

Измерение диэлектрической проницаемости метакриловых мономеров резонаторным методом

В.В. Паршин¹, Е.А. Серов¹, А.Б. Алыева¹, С.А. Ананичева^{1,2}, Т.О. Крапивницкая¹, М.Ю. Глявин¹, В.В. Корчагин¹, Е.В. Колякина²

¹Институт прикладной физики им. А.В. Гапонова-Грехова РАН

²Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Аннотация: Разработан и представлен модернизированный метод измерений на базе резонаторного спектрометра, позволяющий исследовать диэлектрические параметры мономеров метакрилового ряда в миллиметровых и субмиллиметровых диапазонах длин волн. Проведен сравнительный анализ поглощающей способности мономеров при температуре 298 К.

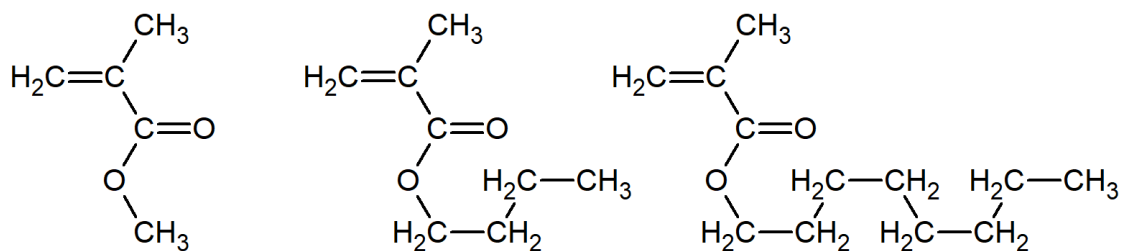
Ключевые слова: мономеры, СВЧ, резонатор, спектрометр, диэлектрические свойства.

1. Введение

Производство полимерных материалов – одно из бурно развивающихся отраслей химической промышленности. Поэтому расширение способов синтеза полимеров, изучение их физико-химических характеристик являются одним из ключевых вопросов химии и технологии высокомолекулярных соединений. Получение полимерных материалов, широко востребованных современной промышленностью, неразрывно связано с развитием химии мономеров. Так, например, полимеры, полученные на основе виниловых, в том числе метакриловых, мономеров занимают доминирующее положение в применении в нефтяной, лакокрасочной, текстильной и целлюлозно-бумажной и др. отраслях [1, 2]. Свойства синтезированных полимеров первоначально определяются строением составного звена (мономера), на реакционную способность которого в свою очередь влияют заместители при двойной связи.

Одним из мощных инструментов для проведения широкого спектра химических реакций, в том числе процессов полимеризации при нагреве мономера [3-5] является микроволновое излучение. Однако, на данный момент плохо изучена поглощающая способность мономеров винилового ряда в частотном диапазоне выше стандартной частоты 2,45 ГГц.

Микроволновое излучение (миллиметровых (ММ) и субмиллиметровых (СубММ) диапазонов) позволяет увеличить скорость процесса полимеризации за счёт хорошо управляемого быстрого нагрева с помощью мощных микроволновых генераторов [6,7]. Скорость и эффективность микроволнового нагрева зависят, прежде всего, от диэлектрических свойств мономера, а также времени релаксации реакционной смеси [8]. Поэтому целью данной работы является изучение поглощающих (диэлектрических) свойств мономеров метакрилового ряда (схема 1) в микроволновом диапазоне 100-200 ГГц, что позволяет решить задачи как практического, так и фундаментального характера. Это с одной стороны расширение сферы применения мощных электровакуумных генераторов – гиротронов, с другой стороны реализация процесса контролируемой радикальной полимеризации виниловых мономеров, в присутствии традиционных инициаторов, с более высокой скоростью под воздействием микроволнового излучения ММ диапазона.



Метилметакрилат

Бутилметакрилат

Октилметакрилат

Схема 1. Структуры мономеров

2. Подготовка образцов и экспериментальные результаты

Вода является сильным поглотителем в ММ и СубММ диапазонах, поэтому при очистке мономеров от воды было уделено особое внимание. Мономеры (метилметакрилат, бутилметакрилат, октилметакрилат) очищали от стабилизатора (гидрохинона) многократным промыванием 10%-ным водным раствором гидроксида натрия до обесцвечивания водной фазы. Затем промывали водой до нейтральной реакции индикатора. Сушили над прокаленным хлоридом кальция и очищали вакуумной перегонкой [9]. В итоге физико-химические константы очищенных мономеров соответствовали стандартным параметрам приведённым в [9].

Для исследований мономеров использовался резонаторный спектрометр [10, 11] и модифицированные методы измерений для исследования жидкостей [12]. Ввиду того, что исследуемые жидкости летучи и весьма токсичны, была разработана специальная герметичная кювета, позволяющая, после заливки в вытяжном шкафу, проводить измерения в обычных лабораторных условиях.

Жидкость заливается в кювету, образованную плоским зеркалом резонатора с одной стороны и плоскопараллельной пластиной, изготовленной из радиационно модифицированного тефлона (Арфлона), с другой стороны. Плоское зеркало изготовлено с гальваническим медным покрытием. Потери на отражение для этого зеркала, необходимые для дальнейших расчётов, предварительно измерены по методике [13]. Относительные потери мощности в зеркале на 100 ГГц составляют $9.2 \cdot 10^{-4}$, что примерно на 3% выше, чем в чистой меди. Потери на отражение растут с частотой как $f^{1/2}$.

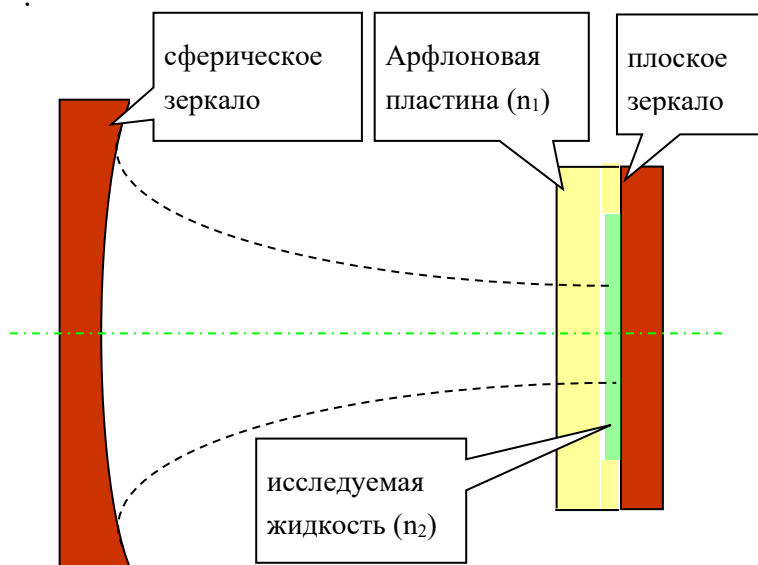


Рисунок 1. Блок-схема резонатора с образцом

Диэлектрические параметры и толщина Арфлоновой пластины, также необходимые для расчётов величин показателя преломления (n) и тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) также предварительно измеряются резонаторным методом [14]. Толщина пластинки $t = 6.373$ мм, показатель преломления Арфлона $n = 1.439$, $\text{tg}\delta$ линейно растёт с частотой от величины $\text{tg}\delta = 2.4 \cdot 10^{-4}$ на частоте 114.6 ГГц до $\text{tg}\delta = 3.1 \cdot 10^{-4}$ на частоте 196.4 ГГц. Толщина слоя исследуемой жидкости = 0.16 мм. Блок-схема резонатора с образцом представлена на рисунке 1.

Уравнения для резонансных частот резонатора Фабри-Перо с двумя диэлектрическими плоскопараллельными слоями на плоском зеркале может быть получено в приближении гауссовых пучков по аналогии с работой [15], в которой рассмотрен резонатор с одним плоскопараллельным слоем диэлектрика. Двухслойная задача рассматривалась в работе [16].

Проведено исследование метакриловых мономеров. Определены значения показателя преломления и тангенс угла потерь. Показано, что увеличение в структуре мономера размера заместителя, присоединенного к двойной связи, соответственно и молекулярной массы мономера, приводит к снижению значений показателя преломления и тангенса угла диэлектрических потерь (табл. 1).

Таблица 1. Характеристики мономеров

Мономер	Молярная масса г/моль	n (150 ГГц)	$\text{tg}\delta$ (115→196 ГГц)
Метилметакрилат	100	1.51 ± 0.07	$0.28 \rightarrow 0.20$
Бутилметакрилат	142	1.51 ± 0.05	$0.125 \rightarrow 0.095$
Октилметакрилат	198	1.48 ± 0.03	$0.061 \rightarrow 0.05$

Частотные зависимости величин $\text{tg}\delta$ исследованных мономеров представлены на рисунке 2. Согласно рассмотрению Дебая [17] диэлектрической релаксации полярных молекул в жидкостях уменьшение поглощения с ростом частоты соответствует спадающей области максимума поглощения. Причём, с ростом молекулярной массы мономера ориентационная часть поляризуемости уменьшается, что приводит к уменьшению потерь в ряду мономеров: метилметакрилат > бутилметакрилат > октилметакрилат.

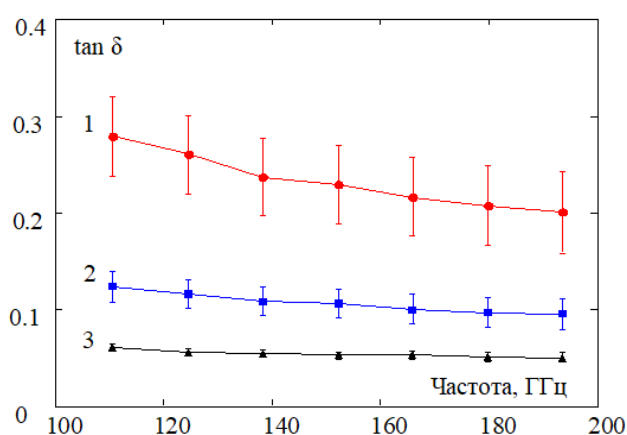


Рисунок 2. Зависимость $\text{tg}\delta$ от частоты: 1 – метилметакрилат, 2 – бутилметакрилат, 3 – октилметакрилат.

3. Заключение

Таким образом, развита и модифицирована методика измерения диэлектрических параметров жидкостей, а именно мономеров метакрилового ряда на базе резонаторного спектрометра. Показано, что мономеры как полярные жидкие

диэлектрики имеют высокие значения диэлектрических потерь и, следовательно, способны поглощать СВЧ излучение.

Исследование выполнено при поддержке государственного задания ИФФ РАН на проведение научных исследований по теме № FFUF-2021-0001.

Список литературы

1. Braun D. Polymer synthesis: theory and practice fundamentals, methods, experiments. 5th ed. / D. Braun, H. Cherdron, M. Rehahn, H. Ritter, B. Voit. - Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 2013. - 402 p.
2. Платэ Н.А., Сливинский Е.В. Основы химии и технологии мономеров. Учеб. Пособие - М.: Наука: МАИК Наука/Интерпериодика, 2002. - 696 с.: ил.
3. Castagnet T. et al. Microwave-Assisted Ultrafast RAFT Miniemulsion Polymerization of Biobased Terpenoid Acrylates. // *Biomacromolecules*. –2020.–V.21.– №11.–P.4559-4568.
4. Kempe, K. et al. Microwave-Assisted Polymerizations: Recent Status and Future Perspectives // *Macromolecules*. – 2011.–V. 44.– №15.–P. 5825-5842.
5. Hoogenboom R. et al. Microwave-Assisted Polymer Synthesis: Recent Developments in a Rapidly Expanding Field of Research // *Macromolecular Rapid Communications*.–2007.– V.28.–№4.–P.368–386.
6. Шавшукова С. Ю. и др. Применение микроволнового излучения в химии полимеров // *Баш. хим. ж.*–2010.–№2.–С.116-120,
7. Пономаренко А.Т. и др. Синтез полимеров и модифицирование полимерных материалов в электромагнитных полях // *Успехи химии*. –2018.–Т.88.–№10.–С.923-949.
8. Gabriel C. et al. Dielectric parameters relevant to microwave dielectric heating. // *Chem. Soc. Rev. The Royal Society of Chemistry*. –1998.–V. 27.– № 3.– P. 213–224.
9. Энциклопедия полимеров / Под ред. В.А. Кабанова. М.: Советская энциклопедия, 1972. Т. 1.
10. Паршин В.В. и др. Аппаратурный комплекс и результаты прецизионных исследований распространения ММ и СубММ волн в конденсированных средах и атмосфере // *Изв. ВУЗ-ов, "Радиофизика"*.–2009.–Т.ЛII.–№ 8.–С. 583-594.
11. Parshin V.V. Modern resonator spectroscopy at submillimeter wavelengths. *IEEE Sensors Journal*.–2013.–V.13.–№1.–P.18-23.
12. Паршин В.В. и др. Резонансный метод исследования диэлектрических жидкостей в миллиметровом и субмиллиметровом диапазонах длин волн // *Известия вузов, "Радиофизика"*.–2011.–Т. LIV.– № 8-9.–С. 701-707.
13. Serov E.A. et al. Reflectivity of Metals in the Millimeter Wavelength Range at Cryogenic Temperatures // *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*. –2016.–V. 6.–№11.–P. 3828 – 3838.
14. Dryagin Yu. A. et al. A method to measure dielectric parameters in 5-0.5 millimeter wavelength band // *Int. J. Infrared Millimeter Waves*. –1992.–V.13.–№7.–P.1023-1032.
15. Cullen A.L. et al. The accurate measurement of permittivity by means of an open resonator // *Proc. R. Soc. London. A. Math. Phys. Sci.*–1971.–V.325.– №.1563.–P. 493-509.
16. Wang S. et al. Open resonator technique for measuring multi-layer dielectrics // *Proceedings of 1997 Asia Pacific Microwave Conference*. –1997.–V. 5A01-1.–P. 885-887.
17. Дебай П. Избранные труды. Л.: Наука,1987.