

УДК 541.6:53:678.744

РЕЛАКСАЦИЯ ДИПОЛЬНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ
И ПОДВИЖНОСТЬ БОКОВЫХ ЦЕПЕЙ ЦИАНЭТИЛИРОВАННОГО
ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

А. И. Артиюхов, Т. И. Борисова

Локальные формы микроброуновского движения макромолекулы в блочном полимере связаны с кинетическими элементами, сосредоточенными в объемах порядка монозвена или его части [1]. Их особенности определяют релаксационное поведение и ряд технически важных свойств полимера в стеклообразном состоянии, например ударную прочность [2] и диэлектрическую проницаемость [3]. Механизм движения локальных участков макромолекулы — колебания относительно равновесного положения или преодоление барьеров, протяженность кинетического элемента в зависимости от стереохимического строения повторяющегося звена или цепи макромолекулы — в настоящее время исследован недостаточно.

В настоящей работе была поставлена задача экспериментального изучения движения линейных боковых привесков в связи со строением основной цепи макромолекулы методом релаксации дипольной поляризации. В качестве модели был выбран цианэтилированный поливиниловый спирт (поливинилцианэтиловый эфир — ЦЭПВС) *. Дипольно-групповая и спин-решеточная релаксация боковых цианэтильных групп ранее была исследована в смешанных эфирах цианэтилацетилцеллюлозы [4, 5] и в поли- β -цианэтилметакрилате (ПЦЭМА) [6]. Цианэтилацетилцеллюлоза — полимер с основной цепью полужесткого строения, построенной из пиранозных колец, основная цепь поли- β -цианэтилметакрилата несет метильные группы, блокирующие ее подвижность. ЦЭПВС отличается от этих систем большей кинетической гибкостью основной цепи.

Диэлектрические свойства этого полимера в широком диапазоне частот и температур представляют и самостоятельный интерес, так как ЦЭПВС обладает при звуковых частотах и комнатной температуре повышенными значениями диэлектрической проницаемости (15—20) [7, 8].

Экспериментальная часть

Были исследованы температурно-частотные зависимости фактора диэлектрических потерь ϵ'' и диэлектрической проницаемости ϵ' ЦЭПВС при частотах от 0,4 до 1500 кГц и температурах от -160 до 130° . Электрические измерения выполнены с помощью мостовой схемы (0,4—150 кГц) и измерителя добротности Е9-4 (50—1500 кГц) при использовании двухэлектродной измерительной ячейки.

Степень замещения гидроксильных групп на цианэтильные в исследованных образцах составляла 68 %. Полимер экстрагирован из раствора в ацетоне водой и высущен при 70° и давлении $1 \cdot 10^{-2} \text{ мм}$ над P_2O_5 до постоянного веса.

Плотность образцов при 20° , найденная гидростатическим взвешиванием, составляет $1,171 \text{ г}/\text{см}^3$, оптический показатель преломления n_D измерен для образцов тол-

* ЦЭПВС приготовлен реакцией в цепи атактического поливинилового спирта с акрилонитрилом М. П. Козловым.

щиной $\approx 100 \text{ мк}$ и равен 1,497, температура стеклования T_c из диэлектрических измерений 26° .

Для электрических измерений использованы пленки толщиной 100 мк и диаметром 30–50 мм, приготовленные выпариванием растворов полимеров в ацетоне на поверхности стекла. Последующая сушка при 30° и давлении 10^{-2} мм завершалась отжигом образцов для снятия остаточной механической напряженности при температурах, соответствующих высшей температуре диэлектрических измерений данного образца.

Электродами служил слой серебра, нанесенный на поверхность образца распылением в вакууме.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 и 2 приведены значения ϵ' и ϵ'' ЦЭПВС в зависимости от температуры и частоты. В указанном диапазоне частот значения ϵ'' дважды проходят через область максимума — при -60 – 10° и при 50 – 90° , что

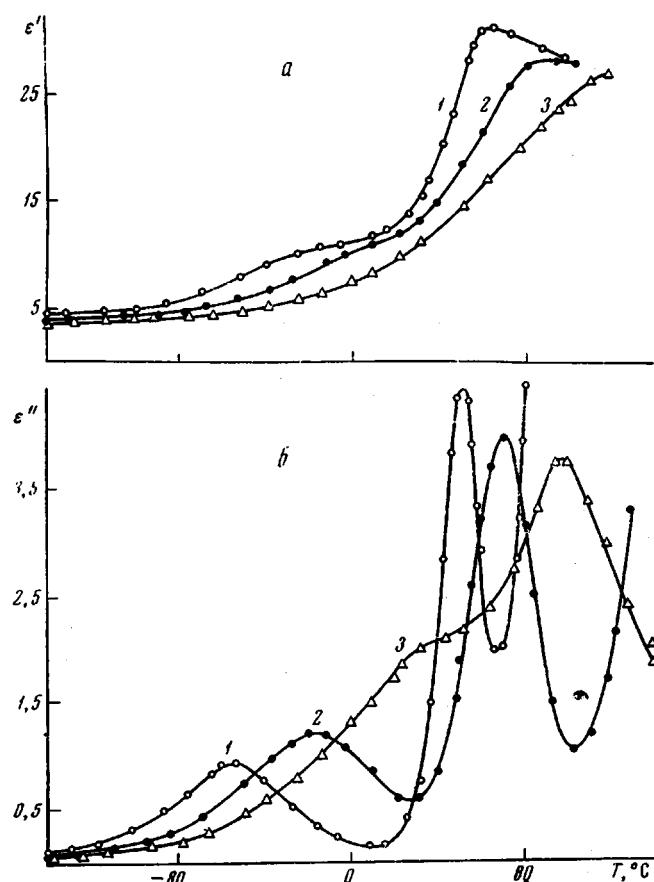


Рис. 1. Температурные зависимости ϵ' (а) и ϵ'' (б) ЦЭПВС при 1 (1), 50 (2) и 1500 кг μ (3)

сопровождается ростом ϵ' с повышением температуры (или уменьшением ϵ' с увеличением частоты). С повышением частоты внешнего поля обе области ϵ''_{\max} смещаются к высоким температурам, что указывает на их релаксационную природу. Этот сдвиг происходит с разной скоростью, вследствие чего при частотах выше 50 кг μ прогрессирует совмещение обеих областей ϵ''_{\max} (рис. 1). Величины ϵ''_{\max} низкотемпературного процесса растут с повышением температуры (рис. 2, б), а высокотемпературного — уменьшаются (рис. 2, г).

Со стороны высоких температур (рис. 4, б) или низких частот (рис. 2, г) значения ϵ'' экспоненциально возрастают, в то время как ϵ' линейно падает. Указанный рост ϵ'' связан со сквозной проводимостью, значительной для циансодержащих полимеров [4].

По данным $\epsilon'' = \Phi(f)$ (рис. 2, б и г) построены зависимости $\lg f_{\max} = \Phi(1/T)$ (рис. 3) (f_{\max} — частота ϵ'_{\max} при температуре T). Для высокотемпературной области ϵ''_{\max} полученная зависимость криволинейна, и энергия активации, рассчитанная по наклону касательных данной кри-

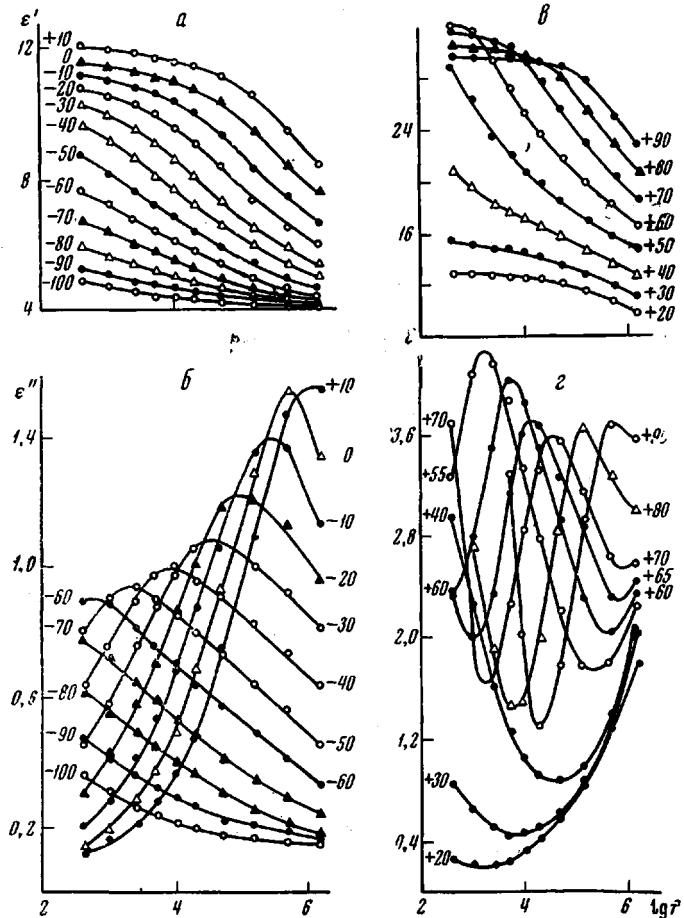


Рис. 2. Частотные зависимости ϵ' (а) и ϵ'' (б) ЦЭПВС при низких температурах и ϵ' (с) и ϵ'' (д) при высоких температурах. Цифры у кривых соответствуют температуре измерений

вой, меняется с повышением температуры от 50 до 30 ккал/моль. Криволинейность зависимости $\lg f_{\max} = \Phi(1/T)$, высокие значения энергии активации и времен релаксации, а также наблюдение данного релаксационного процесса только при $T > T_c$ позволяют отнести его к дипольно-сегментальному типу, т. е. связать его с кооперативным движением больших участков главной цепи (сегментов). Для низкотемпературного процесса релаксации дипольной поляризации зависимость $\lg f_{\max} = \Phi(1/T)$ прямолинейна и соответствует энергии активации 13 ккал/моль. Сравнительно низкие значения энергии активации и времен релаксации, существование процесса при $T < T_c$ свидетельствуют о высокой подвижности и локализации в малом объеме соответствующих полярных кинетических единиц, что характерно для поляризации дипольногруппового типа.

Боковые цепи ЦЭПВС содержат по две полярные группы — простую эфирную и циановую. Кроме того, макромолекула включает около 30% звеньев, не прореагировавших с акрилонитрилом и содержащих незамещенную гидроксильную группу. Наблюдение единой области дипольно-групповых потерь в ЦЭПВС ставит вопрос о выяснении относительного вклада каждого из указанных диполей в наблюдаемую на опыте область релаксации дипольно-групповой поляризации, о взаимной связи движения полярных групп $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ и CN , входящих в состав одного и того же бокового привеска, о корреляции движения бокового привеска с основной цепью как в стеклообразном, так и в высокоэластическом состояниях. Для анализа указанных моментов полезно сопоставить закономерности температурно-частотных изменений величин ϵ' и ϵ'' (или тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta = \epsilon''/\epsilon'$) ЦЭПВС и полимеров, которые могут служить моделями отдельных элементов его стереохимической структуры. В качестве таких моделей могут быть привлечены поливиниловый спирт (ПВС) и нормальный поливинилпропиленовый эфир (*n*-ПВПЭ).

Рис. 3. Зависимость $\lg f_{\max} = \varphi(1/T)$ ЦЭПВС в области дипольно-групповых (1) и дипольно-сегментальных (2) потерь

В отличие от ЦЭПВС боковая цепь *n*-ПВПЭ содержит только одну полярную группу (простую эфирную) и оканчивается метильной группировкой. Объемы групп CH_3 и CN близки, поэтому стерические условия внутреннего вращения в боковых цепях ЦЭПВС и *n*-ПВПЭ можно считать тождественными. Следовательно, наблюдаемые различия в релаксации дипольно-групповой поляризации могут быть однозначно приписаны влиянию дипольного фактора, связанного с замещением сильно полярной группы (дипольный момент $\mu_{\text{CN}} = 3,8 \text{ Д}$) на слабополярную группу ($\mu_{\text{CH}_3} = 0,4 \text{ Д}$).

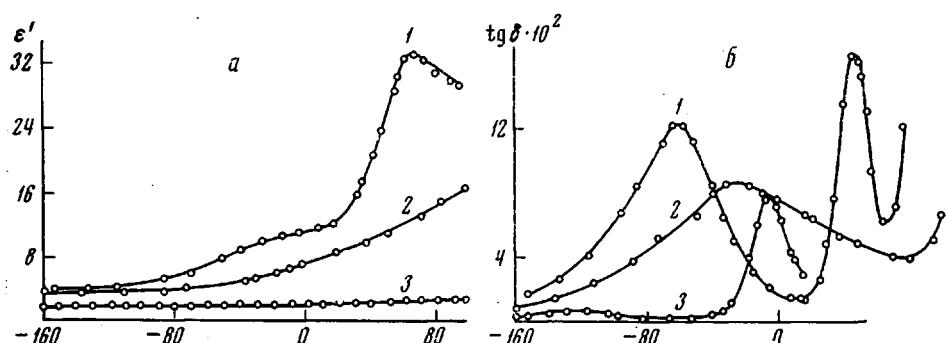


Рис. 4. Температурные зависимости ϵ' (а) и ϵ'' (б) ЦЭПВС (1), ПВС (2) и *n*-ПВПЭ (3) при 1 кг/с. Кривая 3 $\epsilon' = \varphi(T)$ получена при $2 \cdot 10^6$ г/с [9]

Сопоставление с ПВС дает возможность оценить роль остаточных гидроксильных групп в ЦЭПВС. Во избежание влияния различий, связанных с конфигурацией цепи, ПВС, взят из партии, цианэтилированные образцы которой служили объектом настоящего исследования.

На рис. 4 приведены температурные зависимости ϵ' и $\text{tg } \delta$ указанных полимеров*. При 1 кг/с область $\text{tg } \delta_{\max}$ дипольно-групповых потерь в *n*-ПВПЭ располагается при -130° , в ПВС при -26° , а в ЦЭПВС максимум $\text{tg } \delta$ дипольно-групповых потерь в тех же условиях проявляется при -67° . Таким образом, температурно-частотные координаты, а следователь-

* Зависимость $\text{tg } \delta = \varphi(T)$ при 1 кг/с для *n*-ПВПЭ получена Л. В. Краснер.

но, и времена релаксации дипольно-групповой поляризации у всех трех полимеров различны. Существенные отличия наблюдаются также для значений $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ и диэлектрической проницаемости рассматриваемых систем. Времена релаксации, относительно высокие значения $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ и инкремента диэлектрической проницаемости ЦЭПВС по сравнению с *n*-ПВПЭ и ПВС свидетельствуют о превалирующем вкладе в дипольно-групповые потери и поляризацию со стороны групп СН.

В *n*-ПВПЭ дипольно-групповые потери обусловлены поляризацией простой эфирной группы $C^I - O - C$. Дипольная поляризация этой группы возможна в результате вращения (или колебаний) относительно связи $C^I - O$, где C^I — атом основной цепи (внутреннее вращение относительно остальных связей бокового привеска не меняет пространственной ориентации диполя). Спин-решеточная релаксация в *n*-ПВПЭ обнаруживает движение протоносодержащих групп боковой цепочки, причем соответствующие ему времена корреляции и энергия активации, рассчитанные с учетом релаксационного спектра [10], не совпадают с аналогичными диэлектрическими величинами. Следовательно, заторможенность поворотов относительно второй связи $O - C$ достаточно невелика для того, чтобы кинетическая группа, включающая кислород, не зависела в своем движении от конечного участка боковой цепи. Так как стерические условия внутреннего вращения в боковой цепи ЦЭПВС аналогичны таковым в *n*-ПВПЭ, можно предположить, что две кинетические группы существуют и в боковой цепи стеклообразного ЦЭПВС. Это подтверждает асимметрия кривых $\operatorname{tg} \delta$ (или ϵ'') в области максимума (рис. 1, б, 2, б и 4), низкотемпературные (или высокочастотные) ветви которых имеют более пологий спад (на полувысоте значений $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ при 1 кГц низкотемпературная ветвь соответствует интервалу температур 42° , а высокотемпературная — 30°). Возникновение асимметрии температурных и частотных зависимостей $\operatorname{tg} \delta$ (или ϵ'') может быть связано с частичным совмещением областей дипольно-групповых потерь, обусловленных поляризацией простой эфирной и циановой групп.

Существование двух кинетических элементов в пределах одного и того же бокового привеска не исключает возможной корреляции диполей, входящих в состав этих элементов.

В ПВС дипольно-групповые потери вызваны поляризацией гидроксильных групп [11], которые, как показывает изучение ИК-спектров, в подавляющем большинстве образуют водородные связи. Дипольная поляризация имеет место в аморфных участках полимера, хотя влияние кристалличности проявляется только на величине ϵ''_{\max} , но не на времени релаксации и энергии активации [11].

Можно предположить, что примененное нами неполное цианэтилирование вызовет разрушение водородных связей между оставшимися незамещенными OH-группами в результате влияния дополнительных стericеских ограничений. При этом следует ждать смещения области релаксации поляризации освободившихся гидроксилов к более низким температурам и сближения ее по температуре с наблюдавшейся областью ϵ''_{\max} ЦЭПВС. Однако в ИК-спектрах данных образцов указаний на наличие свободных OH-групп не обнаружено (ИК-спектры ЦЭПВС получены А. В. Пуркиной). Поэтому можно предположить, что дипольно-групповые потери в ЦЭПВС, обусловленные поляризацией большей части остаточных гидроксилов, имеют те же времена релаксации и те же температурно-частотные координа-

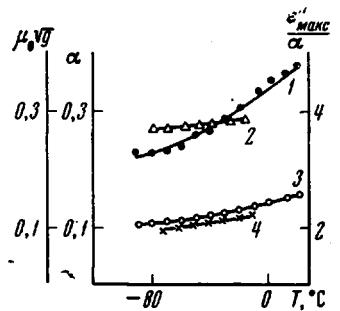


Рис. 5. Температурные зависимости параметра распределения времен релаксации α ЦЭПВС (1), ϵ''/α ЦЭПВС (2), эффективных дипольных моментов ЦЭПВС (3) и ПЦЭМА (4)

ты, что и в ПВС. Их влияние на форму зависимости $\operatorname{tg} \delta$ (или ϵ'') от температуры или частоты невелико вследствие малого содержания этих групп в макромолекуле ЦЭПВС.

Температурно-частотные координаты области ϵ''_{\max} дипольно-группового процесса в ЦЭПВС, а следовательно, его времена релаксации и энергия активации, удовлетворительно совпадают с таковыми для образцов цианэтилированной целлюлозы с высоким содержанием групп $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ [4] и для поли- β -цианэтилметакрилата [6]. Близость указанных характеристик свидетельствует о слабом влиянии на параметры данного процесса кинетических свойств (кинетической гибкости) основной цепи полимера. Отсутствие такого влияния показывает, что как и в цианэтилцеллюлозе, в ЦЭПВС в дипольно-групповой поляризации, обусловленной подвижностью конечного участка бокового привеска, основная цепь не участвует.

Дипольно-групповой процесс в ЦЭПВС осуществляется при температурах более высоких, чем в α -ПВПЭ. Различие времен релаксации дипольно-сегментальной поляризации может быть отнесено за счет более сильных диполь-дипольных взаимодействий в первом полимере. Следует также отметить высокие значения $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ и инкремента диэлектрической проницаемости в области дипольно-сегментальных потерь ЦЭПВС по сравнению с α -ПВПЭ. Это свидетельствует о том, что при $T > T_c$ тепловое движение сегментов макромолекулы обеспечивает дополнительную поляризацию циановых групп. Следовательно, в отличие от стеклообразного состояния, в высокоэластическом состоянии ЦЭПВС движение групп CN не обособлено от основной цепи, а связано с ней. Этим данный полимер отличается от полихлоралкилметакрилатов с двумя и более метиленовыми группами в боковой цепи [12], где поляризация групп CCl на конце бокового привеска полностью завершается в стеклообразном состоянии и начало сегментального движения не увеличивает ее.

Более низкую температуру стеклования и температуру максимума $\operatorname{tg} \delta$ дипольно-сегментального типа в ЦЭПВС по сравнению с ПВС можно связать с присутствием более длинных боковых привесков, которые помимо пластифицирующего действия еще и предотвращают кристаллизацию полимера. По частотным зависимостям ϵ' и ϵ'' ЦЭПВС были построены круговые диаграммы $\epsilon'' = \varphi(\epsilon')$, которые представляют собой участки дуг окружностей с центром ниже оси ϵ' . Из круговых диаграмм были определены параметр распределения времен релаксации, приведенный затем к виду, предложенному Фуоссом и Кирквудом (α), и значения диэлектрической дисперсии $\epsilon_0 - \epsilon_\infty$ (ϵ_0 и ϵ_∞ — равновесные значения диэлектрической проницаемости, соответствующие частоте 0 и ∞). Значения параметра α (0,24—0,38, рис. 5), определяющего ширину спектра времен релаксации дипольной поляризации групп CN в стеклообразном состоянии полимера, характерны для дипольно-группового процесса. Монотонное увеличение α с температурой, т. е. сужение спектра времен релаксации, отчасти объясняет одновременный рост величин ϵ''_{\max} . Однако, как это следует из рис. 5, это не является единственной причиной возрастания ϵ''_{\max} , так как отношение $\epsilon''_{\max} / \alpha$ тоже увеличивается с ростом температуры. Последнее может быть связано как с ростом числа релаксаторов данного типа (вследствие их локального размораживания), так и с уменьшением заторможенности внутреннего вращения в пределах боковой цепи полимера. Оба эти фактора (в неразделяемой форме) оказывают влияние на величину эффективного дипольного момента (μ_0/g) кинетического элемента, образуемого конечной группировкой боковой цепи. Точнее, по условиям расчета (на каждую из имеющихся в объеме группы CN) их учитывает статистический множитель корреляции диполей g , оценивающий отклонение величины эффективного дипольного момента от μ_0 — дипольного момента той же группы, определяемого геометрией связей и валентных углов. Расчет μ_0/g выполнен по теории поляризации Фрелиха, исходя из значений ϵ_0 и ϵ_∞ , найденных по круговым диаграммам. На рис. 5 представлена зависи-

мость $\mu_0\bar{V}g = \varphi(T)$, которая, как и следовало ожидать, обнаруживает рост $\mu_0\bar{V}g$ при повышении температуры. Величины $\mu_0\bar{V}g$ групп CN в ЦЭПВС близки к таковым в ПЦЭМА. Небольшое различие ($\mu_0\bar{V}g$ в ЦЭПВС на $\approx 15\%$ выше, чем в ПЦЭМА) можно считать указанием на большую заторможенность движения рассматриваемых групп в ПЦЭМА в стеклообразном состоянии.

Выводы

1. В интервале температур — 160—130° цианэтилированный поливиниловый спирт (ЦЭПВС) проявляет две области релаксации дипольной поляризации, которые по своим параметрам (температурное положение относительно T_g , энергия активации и ее зависимость от температуры) могут рассматриваться как дипольно-групповой и дипольно-сегментальный процессы.

2. Путем сопоставления температурно-частотных зависимостей обобщенной диэлектрической проницаемости ЦЭПВС с поливиниловым спиртом (ПВС) и поливинилпропиленом эфиром показан превалирующий вклад в диэлектрические потери и проницаемость дипольно-группового процесса групп CN. Поляризация простой эфирной группы и остаточных гидроксильных групп происходит, соответственно, при более низких и более высоких температурах в результате движения самостоятельных кинетических единиц.

3. Движение цианэтильной группировки в стеклообразном полимере происходит без участия основной цепи. Однако анализ величин эффективных дипольных моментов групп CN в ЦЭПВС и в поли- β -цианэтилметакрилате обнаруживает большую корреляцию в метакриловом полимере.

Институт высокомолекулярных
соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
15 IX 1969

ЛИТЕРАТУРА

- Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Успехи физ. наук, 83, 63, 1964.
- R. F. Boyer, Polymer Engng and Sci., 8, 161, 1968.
- Т. И. Борисова, Г. П. Михайлов, М. М. Котон, Высокомолек. соед., A11, 1140, 1969.
- Г. П. Михайлов, А. И. Артюхов, Т. И. Борисова, Высокомолек. соед., A9, 2401, 1967.
- Г. П. Михайлов, А. И. Артюхов, В. А. Шевелев, Высокомолек. соед., A11, 553, 1969.
- Г. П. Михайлов, А. И. Артюхов, Т. И. Борисова, Высокомолек. соед., A10, 1755, 1968.
- C. W. Lewis, D. H. Hogle, J. Polymer Sci., 21, 411, 1956.
- L. S. Flower, D. Berg, J. Electrochem. Soc., 3, 1239, 1964.
- H. Thurn, K. Wolf, Kolloid-Z., 148, 16, 1956.
- Г. П. Михайлов, В. А. Шевелев, Высокомолек. соед., 8, 1542, 1966.
- Y. Ishida, Y. Takada, M. Takayanagi, Kolloid-Z., 168, 124, 1960.
- Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Высокомолек. соед., 6, 1778, 1964.

RELAXATION OF DIPOLE POLARIZATION AND MOTION OF SIDE CHAINS IN CYANETHYLATED POLYVINYLALCOHOL

A. I. Artukhov, T. I. Borisova

Summary

Factor of dielectric losses ϵ'' and dielectric permeance ϵ' of cyanethylated polyvinylalcohol (substitution on 68%) have been determined at frequencies 0.4—1500 khz and temperatures —160—130° C. Two relaxation regions (dipole-segmental and dipole-group) with activation energies 50—30 kcal/mole and 13 kcal/mole have been found. The latter is mainly due to motion of cyanethyl groups in the vitreous polymer. Polarization of cyanethyl groups at $T < T_g$ proceeds without the main chain, at $T > T_g$ segmental motion provides subsidiary polarization of these groups.