотром образцов.

Институт химии Башкирского
филиала АН СССР
Уфимский нефтяной институт

Поступила в редакцию
22 I 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. И. Сажин, Электрические свойства полимеров, «Химия», 1977.
2. Р. Hedvig, Dielectric Spectroscopy of Polymers, Budapest, 1977.
3. С. Р. Рафиков, Э. М. Батталов, Г. В. Леплягин, Ю. И. Муринов, В. С. Колосницын, Ю. Е. Никитин, Докл. АН СССР, 235, 1360, 1977.
4. В. И. Ионов, И. С. Станчиц, Приборы и техника эксперимента, 1976, № 3, 275.
5. В. И. Ионов, Г. В. Леплягин, С. Р. Рафиков, Г. А. Амосова, Высокомолек. соед., Б18, 603, 1976.
6. D. Schultze, Differentialthermoanalyse, Berlin, 1969.