

УДК 678.01:53:678.(744+746)-13

ДИПОЛЬНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ В СОПОЛИМЕРАХ  
 $\alpha$ -МЕТИЛСТИРОЛА И  $\beta$ -ЦИАНЭТИЛМЕТАКРИЛАТА**[Г. П. Михайлов], Т. И. Борисова**

Изучение диэлектрических свойств  $\beta$ -производных полиэтилметакрилата показало существование дипольной поляризации концевых групп боковых привесков молекулы, установление которой происходит без участия основной цепи [1—3]. Для этой поляризации характерны небольшие времена релаксации, возрастающие с увеличением дипольного момента группы на конце боковой цепи.

В настоящей работе были исследованы закономерности релаксации дипольной поляризации концевых групп боковых привесков в макромолекулах сополимеров  $\beta$ -цианэтилметакрилата ( $\beta$ -CNЭМА) с  $\alpha$ -метилстиролом при различном соотношении сомономеров.

## Экспериментальная часть

Сополимеры  $\beta$ -CNЭМА с  $\alpha$ -метилстиролом были получены радикальной полимеризацией в лаборатории Котона.

В таблице приведены некоторые характеристики использованных в работе образцов сополимеров.

**Плотность  $\rho$ , показатель преломления  $n_D$  и температура стеклования  $T_c$  поли- $\beta$ -цианэтилметакрилата (П- $\beta$ -CNЭМА) и его сополимеров с  $\alpha$ -метилстиролом**

Обозначения	Мольное содержание $\beta$ -CNЭМА, %	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$n_D$	$T_c$ °C *
П- $\beta$ -CNЭМА	100	1,237	1,507	
С-75	75	1,184	1,524	
С-55	55	1,163	1,548	96
С-41	41	1,139	1,559	109

\*  $T_c$  определена из электрических измерений.

Образцы для диэлектрических измерений имели форму дисков диаметром 50 мм и толщиной 100—200 мк и были приготовлены прессованием при 130—150° под давлением 300 кг/см<sup>2</sup>.

В качестве электродов применяли слой серебра, нанесенный на поверхность образца распылением в вакууме. Измерения тангенса угла диэлектрических потерь ( $\operatorname{tg} \delta$ ) и диэлектрической проницаемости ( $\epsilon'$ ) производили в диапазоне 0,4—150 кгц при —160—160°.

## Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены температурные зависимости  $\operatorname{tg} \delta$  и  $\epsilon'$  П- $\beta$ -СНЭМА и сополимеров С-75, С-55 и С-41 при 1 кГц. При  $-120$ — $-60^\circ$  в рассматриваемых сополимерах наблюдается область  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ , связанная, как это было установлено ранее для П- $\beta$ -СНЭМА [3], с релаксацией дипольной поляризации цианэтильных групп. Вблизи  $70$ — $80^\circ$  для сополимеров С-41 и С-55 имеет место слабо выраженное прохождение  $\operatorname{tg} \delta$  через максимум, которое обусловлено дипольно-групповой поляризацией COO-групп полярного сомономера. Интерпретация поведения сомономеров в этой области следует из сравнения наблюденных результатов с теми, которые были получены при исследовании сополимеров метилметакрилата с  $\alpha$ -метилстиролом [4]. При еще более высоких температурах ( $130$ — $140^\circ$ ) С-41 и С-55 обнаруживают область  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ , происхождение которой может

быть приписано поляризации дипольно-сегментального типа. Для образцов С-75 и П- $\beta$ -СНЭМА две последние области не наблюдаются вследствие экспоненциального возрастания кривой  $\operatorname{tg} \delta = \varphi(T)$ , связанного с ростом электропроводности полимеров при высоких температурах.

Температурный ход диэлектрической проницаемости рассматриваемых образцов в данном температурно-частотном диапазоне в основном определяется ростом  $\epsilon'$ , обусловленным поляризацией цианэтильных группировок.

Частотные зависимости  $\epsilon'$  и фактора потерь  $\epsilon''$  сополимера С-41 приведены на рис. 2. При температурах ниже комнатной изменения  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  связаны с релаксацией поляризации цианэтильных групп, в области выше  $100^\circ$  — с процессами дипольно-сегментального типа.

Аналогичные зависимости  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  для сополимеров С-55 и С-75 в области низких темп-

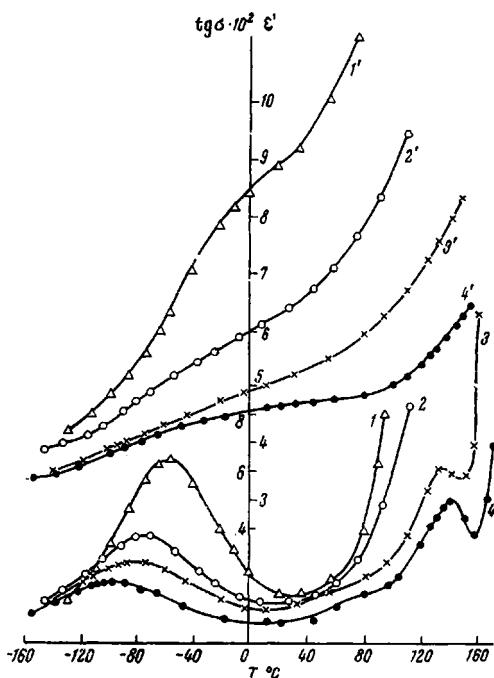


Рис. 1. Температурные зависимости  $\operatorname{tg} \delta$  (1—4) и  $\epsilon'$  (1'—4') для сополимеров  $\beta$ -СНЭМА с  $\alpha$ -метилстиролом состава: 1, 1' — 100, 2, 2' — 75, 3, 3' — 55 и 4, 4' — 41 мол.%  $\beta$ -СНЭМА (частота 1 кГц)

ратур имеют качественно тот же характер, что и на рис. 2, но при высоких температурах проявление дипольных процессов значительно искажено наложением потерь вследствие электропроводности рассматриваемых систем.

Параметры дипольно-групповой поляризации цианэтильных группировок в данных системах зависят от соотношения полярных и неполярных компонентов в цепи. На рис. 3, а приведены  $\epsilon''_{\max}$  (1 кГц) и инкремент диэлектрической проницаемости  $\Delta \epsilon = \epsilon_0 - \epsilon_\infty$ , соответствующий приросту  $\epsilon'$  за счет дипольной поляризации данного вида в зависимости от мольной доли  $\beta$ -СНЭМА ( $\epsilon_0$  и  $\epsilon_\infty$  — равновесные значения  $\epsilon'$  при частотах, равных 0 и  $\infty$  соответственно, определенных из круговых диаграмм). При переходе от гомополимера к С-75, С-55 и С-41 обе величины монотонно падают. С ростом доли неполярного сомономера уменьшается температура максимума ( $T_{\max}$ )  $\epsilon''$ , а следовательно, и наивероятнейшее время релакса-

ции поляризации групп  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} - \tau$  (рис. 3, б), снижается значение энергии активации данного процесса. Ниже приведены значения энергии активации поляризации цианэтильных групп ( $U_{\text{CN}}$ ) и дипольно-сегментальной поляризации ( $U$ ) сополимеров.

Полимер	$\text{II}-\beta\text{-СНЭМА}$	C-75	C-55	C-41
$U_{\text{CN}}, \text{ ккал/моль}$	8,7	8,4	6,7	6,2
$U, \text{ ккал/моль}$	—	—	68	82
$\lg f_0$	12,0	12,0	11,6	11,1

Последнее следует из рис. 4, где представлены кривые  $\lg f_{\max} = \varphi(1/T)$ , по наклону которых рассчитана энергия активации поляризации ( $f_{\max}$  — частота,  $\varepsilon''_{\max}$  в ходе  $\varepsilon'' = \varphi(f)$ ).

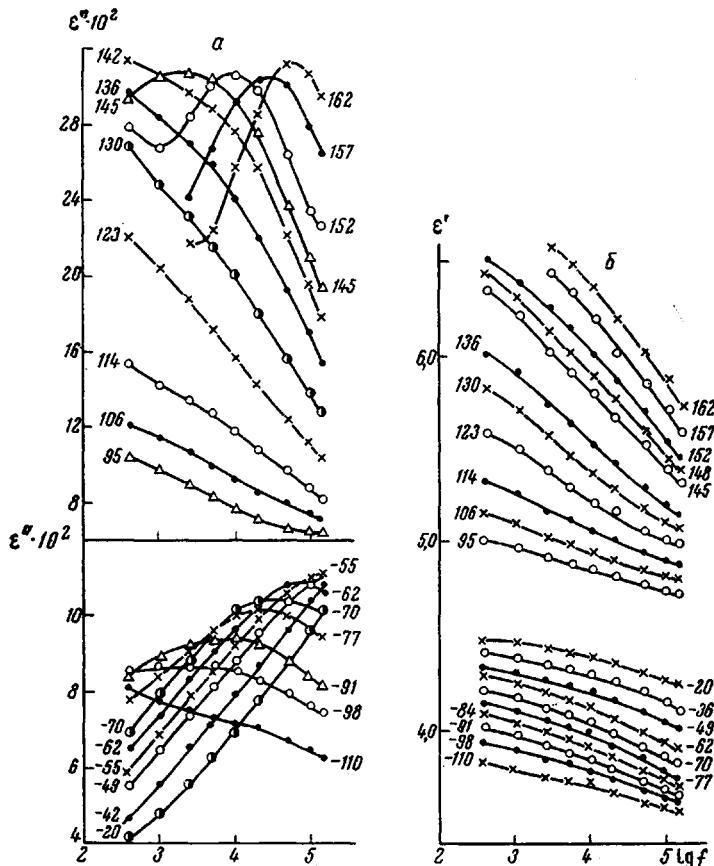


Рис. 2. Частотные зависимости  $\varepsilon''$  (а) и  $\varepsilon'$  (б) сополимера С-41.  
(Цифры у кривых — температура)

Изменения  $f_0$  — частоты колебаний дипольной группы в устойчивом положении в процессе установления дипольной поляризации лежат в пределах одного порядка. Таким образом, введение  $\alpha$ -метилстиrolа в цепочку  $\beta$ -СНЭМА уменьшает параметры, связанные как с величиной поляризации группы  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$  ( $\varepsilon''_{\max}, \Delta\varepsilon$ ), так и со скоростью ее установления ( $\tau, U_{\text{CN}}$ ).

Набор времен релаксации поляризации цианэтильных групп в пределах точности его оценки из круговых диаграмм остается одинаковым для данных систем вне зависимости от количественного состава сополимера, что соответствует теоретическим представлениям, развитым в работе [5]. Параметр распределения времен релаксации  $\alpha$  (по Фуоссу и Кирквуду) в температурном интервале  $-120$  —  $-10^\circ$  увеличивается с ростом температуры от 0,15 до 0,25.

Если инкремент диэлектрической проницаемости  $\Delta\epsilon$  отнести к числу цианэтильных групп в единице объема ( $n_{CN}$ ), то величина  $\Delta\epsilon/n_{CN}$  оказывается практически не зависящей от количественного состава сополимера (рис. 3, а). В то же время эффективный дипольный момент ( $\mu_0/g$ )<sub>CN</sub>, рассчитанный по инкременту диэлектрической проницаемости  $\Delta\epsilon$  на одну полярную группу, имеет значения, близкие для гомополимера и сополимеров (рис. 5). Различие в ( $\mu_0/g$ )<sub>CN</sub> составляет не более 20—30 %, причем проявляется тенденция к росту ( $\mu_0/g$ )<sub>CN</sub> при уменьшении в цепи количества звеньев  $\beta$ -СНЭМА.

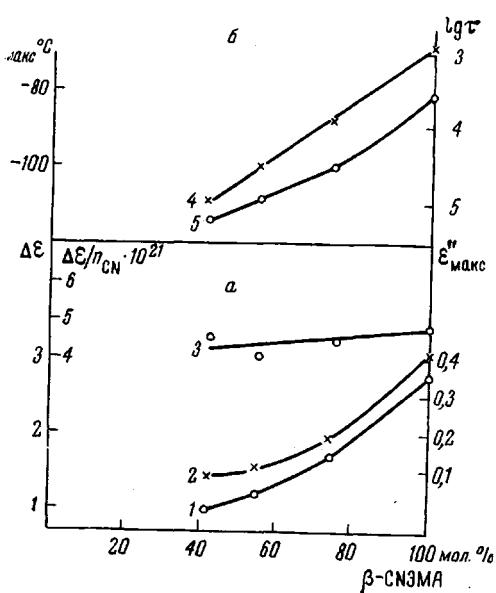


Рис. 3. Зависимости  $\epsilon''_{\text{макс}}$  при 1 кг/с (1),  $\Delta\epsilon$  (2),  $\Delta\epsilon/n_{CN} \cdot 10^{27}$  (3),  $T_{\text{макс}}$  при 1 кг/с (4) и  $\lg \tau$  при  $-60$  (5) от мольного содержания  $\beta$ -СНЭМА в сополимере

В связи с этим можно заключить, что основной причиной уменьшения значения  $\epsilon''_{\text{макс}}$  и  $\epsilon'$  при переходе от гомополимера к сополимерам является уменьшение числа полярных групп в единице объема.

Представляет интерес сопоставить влияние введения звеньев  $\alpha$ -метилстиrola в цепь сополимера на подвижность двух независимых кинетических группировок, которые включают полярные группы COO или CN.

Изучение диэлектрической [6, 7] и спин-решеточной [8] релаксации сополимеров метилакрилата, метилметакрилата с  $\alpha$ -метилстиrolом или со стиролом показало, что подвижность групп COO, о которой можно судить по временам релаксации или корреляции, существенно определяется кинетическими свойствами главной цепи и уменьшается с увеличением в ней содержания  $\alpha$ -метилстиrola. Следствием этого является сдвиг

области  $\text{tg } \delta_{\text{макс}}$  (или  $\epsilon''_{\text{макс}}$ ), связанной с поляризацией групп COO, к высоким температурам (при  $f = \text{const}$ ) или к низким частотам (при  $T = \text{const}$ ). На примере этих систем была установлена доминирующая роль стерического фактора в торможении полярных групп, движение которых связано с основной цепью.

Как уже упоминалось, в сополимере  $\beta$ -СНЭМА —  $\alpha$ -метилстиrol релаксация поляризации групп COO обнаруживается в том же температурно-частотном диапазоне, что и для сополимера метилметакрилата с  $\alpha$ -метилстиrolом с аналогичным количественным соотношением полярного и неполярного компонентов. Из этого можно сделать вывод об идентичности кинетических свойств группы COO как в сополимерах метилметакрилата, так  $\beta$ -СНЭМА с  $\alpha$ -метилстиrolом.

При изучении диэлектрической поляризации производных поликарбонатов было установлено, что движение концевой группы боковой цепочки не зависит от кинетических свойств основной цепи и остальной части монозвена, если указанная группа присоединена через две метиленовые группы. Это условие выполняется в случае П- $\beta$ -СНЭМА. В отличие от релаксации поляризации групп COO введение  $\alpha$ -метилстиrola смещает

область  $\text{tg } \delta_{\text{макс}}$  (или  $\epsilon''_{\text{макс}}$ ) в сторону низких температур (при  $f = \text{const}$ )

или высоких частот (при  $T = \text{const}$ ), т. е. уменьшает времена релаксации поляризации групп CN (рис. 3, б и 4). Одновременно уменьшаются соответствующие значения  $U_{\text{CN}}$ .

С точки зрения молекулярных взаимодействий введение в качестве сомономера в цепь  $\beta$ -СНЭМА  $\alpha$ -метилстирола, во-первых, уменьшает дипольные взаимодействия и, во-вторых, изменяет стерическое торможение.

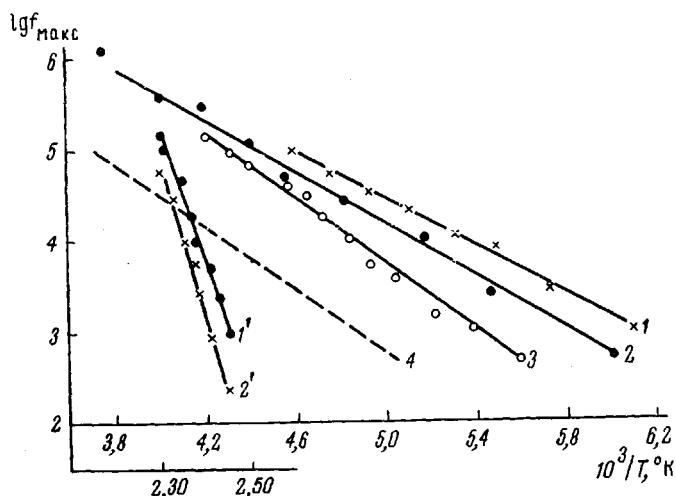


Рис. 4. Зависимости  $\lg f_{\max} - \phi(1/T)$  сополимеров С-41 (1, 1'), С-55 (2, 2'), С-75 (3, 3') и П- $\beta$ -СНЭМА (4). Цифры со штрихами соответствуют нижней шкале  $10^3/T$  (дипольно-сегментальные потери)

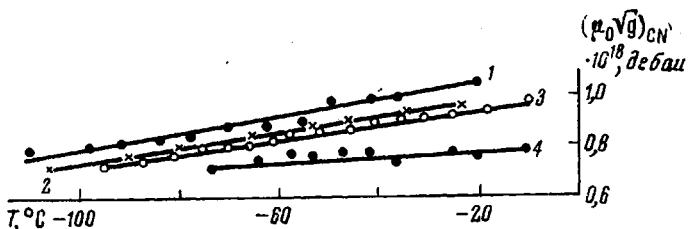


Рис. 5. Температурные зависимости эффективных дипольных моментов  $(\mu_0 \sqrt{g})_{\text{CN}}$ : 1 — С-41; 2 — С-55; 3 — С-75; 4 — П- $\beta$ -СНЭМА

Если заторможенность движения групп COO при этом возрастает, то для цианэтильных групп она оказывается ослабленной. Последнее может быть вызвано не только ослаблением дипольных сил, но и локальным разрывлением молекулярной упаковки вблизи концевого участка боковых привесков.

### Выводы

1. Дипольно-групповая поляризация сополимеров  $\beta$ -цианэтилметакрилат —  $\alpha$ -метилстирол, обусловленная движением цианэтильных групп в стеклообразном полимере, меняет свои параметры, определяющие ее величину ( $\Delta\epsilon, \epsilon''_{\max}$ ) и скорость установления ( $t, U_{\text{CN}}$ ) в зависимости от количественного соотношения обоих сомономеров в макромолекуле.

2. Изменение инкремента диэлектрической проницаемости рассмотренных систем в зависимости от мольной доли полярного компонента связано с изменением содержания полярных групп в единице объема.

3. В отличие от дипольно-групповой поляризации COO времена релаксации поляризации цианэтильных группировок, не зависящих в своем движении от основной цепи, уменьшаются с увеличением содержания

$\alpha$ -метилстирола в макромолекуле сополимера. Это является следствием не только ослабления дипольных сил, но и локального разрыхления молекулярной упаковки вблизи концевых участков боковых цепочек полярного сомономера.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
12 VII 1968

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Высокомолек. соед., А9, 1310, 1967.
2. Г. П. Михайлов, А. И. Артиков, Т. И. Борисова, Высокомолек. соед., А10, 1755, 1968.
3. Т. И. Борисова, Г. П. Михайлов, М. М. Котон, Высокомолек. соед., А11, 1140, 1969.
4. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Н. Н. Иванов, А. С. Нигманходжаев, Высокомолек. соед., А9, 20, 1967.
5. K. J amafuji, J. Ishida, Kolloid-Z und Z. fur Polymere, 221, 63, 1967.
6. Г. П. Михайлов, Л. В. Краснер, Высокомолек. соед., 5, 1091, 1963.
7. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Н. Н. Иванов, А. С. Нигманходжаев, Высокомолек. соед., 8, 2181, 1966.
8. Г. П. Михайлов, В. А. Шевелев, Высокомолек. соед., А10, 617, 1968.

---

#### DIPOLE POLARIZATION IN COPOLYMER OF $\alpha$ -METHYLSTYRENE WITH $\beta$ -CYANETHYLMETHACRYLATE

**G. P. Mikhaylov, T. I. Borisova**

#### Summary

Temperature-frequency dependences of dielectric permeance ( $\epsilon'$ ) and loss factor ( $\epsilon''$ ) of  $\beta$ -cyanethylmethacrylate- $\alpha$ -methylstyrene copolymer have been measured in temperature range  $-160 - 160^\circ\text{C}$ . Behavior of relaxation parameters for cyanethyl group polarization have been established. In difference with COO dipole polarization increase of  $\alpha$ -methylstyrene molar content in vitrous polymer results in higher motion and thus in shorter time of relaxation polarization of  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ -group.