

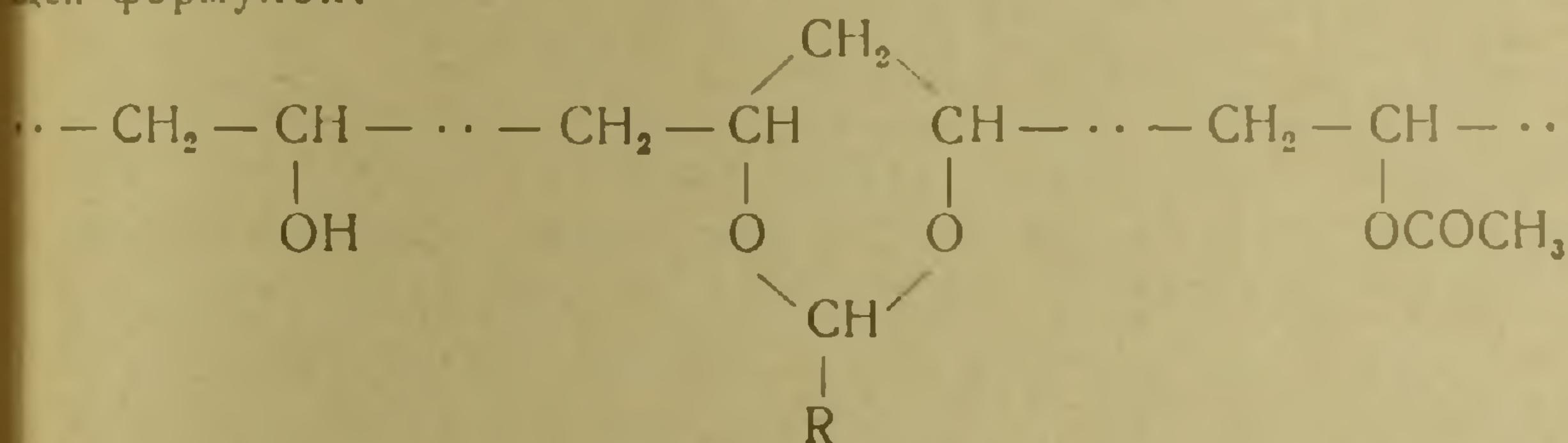
ФИЗИКА ПОЛИМЕРОВ

С. Т. Барсамян, Л. С. Толапчян и В. Н. Пикалова

Диэлектрические свойства некоторых полидивинилацеталей

(Представлено чл.-корр. АН Армянской ССР Н. М. Кочаряном 8/VII 1964)

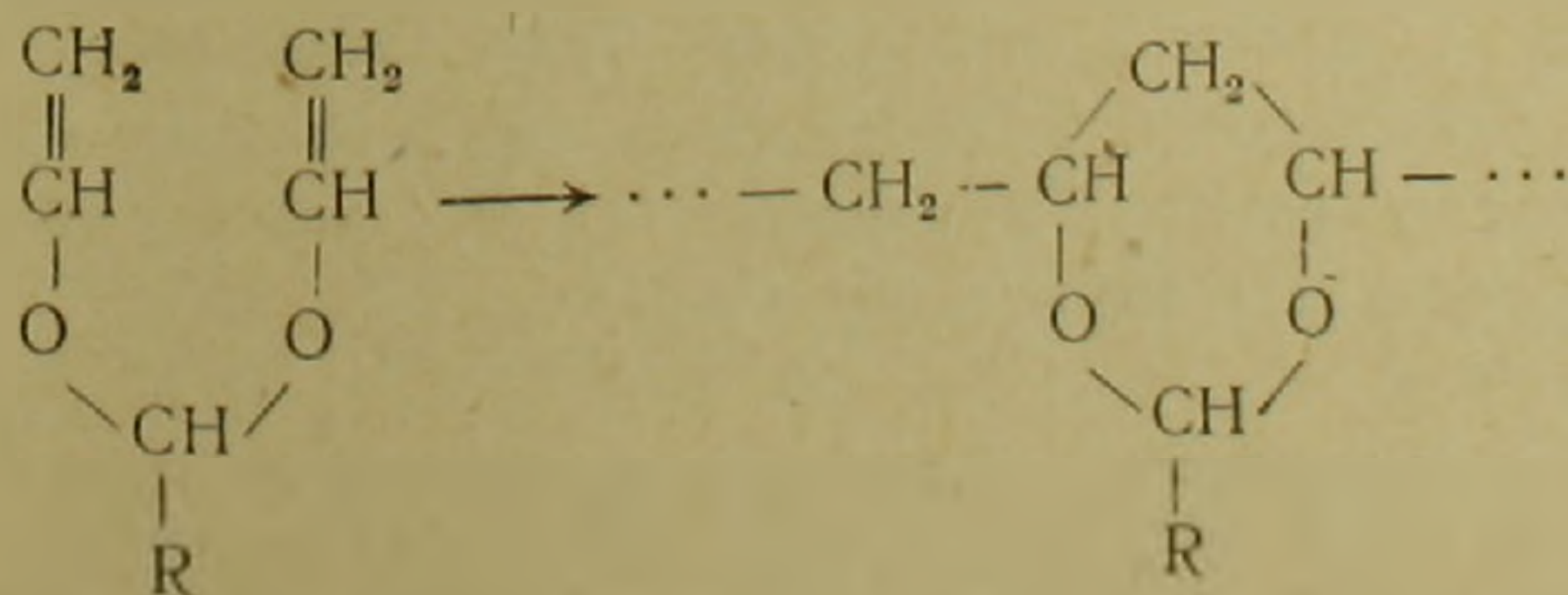
Диэлектрические свойства ацеталевых производных поливинилового спирта были изучены многократно разными исследователями (1-4). Однако эти исследования до сих пор производились на образцах поливинилацеталей, получаемых ацеталированием альдегидами поливинилового спирта, которые наряду с ацетальными группами всегда содержат гидроксильные и некоторое количество остаточных ацетатных групп (5). Схематически они могут быть представлены следующей формулой:



где R является CH₃; C₂H₅; C₃H₇ и т. д.

Поэтому вышеуказанные поливинилацетали значительно отличаются между собой по составу и степени ацеталирования, что, в свою очередь, затрудняет проследить влияние величины альдегидного остатка в гомологическом ряду поливинилацеталей на их диэлектрические свойства.

В последнее время С. Г. Мацояном и сотрудниками (6) был предложен принципиально новый способ получения поливинилацеталей непосредственно из мономеров путем циклической полимеризации дивинилацеталей:



Эта реакция дала возможность получить поливинилацетаты, в которых степень ацеталирования достигает 100%.

В настоящей работе изучены некоторые диэлектрические свойства 100%-ных поливинилацетатов—полидивинилформала (ПДВФ) и полидивинилэтанала (ПДВЭ), а также двух видов технических поливинилбутиралей (ПВБ)—промышленного и лабораторного, полученного циклической сополимеризацией дивинилбутирала и винилацетата последующим омылением ацетатных групп (¹). Состав и свойства исследованных образцов поливинилацетатов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Полимер	Состав звеньев (моль %)			Молекулярный вес	Температура стеклования °С
	ацетальных	гидроксильных	ацетатных		
ПДВФ*)	99,3	0	0	13000-15000	75
ПДВЭ*)	99,4	0	0	11000	50
ПДВБ	99,6	0	0	9600	25
Лабораторный ПВБ**)	55,81	42,93	1,23	67000	—
Промышленный ПВБ**)	51,07	47,28	1,65	10000	—

Результаты исследований температурной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь ($\operatorname{tg} \delta$), диэлектрической проницаемости (ϵ') на частотах 400, 1000 и 5000 гц для исследуемых полимеров приведены на фиг. 1 и 2, а зависимости остаточного удельного объемного электросопротивления (ρ_v) от температуры—на фиг. 3. Ход кривых, изображенных на фиг. 1 и 2 в исследованном интервале температур (от +20 до 100°С), подтверждает дипольно-эластичную релаксационную природу (²) этих характеристик. Такое сегментальное движение цепочек макромолекул в интервалах температур размягчения полимеров наблюдается также на кривых (фиг. 3). Температурные интервалы (табл. 2), при которых наблюдаются максимумы $\operatorname{tg} \delta$, сильный прирост ϵ' и разлом на прямых ρ_v характеризуют температуры стеклования (T_g) полимеров (^{3,9}). Последняя сильно зависит от строения и молекулярного веса полимерных молекул.

В случае ПДВФ перемещение таких температурных интервалов ($\operatorname{tg} \delta_{\max}$; прирост ϵ' ; излом ρ_v) в сторону более высоких температур, по сравнению ПДВЭ (табл. 2) объясняется тем, что увеличение величины альдегидного остатка уменьшает T_g (⁵); это так называемый „эффект внутренней пластификации“ (²).

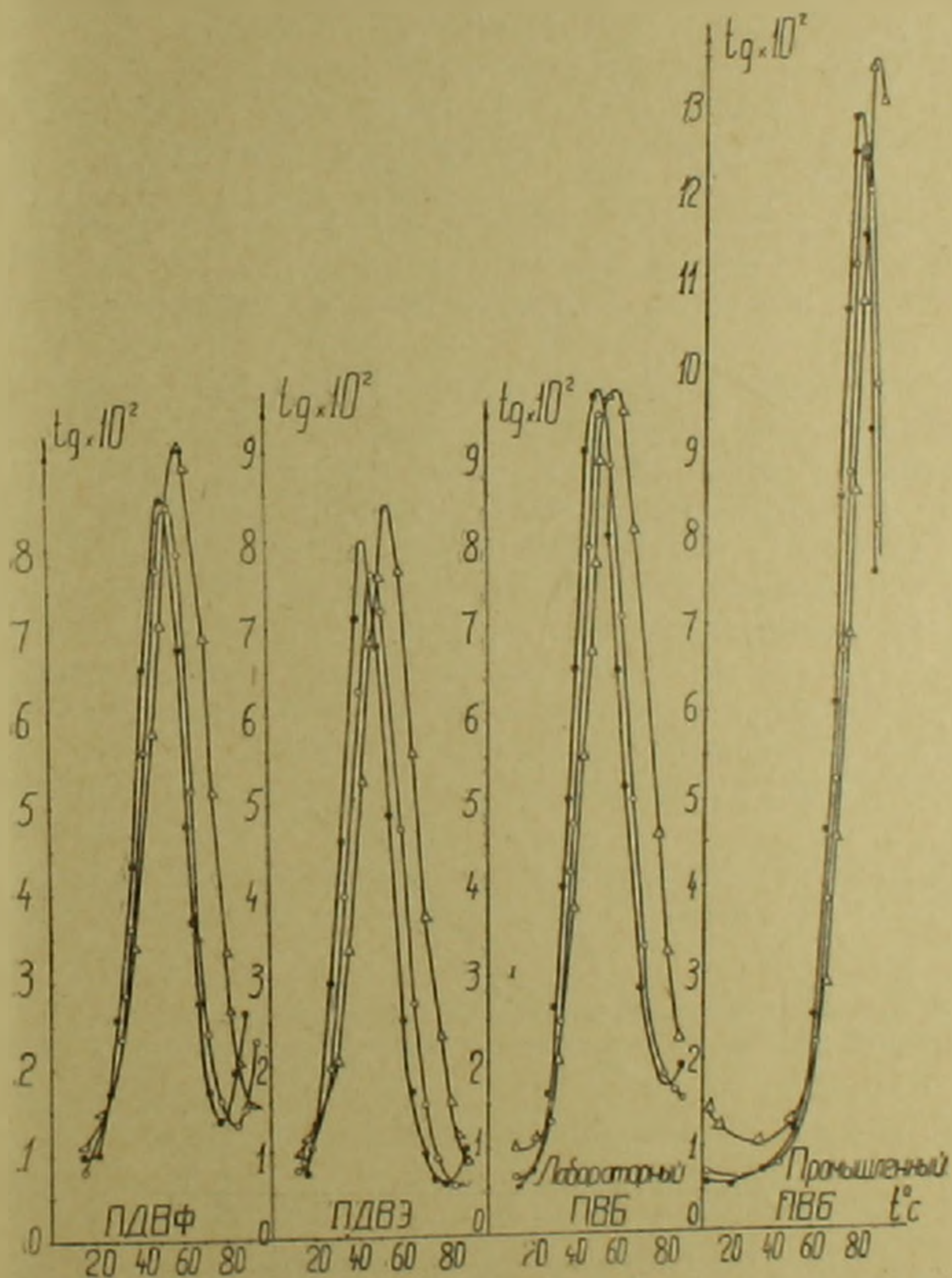
*) Полимеры синтезированы в лаборатории полимеризации и поликонденсации ИОХ АН Армянской ССР.

**) Полимер из серийного выпуска Ереванского завода „Поливинилацетат“.

Таблица 2

Полимер	Температурный интервал $t_{g_{\max}}$ (°C)	Температурный интервал раз- лома зависимости $\rho_0 - t$ (°C)
ПДВФ	51—59	42—50
ПДВЭ	42—55	39—45
Лабораторный ПВБ	50—57	47—52
Промышленный ПВБ	80—90	72—81

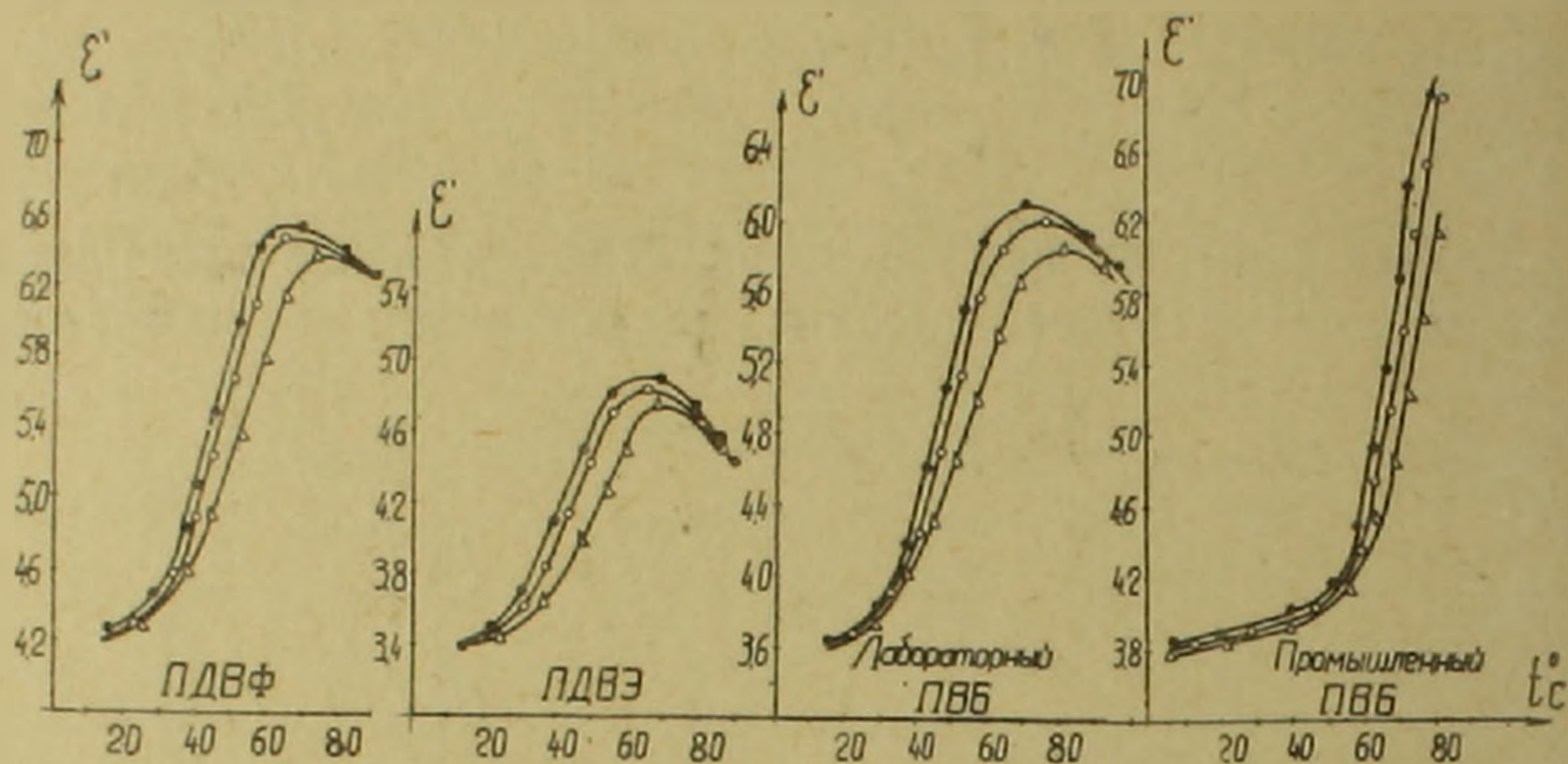
В случае промышленного ПВБ перемещение вышеуказанных температур в сторону более высоких по сравнению с лабораторным



Фиг. 1. Зависимость $\lg \delta$ от температуры.
Частоты: — ● — 400 Гц; ○ — 1000 Гц; △ — 5000 Гц.

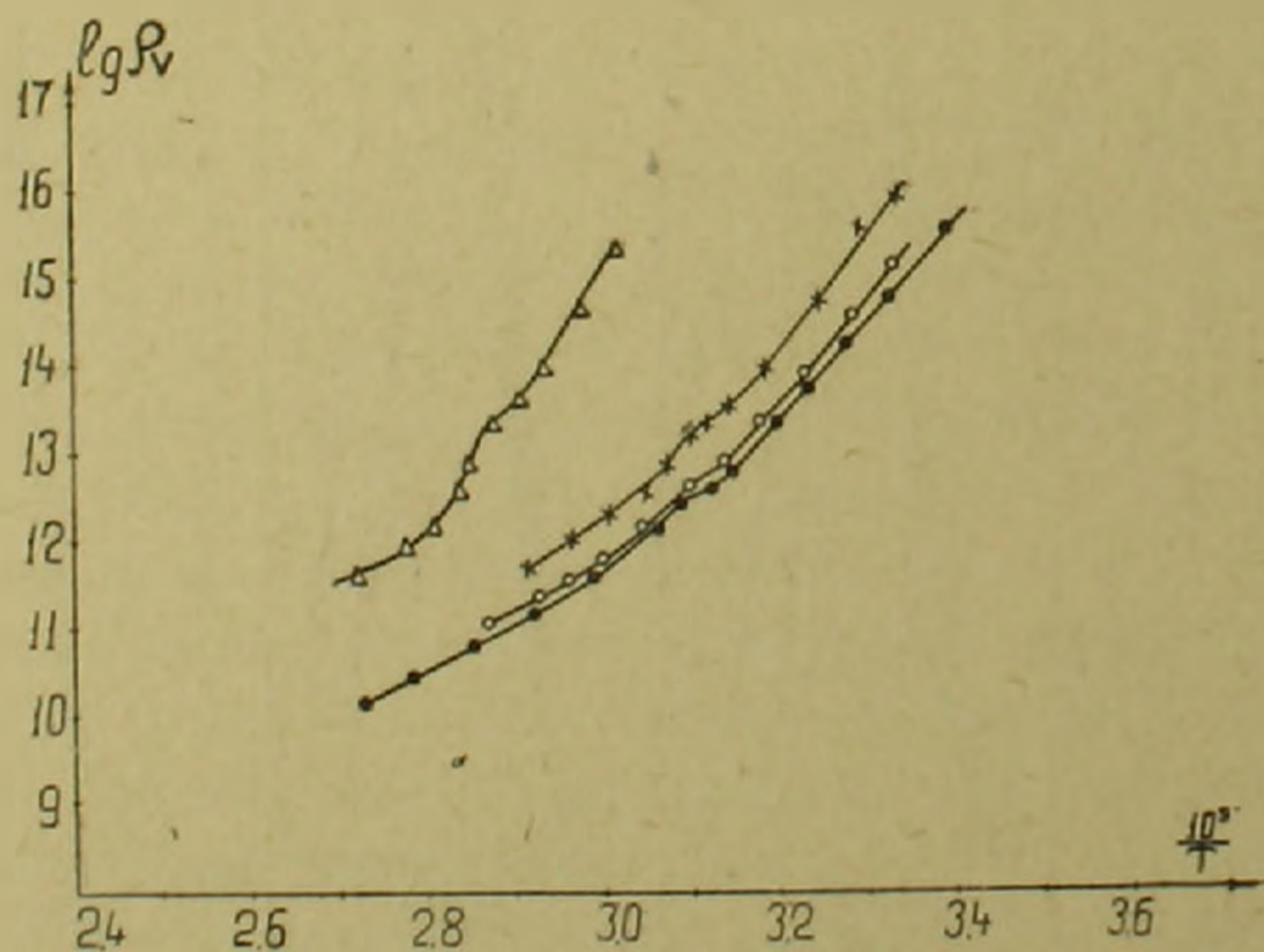
ПВБ, как мы предполагаем, зависит от большой разницы молекулярных весов этих полимеров — более чем в 6,5 раз (табл. 1).

Сравнивая температурные интервалы $\lg \delta_{\max}$ лабораторного ПВБ с ПДВФ или с Тс ПДВБ (табл. 1 и 2), замечаем, что лабораторный ПВБ имеет более высокую температуру стеклования. Это можно объ-



Фиг. 2. Зависимость ϵ' от температуры.
Частоты; — ● — 400 гц; о — 1000 гц; Δ — 5000 гц.

яснить замещением ацетальных групп у лабораторного ПВБ сильно полярными и более малообъемными гидроксильными и ацетатными группами. Эти группы, которые придают полимерам более сильные внутри- и межмолекулярные взаимодействия, составляют не менее 50 моль %. На этот эффект не может повлиять фактор молекулярных весов, так как полимеры, кроме промышленного ПВБ, имеют почти одинаковые молекулярные веса (табл. 1).



Фиг. 3. Зависимость ρ_v от температуры.
● — ПДВФ; о — ПДВЭ; X — лабораторный ПВБ;
Δ — промышленный ПВБ.

Вышеуказанное заключение можно сделать также для зависимостей $\rho_v - t^{\circ}\text{C}$.

Завышенные значения ϵ' и $\text{tg } \delta$ у ПДВФ по сравнению ПДВЭ связаны, по-видимому, более высоким значением дипольных моментов элементарных звеньев ПДВФ (2,36 Д) по сравнению с ПДВЭ — (2,14 Д)*.

Однако с увеличением затруднения перемещения заряженных ионов (радикалов или сегментов цепей) из-за пространственного фактора электропроводность в ряду ПДВФ, ПДВЭ, лабораторного ПВБ и промышленного ПВБ уменьшается.

Более завышенные значения ρ_v (на $2 \div 4$ порядка) в исследованном интервале температур промышленного ПВБ (фиг. 3), по-видимому, связано с более высоким значением молекулярного веса полимера (увеличивается T_c) по сравнению с лабораторным ПВБ, так как у обоих полимеров степени замещения ацетальных групп почти одинаковы.

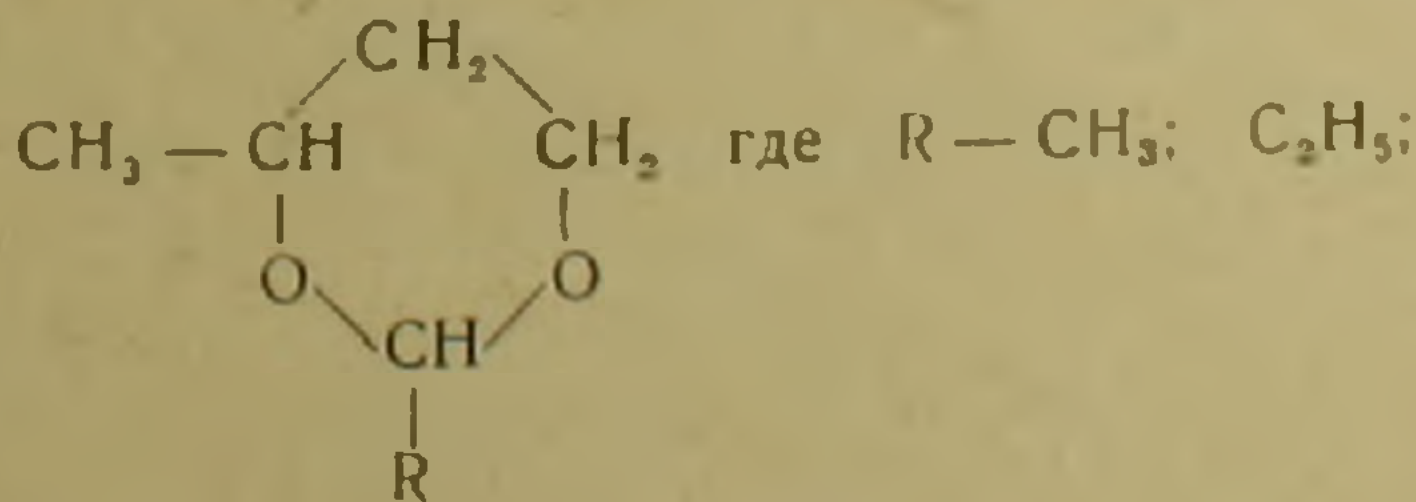
Наблюдается также заметно завышенные значения ϵ' и $\text{tg } \delta$ у промышленного ПВБ, которое, по-видимому, связано с более высокой степенью замещения ацетальных групп сильно полярными ацетальными (1,75 Д) и гидроксильными (1,66 Д) группами (¹¹). Эти же группы, из-за малого объема, увеличивают плотность полярности полимера на единицу объема. Вышеуказанные качественные результаты могут быть более убедительными при проведении исследований на других представителях полидивинилацеталей с выяснением значений времен релаксаций и энергий активаций данных процессов.

Такое исследование представляет особый интерес и явится продолжением настоящей работы.

Однако можно привести основное заключение данного сообщения, что замещение ацеталей гидроксильными и ацетатными группами сильно искажает картину диэлектрических и тепловых свойств гомологического ряда поливинилацеталей, которое предполагалось Г. П. Михайловым (¹²).

В заключение авторы приносят благодарность Н. М. Кочаряну за постоянный интерес к данной работе, С. Г. Мацояну и М. Г. Воскан-

*) Эти значения дипольных моментов определены нами по методу Харриса-Ольдера (¹⁰) в разбавленных растворах для следующих низкомолекулярных веществ



которые идентичны по своей структуре элементарным ячейкам взятых нами полимеров.

яну (ИОХ АН Армянской ССР) за синтез исследованных веществ и ценное обсуждение при составлении настоящего сообщения.

ИИИ физико-техническая лаборатория
Академии наук Армянской ССР

Ս. Խ. ԲԱՐՍԱԴՅԱՆ, Լ. Ս. ՏՈՒԼԱԿՅԱՆ եւ Վ. Ն. ՊԻՍԱԼՈՎԱ

Մի Բանի պոլիդիվինիլացետատների դիէլեկտրիկական հատկությունները

Պոլիմերներում դիէլեկտրիկական հատկությունները պայմանավորված են նրանց մակրոմոլեկուլների էլեմենտար օղակների կառուցվածքով: Մինչև այժմ ուսումնասիրված պոլիդիվինիլացետատների շարքի պոլիմերները մակրոմոլեկուլային էլեմենտար օղակում, բացի ացետալային ֆունկցիոնալ խմբից, պարունակում էին նաև հիդրօքսիլային և ացետատային խմբեր, որոնք ազդեցություն էին պոլիդիվինիլացետատներին հատուկ դիէլեկտրիկական հատկությունները:

Այդ ապացուցելու համար ջերմաստիճանային և էլեկտրական դաշտի հաճախականության լայն տիրույթներում ուսումնասիրվել են $100^\circ/\text{C}$ -անոց պոլիդիվինիլֆորմատ և պոլիդիվինիլէթանային դիէլեկտրիկական հատկությունները և համեմատվել են արդյունաբերական եղանակով ստացված պոլիդիվինիլբութիլի հետ, որոնց մակրոմոլեկուլների էլեմենտար օղակներում պարունակվում են նաև ացետատային և հիդրօքսիլ խմբեր:

Այսպիսով տվյալ հետազոտությունից կարելի է ենթադրել, որ չի կարելի ոչ թե ացետալային խմբերով փոխարինված պոլիդիվինիլացետատների դիէլեկտրիկական և ջերմային հատկությունները վերագրել պոլիմերի մակրոմոլեկուլի միայն ացետալային էլեմենտար օղակին:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

- ¹ И. М. Эрлих и П. Н. Щербак, ЖТФ, т. 25, в9, 1575 (1955). ² П. Ф. Веселовский, Изв. Томского политехнического института им. Кирова, 91, 399 (1956). ³ Т. И. Борисова, Г. П. Михайлов, ЖТФ, 28, 139 (1958). ⁴ Сатерленд, Фант, J. Polymer Sci 11, 177 (1953). ⁵ С. Н. Ушаков, Поливиниловый спирт и его производные, т. I и II, АН СССР, Л., 1960. ⁶ С. Г. Мацоян, М. Г. Аветян, М. Г. Восканян, Высокомолекулярные соединения, 4, 562 (1961). ⁷ С. Г. Мацоян, М. Г. Аветян, М. Г. Восканян, Авт. свид. № 134866. ⁸ Г. П. Михайлов, Г. И. Борисова, Успехи химии, т. 30, в7, 894 (1961). ⁹ Б. И. Сажеин, Электропроводность полимеров, Изд. "Химия", Л., 1961. ¹⁰ Ф. Гаррис, Б. Олдер, J Chem Phys, 21, 1031 (1953). ¹¹ С. Р. Smyth, Dielectric behavior and structure, 1955. ¹² Г. П. Михайлов, Журнал ВХО им. Д. И. Менделеева, т. IV, в. 4, 404 (1961).