

ФИЗИКА ПОЛИМЕРОВ

Н. М. Кочарян, чл.-корр. АН Армянской ССР, С. Г. Мацюян,  
 С. Т. Барсамян, В. Н. Шикалова, Л. С. Толалчян и Н. М. Морлян

Изучение диэлектрических потерь, диэлектрической  
 проницаемости и эффективного дипольного момента  
 полидиметилвинилэтинилкарбинола

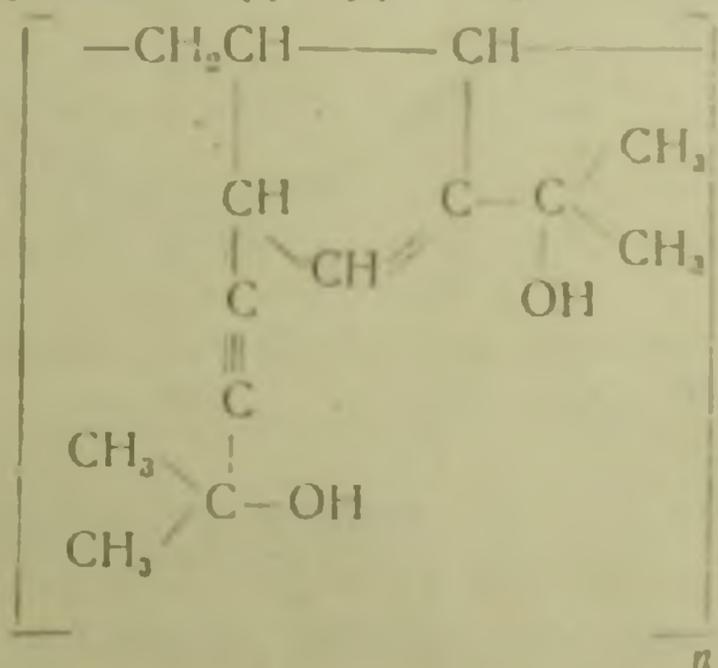
(Представлено 11/1 1963)

Как известно, продукты начальной полимеризации диметилвинил-  
 этинилкарбинола (ДМВЭК) нашли широкое применение в производ-  
 стве клеев и лаков; однако физико-химические свойства их до сих  
 пор почти не изучены из-за невозможности получения конечных ра-  
 створимых полимеров.

Ранее было установлено, что причина образования нераствори-  
 мых стекловидных полимеров заключается в недостаточном очище-  
 нии продуктов полимеризации от мономерных винилэтинилкарбинолов.  
 Выделение полимеров винилэтинилкарбинолов в виде высокомолеку-  
 лярных линейнорастворимых и устойчивых на воздухе порошков  
 дало возможность подробно изучить как реакцию полимеризации, так  
 и свойства образующихся полимеров (1, 2).

На основании химических и спектроскопических исследований  
 этих полимеров был предложен радикально-цепной механизм поли-  
 меризации винилэтинилкарбинолов, согласно которому полимерное  
 звено образуется циклизацией двух молекул мономера с образованием  
 циклопептеновых колец в главной цепи полимера.

Строение элементарных звеньев полимера ДМВЭК может быть  
 представлено следующей структурой (2):



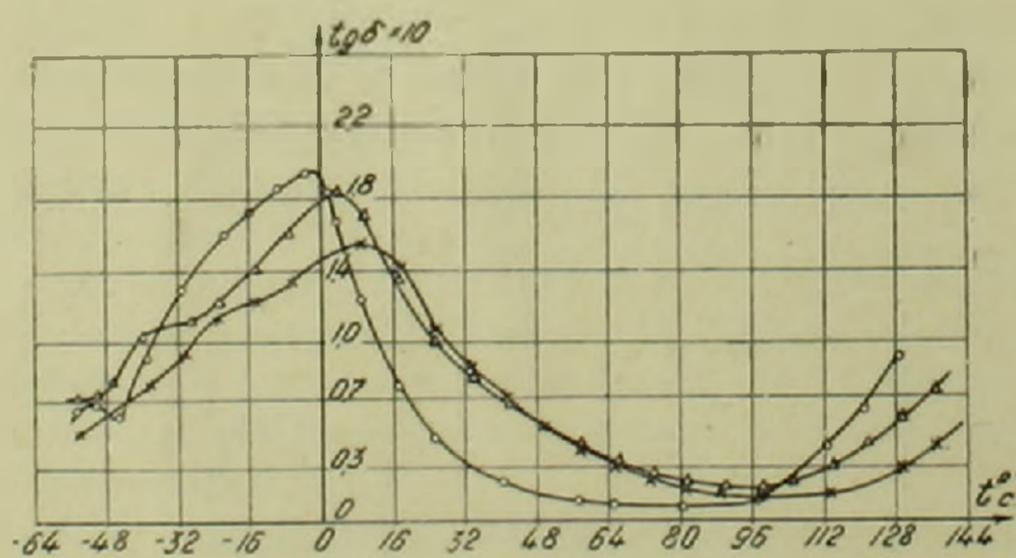
Такое сложное и своеобразное строение полимерных звеньев винилэтинилкарбинолов, содержащих полярные гидроксильные группы, наряду с несопряженной двойной и тройной связями вызвало необходимость в исследовании диэлектрических свойств этих полимеров.

В настоящей работе проведено измерение тангенса угла диэлектрических потерь ( $\operatorname{tg} \delta$ ) и диэлектрической проницаемости ( $\epsilon'$ ) в широком температурном и частотном интервале, а также эффективного дипольного момента ( $\mu_{\text{эф.}}$ ) полидиметилвинилэтинилкарбинола (ПДМВЭК).

С целью сопоставления диэлектрических свойств ПДМВЭК со своим мономером нами также проведено измерение  $\mu_{\text{эф.}}$  для мономерного ДМВЭК.

Полимер ДМВЭК был получен блочной полимеризацией мономера в присутствии 0,5 мол. % перекиси бензоила при температуре 60 °С. После переосаждения из раствора в метаноле водой и высушивания ПДМВЭК представлял собой белый растворимый порошок с температурой стеклования ( $T_g$ ) 81 °С. Средневесовой и среднечисловой молекулярный вес полимера равны 142000 и 139000 соответственно, что свидетельствует о значительной монодисперсности ПДМВЭК.

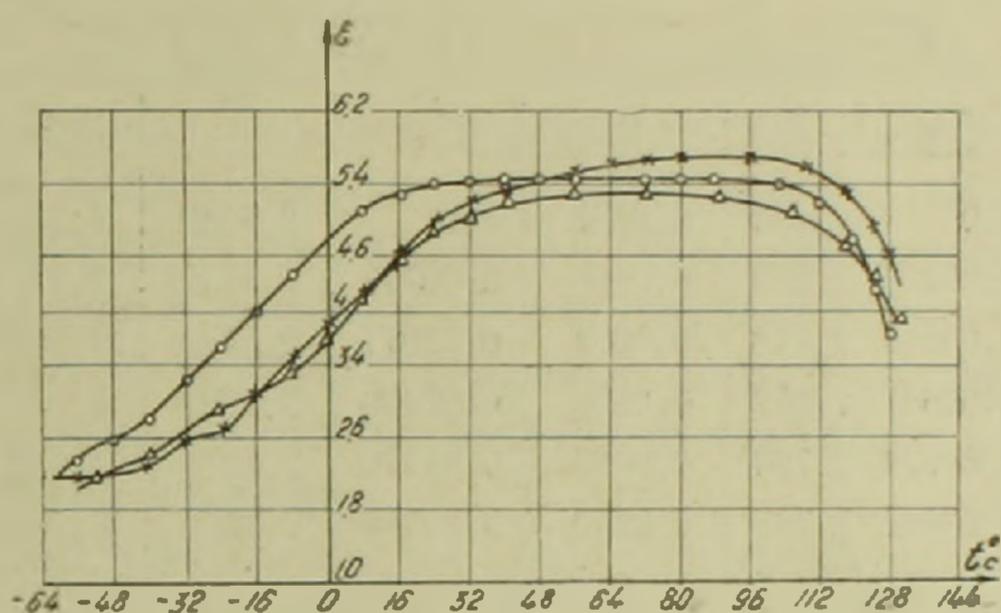
Для исследования диэлектрических свойств в зависимости от температуры и частоты образцы полимера ДМВЭК изготовлялись в специальной термостабилизированной пресс-форме в виде дисков диаметром 27 мм и толщиной 1 мм. В качестве электродов применялась алюминиевая фольга толщиной 15 микрон, диаметром 20 мм. Для того чтобы исключить влияние влаги, измерения были проведены в специальной вакуумной колбе с выводами для электродов, термопарой и влагоулавливающим слоем прокаленного хлористого кальция.



Фиг. 1. Зависимость  $\operatorname{tg} \delta$  ПДМВЭК от температуры  
 о—100 кГц,  $\Delta$ —500 кГц,  $\times$ —1000 кГц.

Измерения проводились на измерителе добротности типа КВ—1 в интервале температур  $-60$  °С до  $+150$  °С и при частотах 100, 500 и 1000 кГц. Экспериментальные данные приведены в виде графиков на фиг. 1 и 2.

Для измерения  $\mu_{эф}$ . ПДМВЭК применялся раствор полимера в диоксане, очищенный для электрических измерений. В качестве растворителя для мономерного ДМВЭК применялся тщательно очищенный бензол. Плотность растворов измерялась пикнометром с точностью 0,005%. Диэлектрическая проницаемость измерялась на приборе Е-12-1 с точностью  $\pm 1\%$ . В качестве ячейки для измерения электрической емкости применяли стеклянный конденсатор ( $\bar{\cdot}$ ). Показатель преломления измерялся на рефрактометре типа ИРФ-22 с точностью  $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ . Измерения были произведены при температуре  $20 \pm 0,5^\circ\text{C}$ .



Фиг. 2. Зависимость  $\epsilon'$  ПДМВЭК от температуры  
 $\circ$ —100 кГц,  $\Delta$ —500 кГц,  $\times$ —1000 кГц.

Для расчета эффективных дипольных моментов  $\mu_{эф}$  полимера, а также и мономера ДМВЭК был применен метод Г. П. Михайлова и Л. Л. Бурштейн (<sup>4</sup>), по формуле Харриса и Олдера, выведенной на основании статистической теории поляризации (<sup>5</sup>). Для сравнения нами проведено определение  $\mu_{эф}$  полимера также методом Дебая для разбавленных растворов (<sup>2</sup>).

Свойства исследуемых веществ и растворителей приведены в табл. 1.

Таблица 1

Вещество	Мол. вес вещества	Мол. объем вещества	Плотность $\rho$	Показатель преломления $n_D$	Диэлектрическая проницаемость $\epsilon'$
ПДМВЭК	220,2**	213,47**	1,0385	1,5135	4,80
ДМВЭК	110,157	123,55	0,8916	1,4750	—
Диоксан	88,1	85,40	1,0315	1,4214	2,4388
Бензол	78,108	88,91	0,8775	1,5011	2,2840

Экспериментальные данные, полученные измерением концентрации раствора ( $x_2$ ), диэлектрической проницаемости ( $\epsilon'$ ) и удельного объема ( $v$ ) для ПДМВЭК и ДМВЭК, приведены в табл. 2. На осно-

\* Для всех веществ значения полученных величин даны при  $t=20^\circ\text{C}$ .

\*\* Величины соответствуют элементарному звену полимера.

вании экспериментальных данных были построены графики диэлектрической проницаемости и удельного объема растворов в зависимости от концентрации. На прямолинейном участке этих кривых были определены диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon_0$ ) и удельный объем ( $v_0$ ) при бесконечном разбавлении, а также величины

$$\left(\frac{d\epsilon}{dx_2}\right)_{x_2=0} \text{ и } \left(\frac{dv}{dx_2}\right)_{x_2=0},$$

необходимые для расчета. Результаты этих определений приведены в табл. 3.

Таблица 2

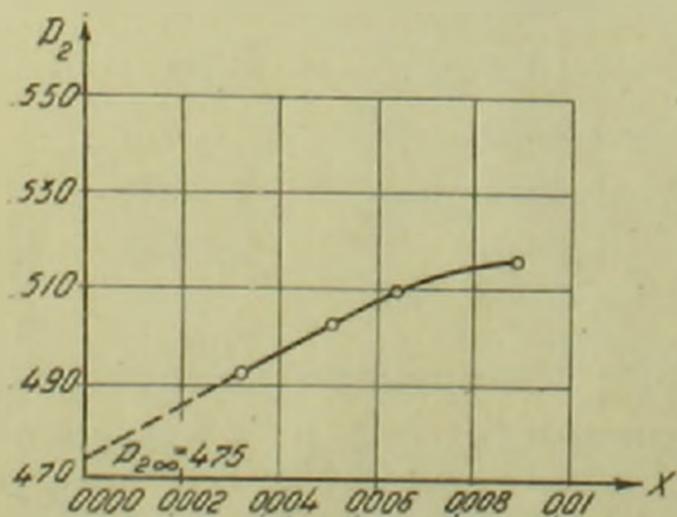
ПДМВЭК			ДМВЭК		
$x_2$	$\epsilon$	$v$	$x_2$	$\epsilon$	$v$
0,0	2,438	0,9697	0,0	2,2840	1,1393
0,00315	2,560	0,9693	0,00717	2,3112	1,1390
0,00516	2,618	0,9691	0,01077	2,3145	1,1387
0,00643	2,667	0,9689	0,01420	2,3329	1,1385
0,00774	2,724	0,9686	0,01770	2,3414	1,1383
0,00892	2,767	0,9680	0,02150	2,3590	1,1381

Таблица 3

Наименов. вещества	$\epsilon_0$	$v_0$	$\left(\frac{d\epsilon}{dx_2}\right)_{x_2=0}$	$\left(\frac{dv}{dx_2}\right)_{x_2=0}$
ПДМВЭК	2,450	0,9697	+36,11	-0,13
ДМВЭК	2,286	1,1393	+3,21	-0,069

По данным табл. 1 и 2 определены молекулярная поляризация раствора ( $P_{12}$ ) и растворимого вещества ( $P_2$ ), величины которых приведены в табл. 4.

Экстраполяция прямолинейного участка кривой зависимости молекулярной поляризации ПДМВЭК в растворе от концентрации, для определения молекулярной поляризации ( $P_{12}$ ) при  $x_2 = 0$  (9), показана на фиг. 3. По данным табл. 1, 2, 3 и 4 были определены  $\mu_{эф}$  для указанных веществ (табл. 5).



Фиг. 3. Зависимость молекулярной поляризации ПДМВЭК в растворе в зависимости от концентрации.

Таблица 4

$x_2$	$P_{12}$	$P_2$
0,00315	29,17	490,0
0,00516	30,13	502,5
0,00643	30,78	509,8
0,00774	31,76	554,7
0,00892	32,03	515,3

На фиг. 1 видно, что для ПДМВЭК  $\text{tg } \delta$  проходит через максимум в области температур намного ниже температуры стеклования полимера. Смещение максимума  $\text{tg } \delta$  полимера в область более высоких температур с ростом частоты переменного электрического поля свидетельствует о релаксационном характере наблюдаемых диэлектрических потерь.

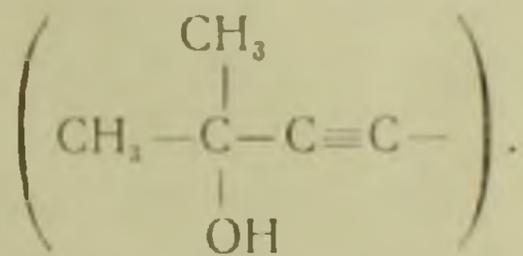
Таблица 5

Наименование вещества	По методу Михайлова и Бурштейн $\mu_{\text{эф.}} = 21 \bar{g}$	По методу Дебая $\mu_{\text{эф.}}$
ПДМВЭК	5,335	4,45
ДМВЭК	1,63	—

В области максимумов  $\text{tg } \delta$  выполняется равенство  $2\pi f_m \tau_m = 1$  (10,11), где  $f_m$  — частота, при которой

наблюдается максимум  $\text{tg } \delta$  и  $\tau_m$  — наивероятнейшее время релаксации. Графически найденная величина в нашем случае  $\tau_m = 10^{-13} \div 10^{-14}$  сек. Вышеуказанные обстоятельства позволяют отнести обнаруженные потери к дипольно-радикальным потерям. Широкий интервал максимума  $\text{tg } \delta$  по температуре и широкий спектр времени релаксации дипольно-радикальных потерь ПДМВЭК являются доказательством того, что в процессе релаксации участвуют различные полярные радикалы с различными степенями подвижности.

Как известно, увеличение боковой цепи увеличивает время релаксации данной цепи, с этой точки зрения можно предполагать, что явно выраженные максимумы  $\text{tg } \delta$  при температурах  $-10^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$  относятся к релаксации диметилэтинилкарбинольной группировке



Полученные экспериментальные данные являются недостаточными для того, чтобы можно было всесторонне решить вопрос о природе дипольно-радикальных потерь. Однако можно высказать предположение, что эти потери обусловлены в основном ориентацией двух гидроксильных групп, находящихся в боковых разветвлениях полимерного звена.

В области высоких температур наблюдается экспоненциальный рост дипольных потерь, удовлетворяющий соотношению (6):

$$\text{tg } \delta = \frac{4\pi \gamma_{\text{скв.}}}{\varepsilon' \omega},$$

где  $\gamma_{\text{скв.}}$  — электропроводность,  $\varepsilon'$  — диэлектрическая проницаемость и  $\omega$  — круговая частота электрического поля.

Чем выше частота переменного электрического поля, тем выше температура, при которой наблюдается резкое экспоненциальное возрастание  $\text{tg } \delta$ . Эти соображения позволяют считать, что рассмотренные диэлектрические потери являются потерями проводимости.

Необходимо отметить, что во время опыта нами не наблюдаются дипольно-эластические потери, обусловленные движением больших сегментов полимерной цепи вблизи и выше температур стеклования полимера. Это, по-видимому можно объяснить тем, что частоты приложенных напряжений намного выше частот для дипольно-эластических релаксаций полимера. Релаксационный характер данного процесса подтверждается и кривыми диэлектрической проницаемости от температуры при различных частотах (фиг. 2). Характерными для этих кривых, подтверждающими данный релаксационный процесс, являются (6):

а) неострый максимум  $\epsilon$  при высоких температурах, когда собственное время релаксации полярных боковых группировок сравнимо со временем одного полупериода приложенного напряжения (т. е.  $\omega\theta = 1$ , где  $\theta$  — собственное время релаксации полярной группы);

б) при повышении частоты температурный максимум сдвигается вправо по оси температур;

в) при низких температурах время релаксации велико, а с увеличением температуры уменьшается; следовательно, процесс установления поляризации за время полупериода приложенного напряжения успевает развиваться в большой степени; это способствует резкому увеличению  $\epsilon$  с температурой. Этот факт нагляден на левой части кривых (фиг. 2); при высоких температурах время релаксации настолько мало, что процесс установления поляризации боковых группировок полностью заканчивается за один полупериод приложенного напряжения и  $\epsilon$  начинает медленно уменьшаться с увеличением температуры.

Резкое уменьшение  $\epsilon$  при более высоких температурах, по нашему мнению, объясняется термической деструкцией и деформацией материала. Это обстоятельство наблюдается на образцах во время проведения опыта.

Исследование эффективного дипольного момента (табл. 5) показывает, что элементарное звено макромолекулы ПДМВЭК является сильно полярным. При расчетах дипольный момент диоксана  $0,54 D$  пренебрегался по сравнению с сильно полярными веществами (7, 8).

Экспериментальные данные недостаточны для того, чтобы указать составные части  $\mu_{эф.}$  различных боковых группировок, содержащиеся в элементарном звене макромолекулы. Однако необходимо отметить, что метильные группы ( $CH_3$ ) в данном случае не будут существенно влиять на  $\mu_{эф.}$  элементарного звена из-за незначительной величины собственного дипольного момента ( $0,4 D$ ) (7). Это обстоятельство отмечается в работе (11). Очевидно, большой  $\mu_{эф.}$  обусловлен гидроксильными группами ( $2, 8 D$ ) (7). Этот факт подтверждается также сравнительно большим  $\mu_{эф.}$  мономера ДМВЭК. Однако в случае мономера ДМВЭК большой дипольный момент гидроксильной группы несколько компенсируется дипольным моментом винилэтинильной группировки ( $-C \equiv C - CH = CH_2$ ).

Как известно, для обычных полимеров винилового типа, об эффекте корреляции судят по соотношениям величин  $\mu_{эф}$  элементарного звена полимера и мономера (<sup>13</sup>).

В нашем случае, в силу значительного отличия величин  $\mu_{эф}$  полимера от собственного мономера, судить об эффекте корреляции невозможно. Это обстоятельство подтверждает сложное стереохимическое строение полимерных звеньев ПДМВЭК и дает основание предполагать, что полимеризация протекает по необычному, циклическому механизму, в противоположность обычной винильной полимеризации.

Для решения вопроса корреляции необходимо синтезировать вещество, имеющее модель элементарных звеньев ПДМВЭК, или исследовать сополимер ДМВЭК с другим неполярным мономером (<sup>11, 12</sup>).

Центральная научно-исследовательская  
физико-техническая лаборатория  
Академии наук Армянской ССР

Ն. Մ. ՔՈՉԱՐՅԱՆ, Ս. Գ. ՄԱՅՈՅԱՆ, Ս. Թ. ԲԱՐՍԱՄՅԱՆ, Վ. Ն. ՊԻԿԱԼՈՎՍ,  
Լ. Ս. ՏՈԼԱՊՅԱՆ ԵՎ Ն. Մ. ՄՈՒԼՅԱՆ

**Պոլիպիմերի վիճակի և կորուստների  
գիլեկտրիկ բաժանցելիության և էֆֆեկտիվ գիպոլային մոմենտի  
ուսումնասիրությունը**

Ուսումնասիրվել են բիմիական բաժանանին բարդ կառուցվածք ունեցող պոլիմերի՝ պոլի-գիմեթիլվինիլէթիլենի կարրիստների գիլեկտրիկական կորուստների անկյան տանգենսը, գիլեկտրիկական թափանցելիությունը ջերմաստիճանային և հաճախականության լայն միջակայքում ինչպես նաև պոլիմերի էլեմենտար օղակի էֆֆեկտիվ գիպոլային մոմենտի մեծությունը, նպատակ ունենալով պարզել բիմիական կառուցվածքի ազդեցությունը տվյալ պոլիմերի գիլեկտրիկ հատկությունների վրա:

Այս ուսումնասիրությամբ հաստատվեց պոլիմերի էլեմենտար օղակի բարդ կառուցվածքը համեմատած մոնոմերի հետ և, որ պոլիմերի զաջիան ընթանում է ոչ թե սովորական վիճակային, այլ ցիկլիկ մեխանիզմով:

Ուսումնասիրությամբ պարզվեց պոլիմերի գիպոլային-ոպտիկայային կորուստների գոյությունը փափկեցման ջերմաստիճանից բաժանանին ցածր ջերմաստիճաններում, որը պայմանավորված է պոլիմերի էլեմենտար օղակի գիմեթիլէթիլենիային խմբավորումով: Պարզվեց նաև, որ այս պոլիմերի էլեմենտար օղակը ունի բաժանանաչափ մեծ էֆֆեկտիվ գիպոլային մոմենտ, որը համեմատելի չէ մոնոմերի գիպոլային մոմենտի հետ:

**ЛИТЕРАТУРА — Գ Ր Ա Կ Ա Ն Ո Ւ Թ Յ Ո Ւ Ն**

- <sup>1</sup> С. Г. Мацоян, Н. М. Морлян, А. А. Саакян, Изв. АН АрмССР (серия хим. наук), 15, 405 (1962). <sup>2</sup> С. Г. Мацоян, Н. М. Морлян, Э. Ц. Геворкян, Авт. свидетельство 155005 (1961). <sup>3</sup> L. K. Bettcher, Dielectrical Polarisation, 1951. <sup>4</sup> Л. Л. Бурштейн, Г. П. Михайлов, ЖТФ 27, 688 (1957). <sup>5</sup> Ф. Е. Гаррис, J. Chem. Phys. 23, 1663 (1955). <sup>6</sup> Г. Н. Сканави, Физика диэлектриков, ГИТТЛ, 1949. <sup>7</sup> R. J. W. Le Fevre, Dipole moments, 1948. <sup>8</sup> П. А. Микускеч, В. С. Куррен, J. Am. Chem. Soc., 64, 614 (1942). <sup>9</sup> К. Д. Неницеску, Органическая химия, ИИЛ, 1962. <sup>10</sup> Г. П. Михайлов и Б. И. Сажин, Успехи химии, т. 29, 864, 1960. <sup>11</sup> Г. П. Михайлов и Т. И. Борисова, Успехи химии, т. 30, 895, 1961. <sup>12</sup> Л. В. Микикимо, Дж. К. Шима, J. Am. Chem. Soc. 64, 785, 1942. <sup>13</sup> Л. В. Краснер, Г. П. Михайлов, Высокомолекулярные соединения, № 4, 542 (1959).