Том (А) X ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 1968 № 8

УДК 678.744:678.01:53

ИЗУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ РЕЛАКСАЦИИ ПОЛИ-β-ЦИАНЭТИЛМЕТАКРИЛАТА

Г. П. Михайлов, *А. И. Артюхов*, *Т. И. Борисова*

Полимеры, боковые цепи которых имеют концевые группировки высокой подвижности, в электрическом и механическом полях звуковой частоты обнаруживают релаксационные процессы при низких температурах. Они проявляются в ходе температурных (или частотных) зависимостей в виде областей максимумов коэффициента диэлектрических потерь ε'' и мнимой части модуля сдвига G'' и соответствующих изменений диэлектрической проницаемости ε' и реальной части модуля сдвига G'.

Если концевая группа боковой цепи обладает значительным дипольным моментом, то при условии сохранения ее подвижности при низких температурах возможно наблюдение сравнительно высоких значений диэлектрической проницаемости полимера в стеклообразном состоянии.

Цель настоящей работы — изучение диэлектрических и механических динамических свойств, а также молекулярной релаксации поли-β-цианэтилметакрилата (ПβЦЭМА).

Экспериментальная часть

Образцы. Поли-β-цианэтилметакрилат получали радикальной полимеризацией β-цианэтилметакрилата, синтезированного согласно [1]. Плотность ПβЦЭМА, определенная методом гидростатического взвешивания, при 20° равна 1,24 *г/см*³; n_D^{20} 1,506.

Пленки ПβЦЭМА готовили прессованием (5 мин. при 150°, давление 150 *кГ/см*²) или испарением растворителя из раствора полимера в диметилформамиде на металлической подложке.

Диэлектрические измерения проводили на дисках толщиной 40—100 *мк* и диаметром 50 *мм*. Для электродов использовали серебро, нанесенное на поверхность образца распылением в вакууме.

Измерения модуля сдвига и логарифмического декремента затухания проводили на пластинках размером 50 × 6 *мм*², толщиной 0,5—1 *мм*.

Методика измерений. Диэлектрические свойства ПβЦЭМА — ε', ε'' и удельное объемное сопротивление ρ_V были изучены при —140 — +150°. В диапазоне частот 20—10⁵ *гц* для измерения ε' и ε'' были использованы мостовые схемы. При частотах 0,1—10 *гц* значения ε'' рассчитаны из удельного объемного сопротивления по формуле:

$$\varepsilon'' = \frac{1{,}8 \cdot 10^{13} \cdot t}{\rho_V}.$$

Здесь t — время выдержки образца под напряжением (сек.), причем время t связано с частотой f соотношением $t = 0{,}1/f$ [2]. Для измерения ρ_V была применена установка, основные узлы которой совпадают с описанной в работе [3]. Все электрические измерения проводили в вакууме (10^{-2} *мм*).

Температурные зависимости логарифмического декремента затухания λ и динамического модуля сдвига G' получены в области —140 — +100° при частотах 0,6—1,2 *гц*. Измерения проводили с помощью крутильного маятника [4].

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены температурные зависимости λ и G', ε' и ε'' образцов ПβЦЭМА.

Логарифмический декремент затухания крутильных колебаний в ходе температурной зависимости при частоте 0,6—1,2 *гц* дважды проходит через область максимума: при —110° и 74°. Для области $\lambda_{макс}$ при 74° характерно отступление формы кривой $\lambda = \varphi(T)$ от симметрии, которое выражено в более пологом изменении λ с низкотемпературной стороны. Значение $\lambda_{макс}$ при 74° более чем в 4 раза превышает $\lambda_{макс}$ при —110°. Каждой из областей $\lambda_{макс}$ соответствует ступень уменьшения динамического модуля сдвига. G' меняется от 10^9 *дин/см*^{2} (—140°) до 10^7 *дин/см*^{2} (100°).

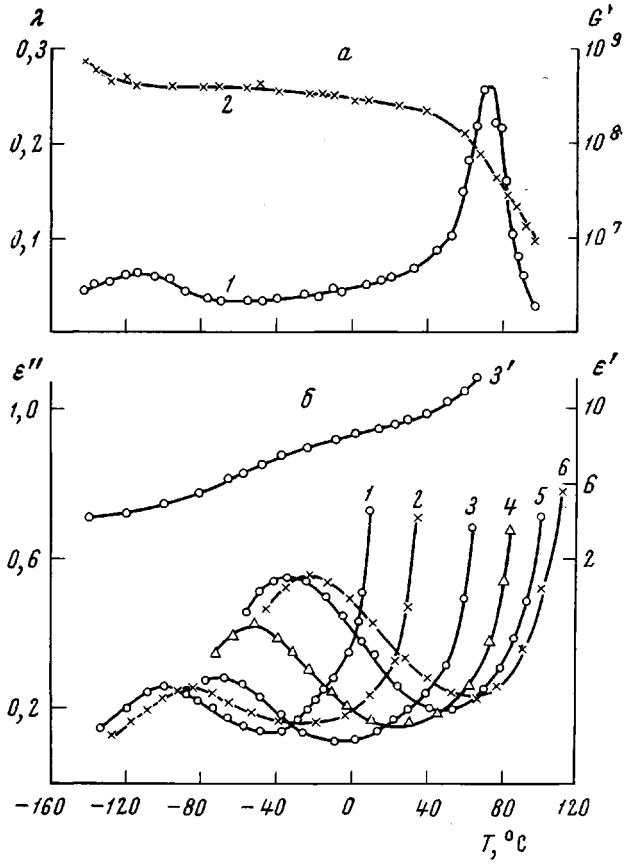

Рис. 1. Температурные зависимости λ (*1*) и G' (*дин/см*^{2}) (*2*) при частотах 0,6—1,2 *гц* (*а*); ε'' (*1—6*) и ε' (*3'*) при частотах: *1* — 0,1; *2* — 10; *3, 3'* — 20; *4* — 1000; *5* — 20 000; *6* — 50 000 *гц* (*б*) для ПβЦЭМА

В ходе представленных зависимостей диэлектрических величин в диапазоне частот 0,1—$5 \cdot 10^4$ *гц* и интервале температур —100 —30° обнаруживается одна область прохождения ε'' через максимум при одновременном возрастании диэлектрической проницаемости. Со стороны высоких температур зависимость $\varepsilon'' = \varphi(T)$ переходит в экспоненциальную, причем при тем более низкой температуре, чем ниже частота приложенного электрического поля. Как показывает расчет по формуле для ε'', экспоненциальный рост фактора потерь в основном обусловлен уменьшением остаточного удельного объемного сопротивления и, соответственно, ростом сквозных ионных токов через образец. На рис. 2 приведены кривые $\lg \rho_V$ — — T, полученные при различных выдержках (t) образца под напряжением. Эти зависимости были положены в основу расчета ε'' (так, кривые *1* и *2* рис. 1, *б* рассчитаны по кривым *6* и *7* рис. 2 для $t = 1$ и 0,01 сек.). Остаточное, т. е. не зависящее от t удельное объемное сопротивление, соответствует огибающей, которую образуют сходящиеся в одну кривую высокотемпературные ветви зависимости $\lg \rho_V = \varphi(T)$. В области, где ρ_V зависит от t (низкотемпературные ветви кривых), ход $\lg \rho_V = \varphi(T)$ отражает прохождение через образец поляризационных токов, связанных с установлением дипольной поляризации [5].

Высокое значение диэлектрических потерь, связанных с ионной электропроводностью ПβЦЭМА, исключает возможность обнаружения в ходе

$\varepsilon'' = \varphi(T)$ аналога области $\lambda_{макс}$ при 74°. Последняя, учитывая резкое падение модуля G', может быть приписана сегментальной форме теплового движения, начало которого определяет переход из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Существование перехода фиксируется также дилатометрическими измерениями: при скорости нагревания (охлаждения) 0,5 *град/мин* температура стеклования T_c ПβЦЭМА равна 72°.

Сравнение данных, полученных для ПβЦЭМА и хлорзамещенных полиалкилметакрилатов [6], в частности, для поли-β-хлорэтилметакрилата,

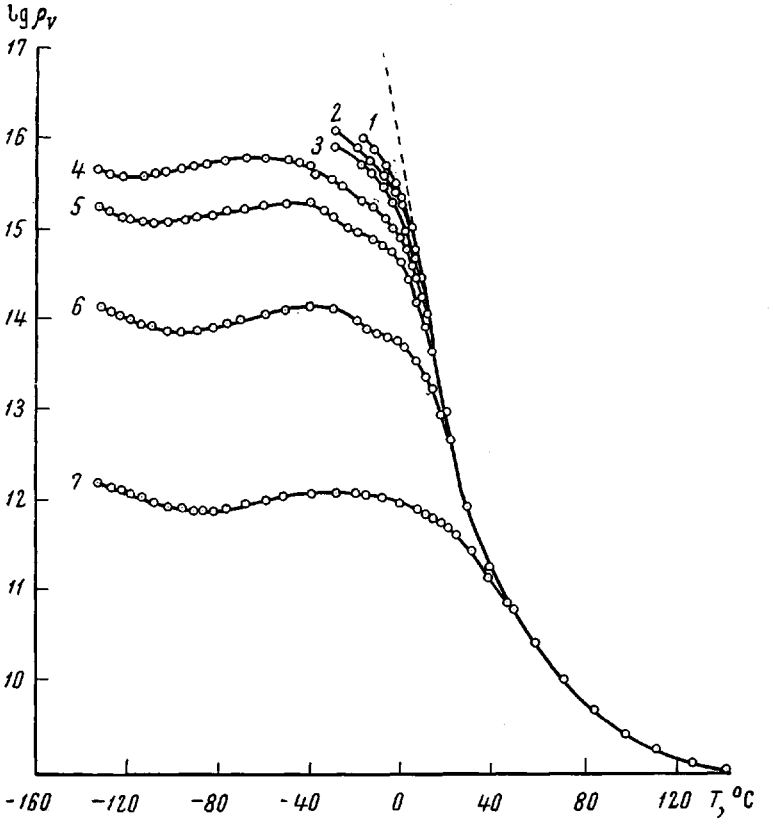

Рис. 2. Температурная зависимость $\lg \rho_V$ для ПβЦЭМА при временах выдержки образца под напряжением:

1 — 600; 2 — 300; 3 — 180; 4 — 60; 5 — 30; 6 — 1; 7 — 0,01 сек.

дает основание приписать наблюдаемое при 0—50° искажение формы зависимости $\lambda = \varphi(T)$ (рис. 1, *а*) влиянию затухания, которое вносит кинетическая единица группового типа, содержащая CO у бокового привеска.

Процесс релаксации поляризации при —100 — —30°, по аналогии с результатами исследования диэлектрических свойств полихлоралкилметакрилатов, следует связать с движением полярной группы —CN на конце бокового привеска макромолекулы. Эта же форма молекулярного движения проявляется в ходе $\lambda = \varphi(T)$ в близком температурно-частотном диапазоне, т. е. с близкими по значению к диэлектрическим временам релаксации.

Установление дипольно-групповой поляризации ПβЦЭМА при низких температурах вызывает возрастание диэлектрической проницаемости от 4,0 (при —140°) до 9,0 (при 20°). Поэтому данный полимер уже в стеклообразном состоянии обладает значительно более высокой диэлектрической

проницаемостью по сравнению с поли-β-хлорэтилметакрилатом ($\varepsilon' = 4{,}5$) или полипропилметакрилатом ($\varepsilon' = 3{,}0$).

Частотные зависимости ε' и ε'' данного дипольно-группового процесса были изучены в интервале температур —10 — —73°, который соответствует области дисперсии ε' и максимума ε'' (рис. 3). Значения $\varepsilon''_{макс}$ возрастают с повышением температуры.

По температурно-частотным координатам $\varepsilon''_{макс}$ (T, $f_{макс}$) была построена зависимость $\lg f_{макс} = \lg f_0 - \frac{U}{RT}$, где f_0 — частота колебаний диполя в состоянии равновесной ориентации; U — энергия активации поляризации; R — универсальная газовая постоянная. Эта зависимость является прямолинейной с наклоном, соответствующим 8,7 *ккал/моль* (рис. 4). Значение U совпадает с энергией активации аналогичного процесса в поли-β-хлорэтилметакрилате и поли-β-хлорэтил-α-хлоракрилате [7]. Следовательно, замена атома хлора на конце бокового привеска нитрильной группой и связанное с этим увеличение полярности не влияет на энергию активации релаксации поляризации данной кинетической единицы.

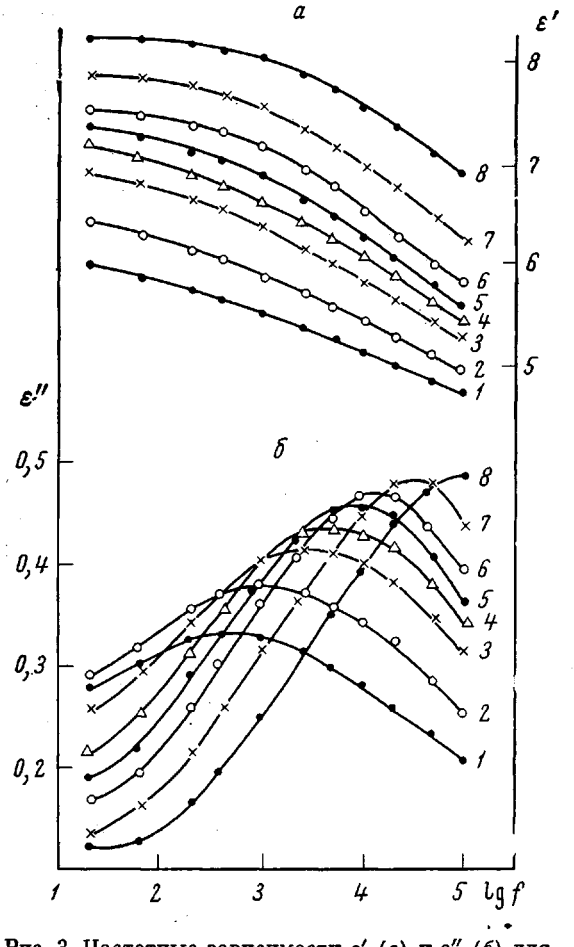

Рис. 3. Частотные зависимости ε' (*а*) и ε'' (*б*) для ПβЦЭМА при температурах:

1 — —73; *2* — —64; *3* — —53; *4* — —47; *5* — —42; *6* — —36; *7* — —25; *8* — —10°

Времена релаксации данного процесса поляризации у ПβЦЭМА и упомянутых хлорзамещенных аналогов при —60—70° отличаются на 1,5—2 порядка. Оценка величин f_0 тех же полимеров дает значения $1{,}3 \cdot 10^{12}$ и $1{,}8 \cdot 10^{13}$ в секунду, т. е. частота колебаний кинетической единицы, включающей CN, относительно устойчивого положения на порядок выше, чем для такой же группировки, содержащей диполь CCl.

По частотным зависимостям ε' и ε'' было проведено построение круговых диаграмм $\varepsilon'' = \varphi(\varepsilon')$. С помощью круговых диаграмм найдены значения параметра распределения времен релаксации α (рис. 5) и равновесные диэлектрические проницаемости ε_0 и ε_∞ дипольно-группового процесса диэлектрической поляризации, которые соответствуют частоте внешнего поля 0 и ∞. Параметр распределения времен релаксации α, пересчитанный к виду, предложенному Фуоссом и Кирквудом, с повышением температуры растет от 0,26 (—73°) до 0,33 (—10°), т. е. набор времен релаксации делается несколько

у́же. Рост $\varepsilon''_{макс}$ с температурой не может быть обусловлен только увеличением α, так как приведенное на рис. 5 отношение $\varepsilon''_{макс}/\alpha$ тоже повышается с температурой.

В соответствии с соотношением Максвелла высокочастотная граница диэлектрической проницаемости должна быть равна квадрату показателя преломления света n_D. Для ПβЦЭМА найденные на опыте значения ε_∞ составляют в среднем 5,0 (—10—73°), что более чем в два раза превышает n_D^2 (2,23—2,31 при тех же температурах). Это приращение диэлектрической проницаемости выходит за пределы возможной ошибки измерений. Частично оно может быть связано с поляризацией деформационного типа, но возможно и существование поляризационных процессов, обусловленных ориентационными поворотами отдельных полярных групп.

Исходя из величин ε_0 и ε_∞ данного дипольно-группового процесса был вычислен эффективный дипольный момент $\mu\sqrt{g}$, приходящийся на одно мономерное звено макромолекулы ПβЦЭМА. В расчетах использовали формулу Фрёлиха.

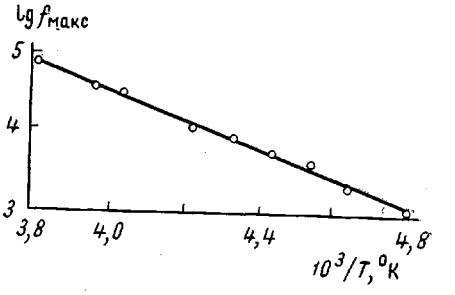

Рис. 4. Зависимость $\lg f_{макс} = \varphi$ ($10^3/T^\circ$, K) для ПβЦЭМА

Изучение дипольных моментов полихлоралкилметакрилатов с различным содержанием метиленовых групп в боковом привеске показало, что присоединение конечной полярной группы к COO через $(CH_2)_2$ обеспечивает в полимере в стеклообразном состоянии достаточно слабое взаимовлияние обеих полярных групп мономерного звена. Полученные величины $\mu\sqrt{g}$ могут быть объяснены поляризацией только нитрильной группы, поскольку вклад от поляризации диполя COO сравнительно невелик и последняя имеет место при более высоких температурах.

На рис. 6 представлена температурная зависимость эффективного дипольного момента $\mu\sqrt{g}$ ПβЦЭМА. Здесь же для сравнения приведена

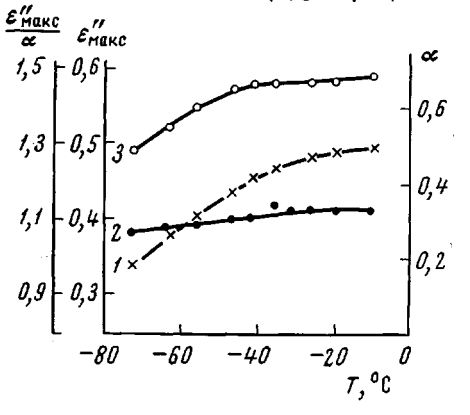

Рис. 5. Температурные зависимости $\varepsilon''_{макс}$ (1); α (2) и $\varepsilon''_{макс}/\alpha$ (3) для ПβЦЭМА

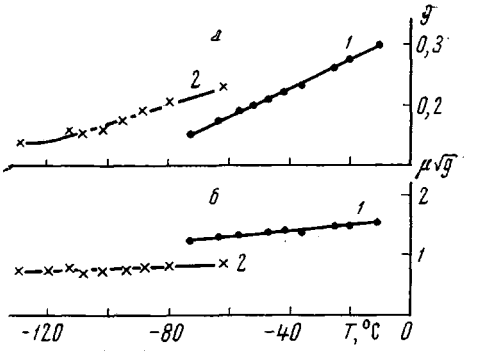

Рис. 6. Температурные зависимости g (а) и $\mu\sqrt{g}$ (б) для ПβЦЭМА (1) и ПβЦЭМА (2)

кривая $\mu\sqrt{g}$ поли-β-хлорэтилметакрилата. Для обоих полимеров наблюдается слабый рост значений $\mu\sqrt{g}$ с повышением температуры, причем эффективные дипольные моменты цианпроизводного полимера почти в два раза выше соответствующих величин хлорпроизводного аналога.

Эффективный дипольный момент отличается от дипольного момента μ_0 изолированного диполя вследствие заторможенности движения за счет

внутри- и межмолекулярного взаимодействия. Эффект заторможенности учитывается введением фактора корреляции диполей. Для дипольного момента «изолированной» цианэтильной группы μ_0, которой оканчивается боковая цепь ПβЦЭМА, могут быть приняты значения, полученные для низкомолекулярных соединений сходного строения в газовой фазе или в разбавленном растворе. В качестве таких моделей могут быть приняты ацетонитрил (CH_3CN), акрилонитрил (CH_2CHCN), этилцианид (CH_3-CH_2CN) и другие, μ_0 которых составляет 3,5—4,0 D [8]. Принимая μ_0 цианэтильной группы в монозвене ПβЦЭМА, равным 3,5D, можно оценить значения фактора корреляции диполей g. Результаты таких расчетов представлены на рис. 5. Видно, что величина g повышается с ростом температуры. По сравнению с поли-β-хлорэтилметакрилатом фактор корреляции ПβЦЭМА имеет более низкие значения при тех же температурах, что соответствует более сильной заторможенности вращения нитрильных групп, чем диполей CCl.

Следовательно, повышенные значения диэлектрической проницаемости ε_0 и диэлектрической дисперсии $\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$ ПβЦЭМА в стеклообразном состоянии можно приписать наличию полярных групп в монозвене, имеющих сравнительно большой эффективный дипольный момент. Величина последнего, несмотря на большую заторможенность, ограничивающую поляризацию дипольной группы, оказывается повышенной по сравнению с поли-β-хлорэтилметакрилатом вследствие более высоких значений μ_0 нитрильной группы.

Значения времени релаксации поляризации и фактора корреляции цианэтильных групп в сравнении с поли-β-хлорэтилметакрилатом свидетельствуют об усилении молекулярных взаимодействий при замещении атома хлора в боковой цепи на группу CN. В то же время энергия активации данного релаксационного процесса при увеличении полярности кинетической единицы не меняется в пределах точности определения. Так же как и в случае процессов, связанных с сегментальным движением макромолекулы [9], значение энергии активации в основном определяется взаимодействиями недипольного характера, например стерическими условиями вращения полярной группы. Особое внимание следует уделить рассмотрению результатов исследования температурных зависимостей удельного объемного сопротивления ПβЦЭМА (рис. 2). Не зависящее от времени выдержки под напряжением (остаточное) ρ_V резко падает с повышением температуры (от 10^{16} *см·см* при 0° до 10^{10} *ом·см* при 75°). Столь низкие значения ρ_V в полимере в стеклообразном состоянии, по-видимому, связаны с понижением ионизационных потенциалов P в среде с более высокой диэлектрической проницаемостью ($P \sim 1 / \varepsilon^2$). Кроме того, по аналогии с термообработанным полиакрилонитрилом [10], в полимерах, содержащих на конце боковой цепи нитрильные группы, можно предположить появление циклических образований с сопряженными связями. При этом к проводимости ионного типа добавляется электронная проводимость.

Выводы

1. На примере ПβЦЭМА показано, что полимер, содержащий на конце боковых привесков сильно полярные группы с малыми временами релаксации дипольно-групповой поляризации, обладает повышенным значением диэлектрической проницаемости в стеклообразном состоянии.

2. Усиление полярности конечных групп боковых цепей макромолекулы имеет своим следствием снижение фактора корреляции диполей и увеличение времени релаксации дипольно-группового процесса, не оказывая влияния на энергию активации данного процесса поляризации.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию 28 VIII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Волкова, П. А. Ельцова, М. М. Котон, А. В. Михайлова, Высокомолек. соед., 8, 1997, 1966.
2. B. V. Hamon, Proc. Instn Electr. Engrs, 99, Pt. IV, (Monorg. № 27), 151, 1952.
3. Б. И. Сажин, М. П. Эйдельнант, Высокомолек. соед., 3, 761, 1961.
4. K. H. Illers, H. Breuer, Kolloid-Z., 176, 110, 1961.
5. W. Reddish, Silver Jubilee Symposium on the Physical Properties of Polymers, London, 1958, p. 26.
6. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Высокомолек. соед., 6, 1785, 1964.
7. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Высокомолек. соед., А9, 1310, 1967.
8. L. G. Wesson, Tables Electric. Moments, 1948, Cambridge Mass.
9. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Высокомолек. соед., 6, 1778, 1964.
10. А. В. Топчиев, М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, В. А. Каргин, Б. А. Кренцель, И. М. Кустанович, Л. С. Полак, Докл. АН СССР, 128, 312, 1958.

MOLECULAR RELAXATION IN POLY-β-CYANETHYLMETHACRYLATE

G. P. Mikhailov, *A. I. Artukhov*, *T. I. Borisova*

Summary

Real and imaginary parts of dielectrid permeance (20—10^5 c), electrical volume .pecific resistance (time of test 0,01—100 sec), logarithmic decrement of damping of rotational vibration and shear modulus (0,6—1,2 c) of poly-β-cyanethylmethacrylate have been measured at —140 — +150° C. Region of molecular relaxation of CN-groups motion have been identified. Introduction of polar CN-groups on ends of side groups increases molecular interactions lowering factor of dipoles correlation, increasing relaxation time of dipole-group polarization but not effecting activation energy.