

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) IX

1967

№ 11

УДК 661.728.89:678.01:53

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ ЦИАНЭТИЛАЦЕТИЛЦЕЛЛЮЗЫ В СТЕКЛООБРАЗНОМ СОСТОЯНИИ

[Г. П. Михайлов], А. И. Артюхов, Т. И. Борисова

Смешанные эфиры цианэтилацетилцеллюзы содержат в составе повторяющегося звена полярные группы трех видов: гидроксильные, ацетатные и цианэтильные. Диэлектрическая релаксация стеклообразного полимера, которая отражает особенности теплового движения молекул, должна зависеть от процессов поляризации каждой из этих групп.

Изученные ранее цианэтильные эфиры целлюзы имели подавляющее высокое содержание цианэтильных заместителей ($\gamma_{\text{CN}} = 2-3$, где γ — число заместителей данного вида на одно глюкопиранозное звено) [1-3]. Поэтому имеющиеся данные могут быть связаны только с релаксацией ориентационной поляризации групп $(\text{CH}_2)_2\text{CN}$.

В данной работе были использованы цианэтилацетилцеллюзы с широкой вариацией степени замещения γ_{CN} , γ_{Ac} и γ_{OH} . Целью исследования было решение вопроса о том, является ли движение полярных групп одного глюкопиранозного кольца связанным или же каждая из них движется независимо и имеет свое время релаксации.

Образцы и методика измерений

Химический состав исследованных полимеров представлен в таблице.

Диэлектрические характеристики измеряли на пленках толщиной 30—100 μ , полученных испарением раствора полимера в метиленхлориде. Последующую сушку растворителя производили в вакууме при 60° до установления постоянного веса образца. Электроды на образец наносили путем термораспыления серебра в вакууме.

Химический состав исследованных полимеров *

Условное обозначение полимеров	γ_{CN} ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$)	γ_{Ac} ($-\text{COOCH}_3$)	γ_{OH} ($-OH$)	Условное обозначение полимеров	γ_{CN} ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$)	γ_{Ac} ($-\text{COOCH}_3$)	γ_{OH} ($-OH$)
ТАЦ	0,00	3,00	0,00	ЦЭАЦ-4	1,18	1,82	0,00
ЦЭАЦ-2	0,30	1,31	1,39	ЦЭАЦ-5	1,45	0,94	0,61
ЦЭАЦ-3	0,97	1,49	0,54	ЦЭАЦ-6	2,07	0,60	0,33

* Перечисленные образцы эфиров целлюзы были приготовлены в лаборатории члена-корр. АН СССР С. Н. Данилова.

Для всех полимеров, указанных в таблице, были исследованы температурно-частотные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' и фактора потерь ϵ'' в широкой области температур ($-160 - +200^\circ$) при частотах от 400 гц до 1500 кгц . Погрешность измерения $\epsilon' \pm 5\%$ и $\epsilon'' \pm 10\%$ во всей области температур и частот.

Удельное объемное сопротивление ρ_v определяли путем расчетов по току, измеренному спустя 10 мин. после приложения напряжения. Полученные значения ρ_v можно считать установившимися, так как на них уже не оказывается наличие релаксационных процессов и они практически не зависят от дальнейшего увеличения длительности протекания тока через образец. При измерении удельного объемного сопротивления использовалась трехэлектродная система с заземленным охранным кольцом. Погрешность измерения ρ_v составляла $\pm 20\%$. Более детально методика измерений и сушка полимеров от сорбированной воды описаны ранее [4].

Результаты эксперимента и их обсуждение

На рис. 1 представлены температурные зависимости ϵ' и ϵ'' при частоте 1500 кГц указанных в таблице эфиров целлюлозы. Кривая 1 (рис. 1), относящаяся к ТАЦ, при данной частоте обнаруживает область максимума ϵ'' при 130° . При переходе к смешанным эфирам ЦЭАЦ с увеличением содержания цианэтильных групп зависимость $\epsilon'' = \varphi(T)$ начинает проявлять вторую область максимума вблизи $0^\circ - +10^\circ$. Начиная с $\gamma_{CN} = 1,18$, значение ϵ''_{\max} этой области становится доминирующим. Температурно-частотные координаты данной области ϵ''_{\max} практически совпадают с таковыми для трицианэтилцеллюлозы [1–2]. Одновременно с прохождением фактора потерь через максимум наблюдается увеличение прироста диэлектрической проницаемости ϵ' и смещение точки перегиба зависимости $\epsilon' = \varphi(T)$. Последняя сдвигается от температуры, характерной для ТАЦ, к температуре, соответствующей ϵ''_{\max} трицианэтилцеллюлозы и ЦЭАЦ с высокими значениями γ_{CN} . Рост величины ϵ' и ϵ''_{\max} с увеличением γ_{CN} , а также совпадение температурно-частотного положения областей дисперсии ϵ' и ϵ''_{\max} трицианэтилцеллюлозы и ЦЭАЦ с высоким содержанием цианэтильных групп однозначно указывают на связь рассматриваемого процесса с релаксацией дипольно-групповой поляризации цианэтильных группировок.

Для ЦЭАЦ с замещением $\gamma_{CN} = 1,18$ и менее характерна асимметричная зависимость $\epsilon'' = \varphi(T)$ с двумя более или менее выраженнымми областями ϵ''_{\max} . Исходя из аддитивности фактора потерь, эти области могут быть схематически разделены. Для этого необходимо предположить, во-первых, что времена релаксации поляризации цианэтильных групп не сильно зависят от γ_{CN} , т. е. температурное положение соответствующей области ϵ''_{\max} по мере изменения содержания цианэтильных групп меняется мало. (Как видно из рис. 1, это подтверждается экспериментально для ЦЭАЦ с $\gamma_{CN} > 1,18$.) Во-вторых, фактор потерь ЦЭАЦ ниже 0° считается всецело обусловленным релаксацией групп $(CH_2)_2CN$, форма этой области ϵ''_{\max} предполагается симметричной, и ее высокотемпературная ветвь откладывается как зеркальное отражение участка кривой со стороны низких температур. Полученная таким образом кривая была графически вычтена из экспериментальной зависимости $\epsilon'' = \varphi(T)$. Результаты вычитания для образцов ЦЭАЦ-2, ЦЭАЦ-3 и ЦЭАЦ-4 показаны пунктиром на рис. 1. Получена вторая область прохождения ϵ'' через максимум, причем положение ϵ''_{\max} по температуре совпадает в пределах $5 - 10^\circ$ с температурой ϵ''_{\max} ТАЦ. Исходя из этого, можно предположить, что вторая область ϵ''_{\max} , расположенная при частоте 1500 кГц при $125 - 130^\circ$, обусловлена релаксацией дипольно-групповой поляризации ацетатных групп в ЦЭАЦ.

Разделение областей ϵ''_{\max} выполнялось без учета влияния гидроксильных групп, которые оставались незамещенными в образцах ЦЭАЦ-2 и ЦЭАЦ-3. Как было показано нами ранее, в образцах данного состава это влияние фактически отсутствует [5]. В целлюлозе и ее эфирах в стеклообразном состоянии возможно движение только первичных гидроксилов, связанных с основным звеном через группу CH_2 . Вторичные группы OH , непосредственно примыкающие к кольцу, заторможены, и в процессе ди-

польно-групповой поляризации не участвуют. Вследствие преимущественной реакционной способности первичных гидроксилов [6, 7] в рассматриваемых образцах ЦЭАЦ-2 и ЦЭАЦ-3, где $\gamma_{\text{ОН}}$ составляет, соответственно, 1,39 и 0,54, первичные гидроксили отсутствуют. Следовательно, в рассматриваемых смешанных эфирах ЦЭАЦ наблюдаемая диэлектрическая

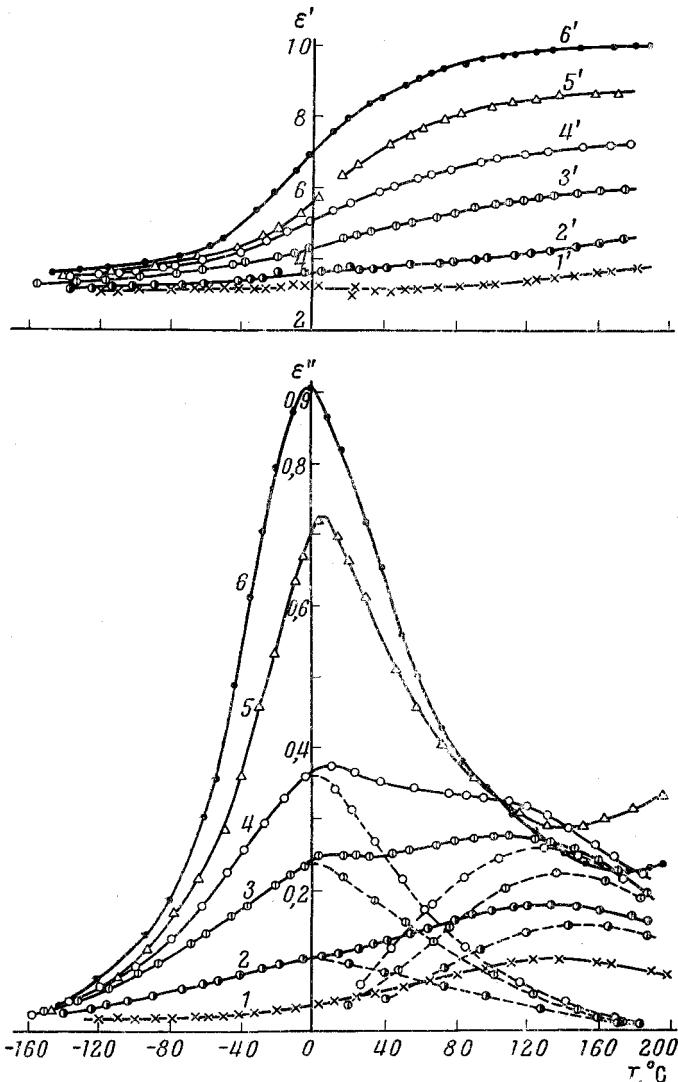


Рис. 1. Температурные зависимости ϵ' и ϵ'' при частоте 1500 кгц для полимеров:

1, 1' — ТАЦ; 2, 2' — ЦЭАЦ-2, 3, 3' — ЦЭАЦ-3, 4, 4' — ЦЭАЦ-4; 5, 5' — ЦЭАЦ-5; 6, 6' — ЦЭАЦ-6

релаксация в стеклообразном состоянии определяется только движением цианетильных и ацетатных групп.

Наличие существующих областей диэлектрической релаксации свидетельствует о значительной самостоятельности движения соответствующих кинетических единиц. Более подробная информация о параметрах этих процессов была получена при изучении температурных зависимостей ϵ'' и ϵ' в широком диапазоне частот. В качестве примера на рис. 2 представлены зависимости $\epsilon' = \varphi(T)$ и $\epsilon'' = \varphi(T)$ образца ЦЭАЦ-4 при часто-

так 0,4—1500 кгц. Асимметрия кривых $\epsilon'' = \phi(T)$ в области максимума, возникающая из-за наложения двух областей дипольно-групповых потерь, возрастает с повышением частоты. Последнее отличается от случая наложения потерь дипольно-сегментального и дипольно-группового типов в полимерах, когда взаимоудаление областей ϵ''_{\max} увеличивается с понижением частоты, иными словами, времена релаксации соответствующих

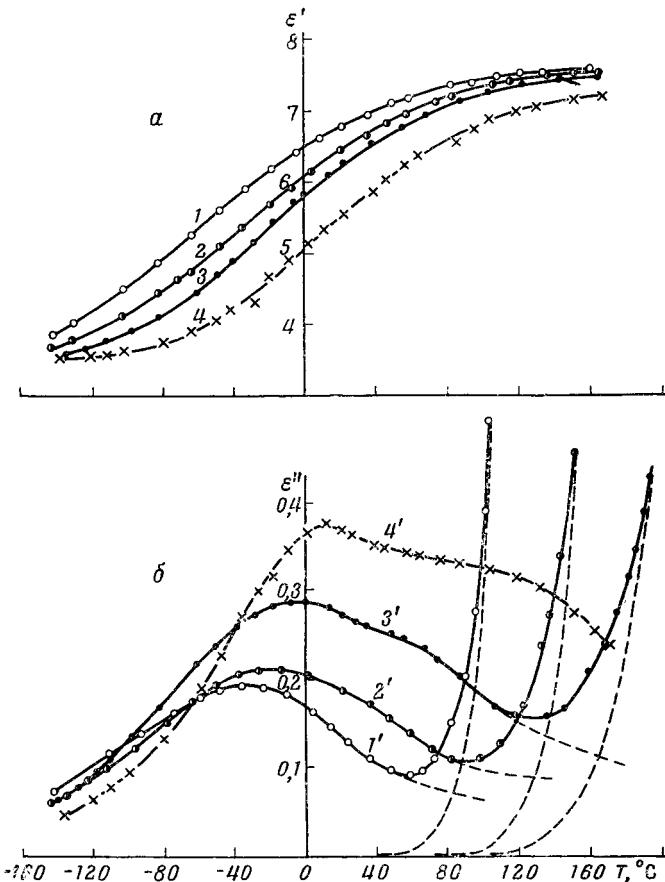


Рис. 2. Температурные зависимости ϵ' и ϵ'' для ЦЭАЦ-4 при частотах (кгц):

1, 1' — 0,4; 2, 2' — 10, 3, 3' — 50; 4, 4' — 1500. Пунктир — расчетные данные

процессов поляризации возрастают с температурой неодинаково быстро и поэтому сближаются в области высоких температур. При частотах выше 50 кгц разрешение обеих областей ϵ''_{\max} становится достаточным для их разделения по описанному принципу, что дает возможность приблизительной оценки времен релаксации и энергии активации каждого из процессов.

При температуре выше 80° в данном диапазоне частот наблюдается резкий подъем величины фактора потерь, который, однако, не меняет закономерностей хода $\epsilon' = \phi(T)$. Диэлектрические потери в этих температурно-частотных условиях разумно связать с уменьшением удельного объемного сопротивления образцов. Действительно, как видно из рис. 3, ρ_v при 80° образца ЦЭАЦ-4 становится меньше $10^{11} \text{ ом}\cdot\text{см}$. По данным рис. 3 был проведен расчет фактора потерь при частоте f , обусловленного сквозной проводимостью, по формуле $\epsilon'' = 1,8 \cdot 10^{12} / f \rho_v$ [8]. Результаты расчета, нанесенные пунктиром на рис. 2, показывают совпадение расчетных и экспериментальных данных.

На рис. 4 даны зависимости логарифма частоты максимума величины ε'' от обратной температуры $\lg f_{\max} = \varphi(1/T)$ для некоторых из изученных в работе полимеров. В диапазоне частот 400 Гц — 1500 кГц эти зависимости прямолинейны; их наклоны отвечают энергиям активации от 12 до 14 ккал/моль. Первое значение совпадает с имеющимися данными по энергиям активации дипольно-групповых потерь ТАЦ, второе — соответствует энергии активации групповой поляризации цианэтильной группы в трицианэтилированной целлюлозе [2]. Некоторое несовпадение прямой ЦЭАЦ-2 с прямой для ТАЦ и ЦЭАЦ-5 с прямой для ЦЭАЦ-6, очевидно, обусловлено влиянием в первом случае цианэтильных групп ($\gamma_{CN} \approx 0,3$), а во втором случае — ацетатных групп ($\gamma_{Ac} \approx 0,94$). Зависимости $\lg f_{\max} = \varphi(1/T)$ для этих образцов построены по экспериментальным кривым $\varepsilon'' = \varphi(T)$ без разделения областей диэлектрической поляризации ацетатных и цианэтильных групп. Координаты ε''_{\max} , полученные разделением дипольно-групповых потерь образцов ЦЭАЦ-3 и ЦЭАЦ-4 в пределах погрешности укладываются на зависимости, соответствующие ТАЦ и трицианэтилированной целлюлозе, т. е. времена релаксации и энергия активации каждой из областей дипольно-групповых потерь в первом приближении не зависят от присутствия в глюкопиранозном кольце полярных групп другого вида. В этом смысле ориентационные движения ацетатных и цианэтильных групп в электрическом поле можно считать независимыми друг от друга.

На том же рис. 4 нанесены полученные нами значения $\lg f_{\max} = \varphi(1/T)$ дипольно-групповой релаксации цианэтилированного поливини-

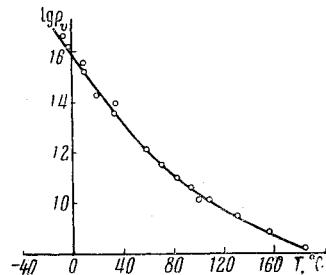


Рис. 3. Зависимость $\lg \rho_v = \varphi(T)$ для ЦЭАЦ-4

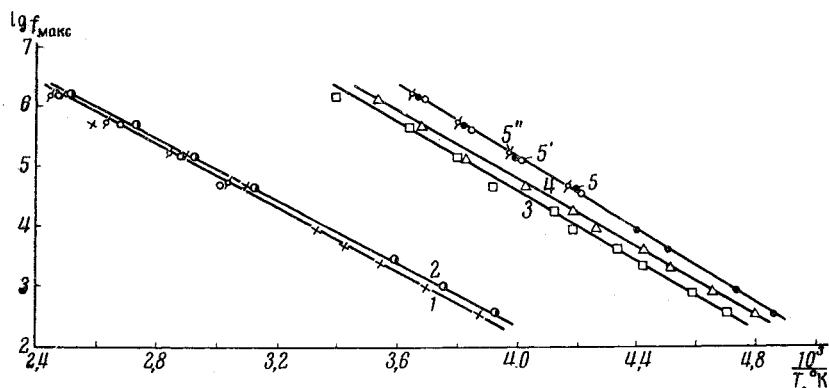


Рис. 4. Зависимость $\lg f_{\max} = \varphi(1/T)$ для полимеров:
1 — ТАЦ; 2 — ЦЭАЦ-2; 3 — СНЭПВС; 4 — ПЭАЦ-5; 5 — ЦЭАЦ-6 (точки 5' и 5'' получены графическим делением двух процессов для ЦЭАЦ-3 и ЦЭАЦ-4 соответственно)

лового спирта (СНЭПВС). Несмотря на различие строения основных цепей СНЭПВС и ЦЭАЦ, энергия активации (U) соответствующих процессов релаксации дипольно-групповой поляризации этих полимеров отличается незначительно ($U_{SNEPVC} = 13$ ккал/моль; $U_{CEAC} = 14$ ккал/моль). Мало отличаются для этих полимеров и времена релаксации или частоты f_{\max} дипольно-групповой поляризации (отличие в пределах одного порядка).

Исходя из сказанного, а также учитывая сравнительно невысокие значения энергии активации, можно сделать вывод о независимости движения цианэтильной группы от основной цепи. Иными словами, кинетическая

единица в этом случае локализована в пределах группы $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ аналогично тому, как это было установлено при изучении полихлоралкилметакрилатов [9].

Выводы

1. В результате исследования диэлектрической релаксации смешанных эфиров цианэтилацетилцеллюзы было установлено существование в стеклообразном состоянии двух, не зависимых друг от друга, релаксационных процессов, которые связаны с движением ацетатных и цианэтильных групп, соответственно.

2. Сравнение с параметрами дипольно-групповых потерь цианэтилированного поливинилового спирта, обусловленных процессом релаксации поляризации группы $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$, показало, что соответствующая кинетическая единица локализована в пределах названной группы, и ее движение в первом приближении не зависит от строения основной цепи.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
3 XII 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. C. W. Lewis, D. H. Hogle, J. Polymer Sci., 21, 411, 1956.
2. S. Saito, Reports of Progress in Polymer Physics in Japan, 6, 229, 1963.
3. Materials in Design Engineering, 52, 16, 1960.
4. Г. П. Михайлов, А. И. Артюхов, Т. И. Борисова, Высокомолек. соед., 8, 1257, 1966.
5. Г. П. Михайлов, А. И. Артюхова, Т. И. Борисова, Высокомолек. соед., 9, 138, 1967.
6. З. А. Роговин, Н. Н. Шорыгина, Химия целлюлозы и ее спутников, Госхимиздат, 1953, 342.
7. Н. И. Никитин, Химия древесины и целлюлозы, Изд-во АН СССР, 1962, стр. 322.
8. Г. Й. Сканави, Физика диэлектриков (область слабых полей), Гостехиздат, 1949, стр. 359.
9. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Высокомолек. соед., 6, 1778, 1964.

STUDY OF DIELECTRIC RELAXATION CYANETHYLACETYLCELLULOSE IN VITROUS STATE

G. P. Mikhaylov, A. I. Artukhov, T. I. Borisova

Summary

Temperature dependences of dielectric permeance (ϵ'), loss factor (ζ'') of mixed cellulose esters with different content of acetate, cyanoethyl and hydroxyl groups have been studied at frequencies 0.4—1500 kc and temperatures —160—+200°C. In vitrous state two partly overlapping regions where ϵ'' passes through maximum and ϵ' shows dispersion are observed. The values of ϵ_{\max}'' and ϵ' are overlapping at both regions of losses depending on ratio of cyanethyl and acetate groups in the sample and on the field frequency. Overlapping of regions ϵ_{\max}'' decreased with higher frequencies that enables to separate them. Analysis of frequencies ϵ_{\max}'' at different temperatures and activation energies of both processes leads to conclusion about independence of acetate and cyanoethyl groups motion. From comparison with the results on cyanethylated polyvinyl alcohol it has been inferred independence of $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ group motion on structure of the main chain.