

## ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

*Генкин В. Н., Ефимов Л. И., Китай М. С.,  
Переплетчикова Е. М., Померанцева Э. Г.*

В последние годы анализу полимеров спицового строения уделяется большое внимание. Трудности применения традиционных методов (бромирование, хроматография, полярография, ЯМР тонкого разрешения) связаны с тем, что спицовые сополимеры не растворяются ни в одном растворителе [1, 2]. Поэтому ведется поиск новых физических методов анализа таких систем.

В частности, для определения остаточного мономера в сополимере аллилметакрилата (АМА) с метилметакрилатом (ММА) предлагается [3] использовать различия в спектре ИК-поглощения при переходах, соответствующих первым обертонам колебаний связи СН. Эта методика позволяет определить концентрацию невстроенных в цепь аллильных и акрилатных связей, но обладает относительно невысоким разрешением и, кроме того, не позволяет выделить акрилатные связи в АМА и MMA. Не дали достаточно надежных результатов попытки проведения анализа путем отгонки из полимера не вступившего в реакцию мономера [4].

Следует обратить внимание, что свободные полярные молекулы мономера вызывают дополнительные потери в сверхвысокочастотном (СВЧ) диапазоне [5]. Диэлектрические потери связаны с вращением малой молекулы под действием поля. Величина потерь зависит от дипольного момента молекул, их концентрации, энергии взаимодействия с полимерной матрицей. Эти зависимости и лежат в основе метода анализа полимеров, основанного на измерениях диэлектрических свойств в СВЧ-диапазоне [6, 7]. Отметим, что потери, связанные с малыми полярными молекулами, наблюдаются в диапазоне частот более высоком, чем традиционно изучаемые в полимерах дипольные потери, связанные с сегментальным движением [8].

Исследовали сополимер MMA с АМА (количество АМА менялось от 1 до 32 вес.%). Сополимеризацию проводили при 20° (инициатор – дициклогексилпероксидикарбонат). Полученные плоскопараллельные образцы сополимера толщиной порядка 5 мкм прогревали в течение 1 часа при температурах 60–188°.

Для готовых образцов измеряли концентрацию аллильных и акрилатных связей по методике [3], а также определяли  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  на частоте 76 ГГц. Эти измерения проводили при комнатной температуре.

Блок-схема эксперимента по измерению комплексной диэлектрической проницаемости представлена на рис. 1. Сигнал генератора 2 осуществлял амплитудную модуляцию СВЧ-излучения кристаллического генератора, а также давал опорное напряжение для синхронного детектора 3. Для повышения чувствительности приемной системы усилитель 11 работал в режиме узкой полосы. Калиброванный аттенюатор 4 необходим для исключения влияния нелинейности вольт-ваттной характеристики детектора.

Резонансная кривая, записываемая на ленте самописца 9, снималась на фиксированной частоте при плавной механической перестройке открытого резонатора. При введении в резонатор плоскопараллельной пластины полимера менялось положение максимума и ширина резонансной кривой, что позволяло определить  $\epsilon'$  и  $\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$  (диэлектрическая проницаемость и тангенс угла потерь исследуемого образца) [9].

При толщине образцов 5–6 мкм ошибка определения  $\epsilon$  не превышала 3–4%, а тангенс угла потерь 8–10%.

На рис. 2 показана характерная зависимость \* диэлектрических свойств и химического состава сополимера MMA+AMA от температуры прогрева.

Обычно поглощение, связанное с заторможенным вращением, описы-

\* Аналогичные зависимости были получены для всех исследовавшихся начальных концентраций мономеров.

вают в рамках модели Дебая [10]. Из литературных данных [11] следует, что поглощение полимера во всем миллиметровом диапазоне мало ( $\epsilon'' \ll \epsilon'$ ), и, следовательно, дисперсия  $\epsilon'$  в нашем случае несущественна. Поэтому можно считать, что

$$\Delta[\epsilon''(\omega)] = \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \mu^2 g N \left( \frac{\epsilon' + 2}{3} \right)^2 \frac{4\pi}{3kT},$$

где  $\omega$  — частота,  $\tau$  — время вращательной релаксации,  $\mu$  — дипольный момент молекулы мономера,  $N$  — их концентрация,  $T$  — температура образца,  $^{\circ}\text{К}$ ,  $\Delta\epsilon''$  — приращение мнимой части диэлектрической проницаемости за счет полярной компоненты,  $g$  — так называемый структурный фактор, связанный с корреляцией диполей [12].

Наиболее просто объяснить кривую  $a$  (рис. 2). Падение, а затем рост потерь с повышением температуры прогрева связаны, вероятно, с изменением концентрации мономеров, поскольку сначала возрастает степень конверсии, а потом при более высоких температурах начинает доминировать термодеструкция, которая для сополимеров ПММА идет с разложением до метилметакрилата [13]. Обращает на себя внимание симметричность кривых  $a$  и  $b$ , в то же время температурные зависимости концентра-

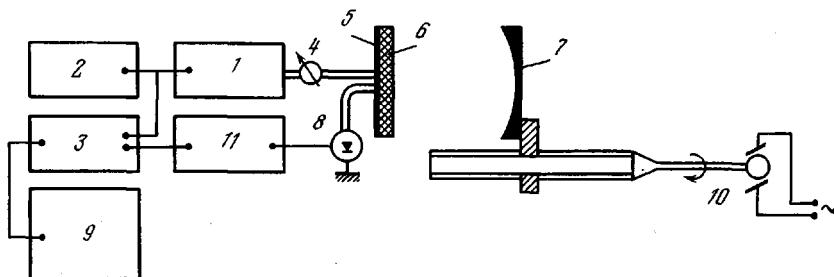


Рис. 1. Резонаторная схема измерения комплексной диэлектрической проницаемости в 4-миллиметровом диапазоне длин волн:

1 — клистронный генератор ГЗ-37; 2 — звуковой генератор ГЗ-56/1; 3 — синхронный детектор КЗ-2; 4 — калиброванный аттенюатор Д5-14; 5 — плоское зеркало с двумя отверстиями связи; 6 — исследуемый образец полимера; 7 — сферическое зеркало (радиус кривизны 42 мм); 8 — детекторная камера с диодом Д-407; 9 — самописец ЭПП-09 М3; 10 — мотор, перемещающий зеркало со скоростью  $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ мм-сек}^{-1}$ ; 11 — усилитель В6-4

ции аллильных связей (кривая  $g$ ) и величины потерь существенно разные. Это позволяет считать, что дополнительные потери в основном связаны со свободным ММА, хотя в данном сополимере могут содержаться несвязанные молекулы АМА и ММА. Вклад АМА в потери, по-видимому несуществен, так как размеры этой молекулы заметно больше, чем у ММА соответственно больше время вращательной релаксации [12]. Известно [6], что частота 70 ГГц удовлетворяет неравенству  $\omega > \tau^{-1}$ , поэтому (см. уравнение) увеличение  $\tau$  ведет к уменьшению потерь, приходящихся на одну молекулу.

Следует отметить, что кривые  $a$  и  $b$  (рис. 2) несколько отличаются по форме, так как потери, связанные с мономером, зависят не только от его концентрации\*, но через  $\tau$  и от свойств матрицы, меняющихся в зависимости от температуры прогрева.

Температура, соответствующая минимуму потерь, отвечает наибольшей, достижимой при данном составе, степени конверсии ММА. Таким

\* Концентрация акрилатных связей не равна, вообще говоря, концентрации свободного ММА. Нами проведена оценка кривой расхода мономеров при  $20^{\circ}$ . Показано, что при содержании АМА в исходной смеси меньше 15 вес.% диффузионные ограничения сказываются на сополимеризации лишь, когда свободного АМА остается не более 1–2 вес.% (а свободного ММА  $\sim 10$  вес.%). Таким образом, при концентрации АМА меньше 15% в исходной смеси, большая часть свободных акрилатных связей в сополимере обусловлена ММА.

образом, по-видимому, прямая на рис. 3 аппроксимирует зависимость предельной температуры [14] от состава сополимера \*. Так как прогретые до предельной температуры образцы имеют концентрацию акрилатных связей, равную нулю (при всех концентрациях АМА в исходной смеси), в них не содержится ни того, ни другого свободного мономера (с точностью

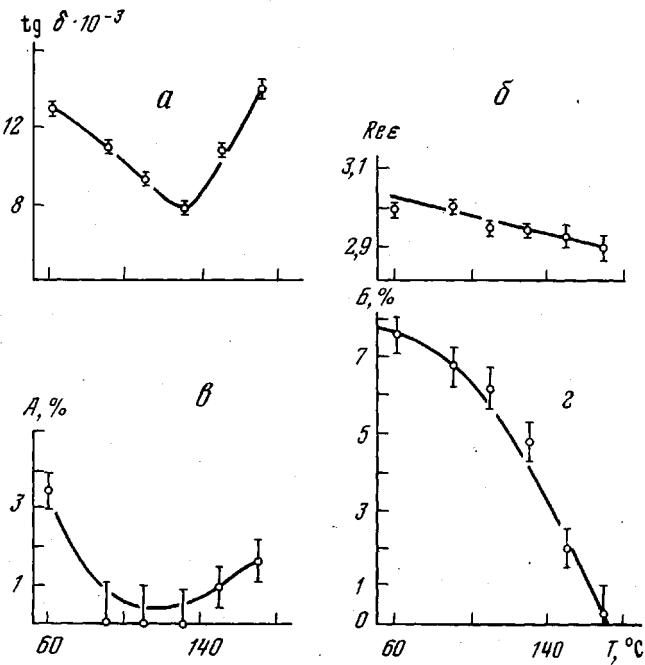


Рис. 2. Зависимость свойств сополимера MMA+AMA от температуры прогрева. Начальная концентрация АМА 12,28%  
а — тангенс угла потерь; б — действительная часть диэлектрической проницаемости; в — содержание акрилатных связей; г — содержание аллильных связей

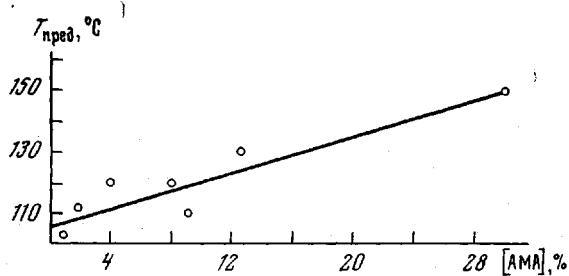


Рис. 3. Предельная температура в зависимости от концентрации АМА

до ошибки определения соответствующей величины по ИК-методике). Следовательно, диэлектрические потери в этой точке связаны только с матрицей, а не с низкомолекулярной компонентой.

Интересной для приложений является зависимость диэлектрических потерь образцов, прогретых при предельной температуре, от их состава (рис. 4). Так, например, сополимер MMA, содержащий 2 вес.% АМА, имеет тангенс угла потерь  $0,9 \pm 0,6 \cdot 10^{-3}$ , что делает материал этого соста-

\* Отметим, что между предельной температурой и температурой стеклования есть определенное сходство, они возрастают с увеличением концентрации сливющего реагента [15].

ва перспективным для использования в СВЧ-аппаратуре 4-миллиметрового диапазона.

Время вращательной релаксации — параметр, характеризующий взаимодействие молекулы мономера со сплошной матрицей. Эту величину можно найти из решения приведенного выше уравнения.  $\Delta\epsilon''$  и  $\epsilon'$  измерены экспериментально,  $N$  — известна из спектроскопических измерений \*. Чтобы исключить вклад в СВЧ-поглощение свободных молекул АМА, мы рассматриваем образцы, прогретые до температуры выше предельной, для которых концентрация аллильных связей (по данным ИК-измерений)

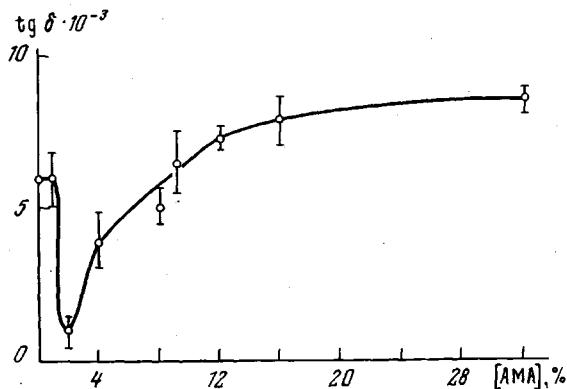


Рис. 4. Изменение  $\text{tg } \delta$  в образцах, прогретых до предельной температуры, в зависимости от концентрации АМА

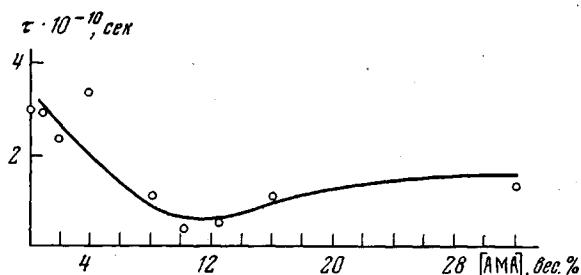


Рис. 5. Зависимость времени вращательной релаксации от концентрации АМА

пренебрежимо мала, т. е. в этих образцах свободный АМА практически отсутствует. В образцах, прогретых до предельной температуры, потери связаны только с полимерной матрицей. Таким образом, увеличение  $\epsilon''$  связано только со свободным ММА, и  $\Delta\epsilon''$  определяется как разность соответствующих величин, измеряемых для образцов, прогретых до предельной температуры и выше нее. Зависимость  $\tau$  от состава сополимера изображена на рис. 5.

Общепринятым является описание этой величины уравнением Аррениуса [16]  $\tau \sim \exp(H/kT)$ , где  $H$  — эффективная высота энергетического барьера при вращении молекулы. Если предположить, что все изменение  $\tau$  связано с экспоненциальным сомножителем, то кривую, приведенную на рис. 5, можно интерпретировать следующим образом \*\*.

\* Относительно величин  $\mu$  и  $g$  см. работу [6].

\*\* В работе [15] на примере другого спивающего реагента указано, что по мере роста его концентрации в исходной смеси происходят оба эффекта: разрыхление упаковки и увеличение общей жесткости цепей.

При очень малых количествах спивающего реагента он никак не сказывается на эффективной высоте энергетического барьера. При увеличении количества АМА (8–12 вес.%) начинает сказываться его пластифицирующее действие, связанное с тем, что сравнительно большая молекула АМА раздвигает полимерные цепи и тем самым уменьшает высоту барьера  $H$  при вращении молекулы ММА. Дальнейшее увеличение количества АМА в исходной смеси увеличивает число спивок полимерных цепей, за счет чего возрастает их общая жесткость, а это увеличивает барьер  $H$ .

Авторы благодарят В. П. Зубова за полезные обсуждения, а И. И. Кирбиневу за помощь в эксперименте.

Институт прикладной  
физики

Поступила в редакцию  
22 VIII 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Д. Безуглый, Полярография в химии и технологии полимеров, «Химия», 1968.
2. J. Por, San Roman, E. L. Madruga, G. J. Foman, Rev. Plast. Mod., 21, 521, 1974.
3. Э. Г. Померанцева, Е. М. Переплехникова, Э. О. Крац, Сб. Анализ мономеров, полимеров, промежуточных продуктов и сопутствующих веществ, Саратов, 1977, стр. 109.
4. Б. Н. Рутовский, А. М. Шур, Ж. прикл. химии, 21, 1074, 1951.
5. С. Е. Бреслер, Э. Н. Казбеков, Е. М. Саминский, Высокомолек. соед., 1, 132, 1959.
6. В. Н. Генкин, М. С. Китай, Изв. вузов, Радиофизика, 21, 128, 1978.
7. В. Н. Генкин, М. С. Китай, В. А. Агеева, И. Н. Разинская, В. П. Штаркман, Высокомолек. соед., Б20, 670, 1978.
8. Энциклопедия полимеров, т. 1, «Советская энциклопедия», 1972.
9. A. L. Cullen, P. K. Yu, Proc. Roy. Soc., A325, 493, 1971.
10. Г. Фрэлих, Теория диэлектриков, Изд-во иностр. лит., 1960.
11. U. Strom, I. R. Hendrickson, R. I. Wagner, P. C. Taylor, Solid State Commun., 15, 1871, 1974.
12. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд-во АН СССР, 1945.
13. А. А. Тагер, Физикохимия полимеров, «Химия», 1968.
14. Г. П. Гладышев, В. А. Попов, Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения, «Наука», 1974.
15. Б. П. Штаркман, Н. Ю. Авербах, И. М. Монич, С. А. Аржаков, Высокомолек. соед., А19, 545, 1977.
16. А. М. Вассерман, И. И. Барашкова, Л. Л. Ясина, В. С. Пудов, Высокомолек. соед. А19, 2083, 1977.

УДК 541.64:543.544

#### ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ОБРАЩЕННОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ АДСОРБИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Тараканов О. Г., Ховряков С. Ю., Белова З. А.,  
Гвоздович Т. Н.

Адсорбционная способность является одной из важнейших характеристик целлюлозы, определяющих ее реакционную способность в химических процессах [1].

Нами для изучения адсорбционной способности целлюлозы применен метод обращенной газовой хроматографии [2].

Работа выполнена на хроматографе «Цвет-1» с детектором по теплопроводности. Суть метода заключается в следующем: 0,85 г разрыхленной целлюлозы помещали в хроматографическую стеклянную колонку длиной 20 см и внутренним диаметром 0,5 см и кондиционировали ее в токе гелия в термостате хроматографа при 120°. За характеристику адсорбционной способности целлюлозы выбрали величину