

УДК 539.2:541.64

**О ПОДВИЖНОСТИ БОКОВЫХ ЦЕПЕЙ ПОЛИМЕРОВ,
СОДЕРЖАЩИХ НИТРО- ИЛИ НИТРАТНЫЕ ГРУППЫ**

Т. И. Борисова

Условия внутреннего вращения в боковой цепи полимера определяют температурно-временные параметры дипольной поляризации полярных групп в стеклообразном состоянии. Наибольшей подвижностью, т. е. наименьшими временами релаксации дипольно-групповой поляризации, обладают полярные группы, расположенные на конце бокового привеска [1]. В настоящей работе методом диэлектрических потерь и поляризации исследована подвижность нитро- или нитратной группы конца боковой цепи в зависимости от строения последней в производных полиалкилметакрилатов.

Методика измерений и образцы

Температурно-частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь ($\tg \delta$) и диэлектрической проницаемости (ϵ') были изучены при частотах 0,4—200 кГц и температурах от -170 до 130° . В качестве объектов исследования выбраны поли- β -нитроэтилметакрилат (ПНО₂ЭМА), поли- n -нитрофенилметакрилат (ПНО₂ФМА) поли- β -нитратэтилметакрилат (ПНО₃ЭМА) и поливинилнитрат (ПВНО₃) *. Их строение, плотность и оптический показатель преломления при 20° приведены в таблице.

Образцы ПНО₂ФМА и ПВНО₃ были дважды переосаждены из раствора в ацетоне метанолом и высушены до постоянного веса. ПНО₃ЭМА — нерастворим. Полученный при полимеризации блок был измельчен до порошка, а затем неоднократно промыт метанолом и высущен до постоянного веса в тех же условиях, что и предыдущие

Строение, плотность (ρ), показатель преломления (n_D) и температура стеклования нитро- и нитратпроизводных полимеров

Полимер	Структурная формула монозвена	ρ , г/см ³	n_D	T_c , °C
ПНО ₂ ЭМА	$-\text{CH}_2-\overset{\text{OCO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2}{\underset{ }{\text{C}}}(\text{CH}_3)-$	1,354	1,508	—
ПНО ₂ ФМА	$-\text{CH}_2-\overset{\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2}{\underset{ }{\text{C}}}(\text{CH}_3)-$	—	—	—
ПНО ₃ ЭМА	$-\text{CH}_2-\overset{\text{OCO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{ONO}_2}{\underset{ }{\text{C}}}(\text{CH}_3)-$	1,418	1,514	55
ПВНО ₃	$-\text{CH}_2-\overset{\text{O}-\text{NO}_2}{\underset{ }{\text{CH}}}-$	1,586	1,522	34

два полимера. Образцы для электрических измерений получены прессованием при температурах на 20 — 30° выше температуры стеклования (T_c), температура прессования ПНО₂ФМА 135 — 140° .

ПНО₂ЭМА готовили полимеризацией мономера в зазоре между двумя стеклянными пластинками в присутствии перекиси бензоила (0,5% по весу). Реакцию проводили при 60° в течение двух часов и при 80° — в течение 48 час., после чего освобож-

* Образцы полимеров получены в лаборатории М. М. Котона ИВС АН СССР [2].

денные от стекол пленки подвергали сушке при 80—100° и давлении 10^{-2} м.м.

Для измерений $\operatorname{tg} \delta$ и ϵ' были использованы образцы толщиной 80—120 мк с диаметром электродов 15—20 м.м. Электроды серебряные, нанесенные распылением металла в вакууме. Электрические измерения выполнены с помощью мостовых схем с двухэлектродными ячейками в атмосфере сухого воздуха.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1, а и б представлены температурные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ и ϵ' рассматриваемых полимеров.

Вблизи T_c , или несколько выше ее, наблюдается рост значений $\operatorname{tg} \delta$, который обусловлен суммарными потерями дипольно-сегментальной релаксации и ионной проводимости. Область $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ дипольно-сегментального типа разрешена полностью только для ПВНО₃ и частично, в виде плеча растущей ветви $\operatorname{tg} \delta$, для ПНО₃ЭМА. В случае ПНО₂ЭМА верхний предел температурного хода ограничен деструктивными изменениями, которые

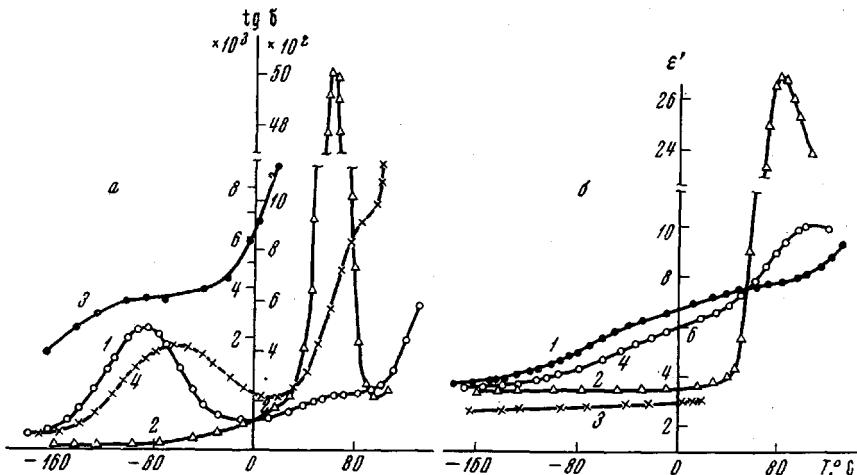


Рис. 1. Температурная зависимость $\operatorname{tg} \delta$ (а) и ϵ' (б) для полимеров при 1 кг/с:

1 — ПНО₂ЭМА; 2 — ПВНО₃; 3 — ПНО₂ФМА; 4 — ПНО₃ЭМА. На рис. 1, а шкала слева относится к кривой 3

наступают раньше, чем переход в высокоэластическое состояние. В связи с повышением электропроводности и деструкцией полимера температурные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ в области высоких температур выходят к значениям $\epsilon_0 = \phi(T)$ только для полимеров с нитратными группами (ϵ_0 — статическая диэлектрическая проницаемость, падающая с ростом температуры).

Для ПНО₂ЭМА при 30—80° наблюдается не полностью разрешаемая при 1 кг/с область $\operatorname{tg} \delta_{\max}$, которая по аналогии с результатами исследования поликарбонатов [3] и их производных [4] может быть связана с движением группы СОО боковой цепи в стеклообразном состоянии полимера.

При низких температурах обнаружена релаксация дипольной поляризации полярных групп, находящихся на конце боковых цепей исследуемых полимеров. Область $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ и соответствующее ей возрастание кривой $\epsilon' = \phi(T)$ отчетливы для нитро- и нитрат-β-производных полистилеметакрилата менее выражены для ПНО₂ФМА и отсутствуют в ПВНО₃: для последнего электрические измерения были продолжены при более низких частотах. При частоте 1 гц кривая $\operatorname{tg} \delta = \phi(T)$ не обнаруживает никаких признаков низкотемпературной абсорбции. Следовательно, движение концевого участка боковой цепи исследуемых полимеров наиболее свободно в ПНО₂ЭМА и ПНО₃ЭМА, значительно заторможено в ПНО₂ФМА и пол-

ностью блокировано в PVO_3 . Обращаясь к строению боковой цепи этих полимеров, можно заключить, что присоединение полярной группы через этиленовое звено сообщает ей наибольшую подвижность. Подвижность уменьшается, если полярная группа введена с фенильным кольцом (в данном случае — в *n*-положении). Группа полностью заторможена в стек-

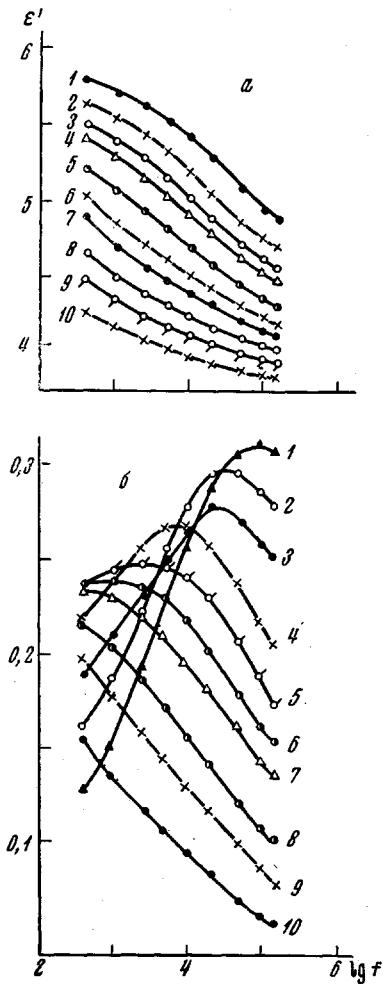


Рис. 2. Частотные зависимости $\epsilon'(a)$ и $\epsilon''(b)$ для $\text{PNO}_2\text{ЭМА}$:

a: 1 — 52, 2 — 60, 3 — 65, 4 — 70, 5 — 80, 6 — 85, 7 — 90, 8 — 98, 9 — 105, 10 — 115; *b:* 1 — 52, 2 — 60, 3 — 66, 4 — 74, 5 — 80, 6 — 85, 7 — 90, 8 — 98, 9 — 105, 10 — 115

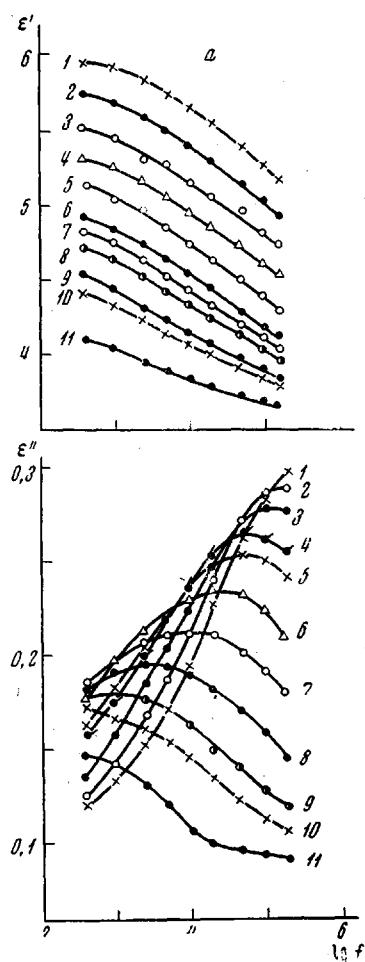


Рис. 3. Частотные зависимости $\epsilon'(a)$ и $\epsilon''(b)$ для $\text{PNO}_3\text{ЭМА}$:

a: 1 — 0, 2 — 10, 3 — 20, 4 — 30, 5 — 40, 6 — 50, 7 — 55, 8 — 60, 9 — 75, 10 — 81, 11 — 91; *b:* 1 — 0, 2 — 10, 3 — 20, 4 — 30, 5 — 35, 6 — 45, 7 — 55, 8 — 65, 9 — 75, 10 — 80, 11 — 91

лообразном состоянии, если она непосредственно связана с основной цепью.

При изучении спин-решеточной и дизелектрической релаксации цианэтилацетилцеллюлозы было показано, что цианэтильная группа в боковой цепи составляет кинетическую единицу, не зависимую в своем движении от остальной части повторяющегося звена [5]. Исходя из структурной аналогии и учитывая, что релаксация дипольной поляризации карбонильной группы в стеклообразном состоянии наблюдается при температурах на 100—130° более высоких, чем рассматриваемый процесс в данных полимерах, можно полагать, что нитро- и нитратэтильные группы также

образуют кинетическую единицу, движение которой не зависит от кинетического состояния остальной части монозвена и остальной цепи.

Это согласуется с наименьшими величинами тормозящего потенциала вращения вокруг простых эфирных связей С—О в боковом привеске. По аналогии, в ПНО₂ФМА кинетической единицей, движение которой обеспечивает поляризацию групп NO₂ является, по-видимому, радикал , вращающийся вокруг связи С—O.

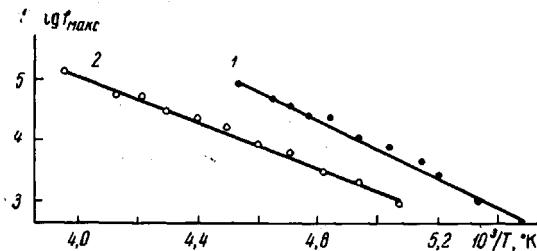


Рис. 4. Зависимость $\lg f_{\max}$ для ПНО₂ЭМА (1) и ПНО₃ЭМА (2) от обратной температуры в области дипольно-групповых потерь

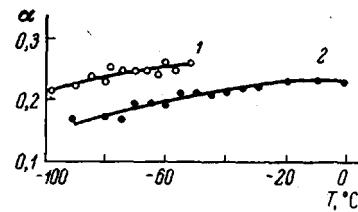


Рис. 5. Температурные зависимости параметра распределения времен релаксации α : 1 — ПНО₂ЭМА; 2 — ПНО₃ЭМА

Сравнение параметров релаксации дипольной поляризации нитро- и нитратэтильных групп было проведено на основании анализа частотных зависимостей ϵ' и ϵ'' соответствующих образцов в области температур дипольно-групповых потерь (рис. 2 и 3) (ϵ' — фактор потерь).

На рис. 4 представлены значения $\lg f_{\max} = \phi(1/T)$ ПНО₂ЭМА и ПНО₃ЭМА, построенные по данным рис. 2 и 3. f_{\max} — частота, соответствующая ϵ''_{\max} при данной температуре T . Из рис. 4 следует, что низкотемпературная область дипольно-групповых потерь в ПНО₂ЭМА располагается при более низких T , чем в ПНО₃ЭМА. Соответственно, энергии активации дипольно-групповой поляризации в этих системах (11 и 9 ккал/моль) определены по наклону кривых рис. 4. Следовательно, поляризация нитроэтильной группы имеет более короткие времена релаксации t , но более высокую энергию активации, чем нитратэтильная группа. Это может указывать на значительно большую частоту колебаний диполя, включающего NO₂, относительно равновесной ориентации (f_0) по сравнению с нитратной группой.

По данным рис. 2 и 3 были построены зависимости $\epsilon'' = \phi(\epsilon')$, которые удовлетворительно описываются дугой окружности с центром ниже оси абсцисс. На их основе оценен параметр распределения времен релаксации α , введенный Фуоссом и Кирквудом (рис. 5). В области релаксации поляризации групп NO₂ и NO₃ в полимерах ПНО₂ЭМА и ПНО₃ЭМА параметр α имеет значения 0,15—0,3 и слабо растет с температурой, т. е. широкий набор времен релаксации несколько сужается. Абсолютные значения α выше для ПНО₂ЭМА, хотя истолковать большую однородность структуры ближнего порядка с молекулярными позициями в этом полимере по сравнению с ПНО₃ЭМА трудно.

Построение круговых диаграмм $\epsilon'' = \phi(\epsilon')$ позволило оценить также диэлектрическую дисперсию ($\epsilon_0 — \epsilon_\infty$) рассматриваемого дипольно-группового процесса в зависимости от температуры. Из рис. 6 видно, что разность ($\epsilon_0 — \epsilon_\infty$) линейно растет с температурой и этим обуславливает одновременное возрастание величин ϵ''_{\max} .

Проведенный выше анализ закономерностей параметров диэлектрической релаксации ПНО₂ЭМА и ПНО₃ЭМА дает основание полагать, что

диэлектрическая дисперсия ($\epsilon_0 - \epsilon_\infty$) в области низких температур всецело связана с ориентационной поляризацией нитроэтильных и нитратэтильных групп. Исходя из общей теории статистической поляризации

Фрелиха, по величинам ($\epsilon_0 - \epsilon_\infty$) были рассчитаны эффективные дипольные моменты (μ_0/\sqrt{g}) кинетической единицы, образованной концевым участком боковой цепи в этих полимерах. Полученные значения оказались близкими для

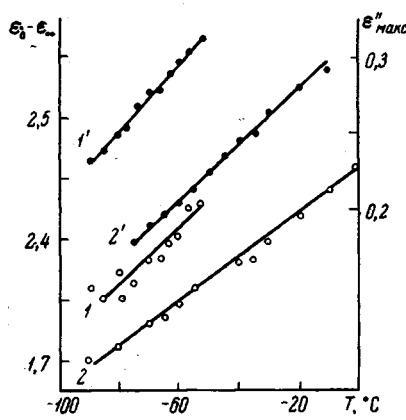


Рис. 6. Зависимость диэлектрической дисперсии ($\epsilon_0 - \epsilon_\infty$) (1, 2) и фактора потерь ϵ''_{\max} (1', 2') от температуры: 1, 1' — ПНО₂ЭМА; 2, 2' — ПНО₃ЭМА

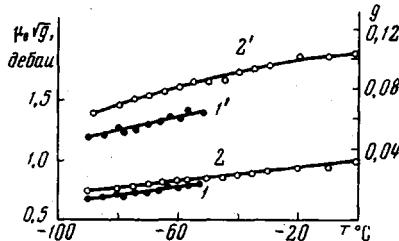


Рис. 7. Температурные зависимости эффективного дипольного момента $\mu_0/\sqrt{g_{12}}$ и фактора корреляции g (1', 2') для полимеров: 1, 1' — ПНО₂ЭМА, 2, 2' — ПНО₃ЭМА

обоих полимеров, растущими пропорционально T (рис. 7). В качестве μ_0 — дипольного момента той же нитро- или нитратэтильной группы в изолированном состоянии — могут быть привлечены дипольные моменты низкомолекулярных соединений сходного строения — нитро- или нитратпроизводных этана, пропана и т. п. (3,3—3,4 и 2,96 дебай, соответственно, [6]). С помощью этих значений μ_0 были рассчитаны величины $g = \Phi(T)$, приведенные на рис. 7. Фактор корреляции очень мал, что указывает на сильную ограниченность движения рассматриваемых групп в данной области температур. Так как g имеет статистический смысл, его малая величина может быть результатом полной заторможенности некоторого количества полярных релаксаторов рассматриваемого типа. Менее полярным нитратэтильным группам соответствуют более высокие значения g . Если сравнить найденные в данной работе величины с полученными путем аналогичного расчета для дипольной поляризации цианэтильных групп в поли- β -цианэтилметакрилате [7], фактор корреляции в последнем оказывается еще ниже, т. е. заторможенность вращения групп $\text{CNCH}_2\text{CH}_2-$ еще выше (здесь $\mu_0 = 3,5 \div 3,8$ дебай [6]). Таким образом, увеличение g , описывающего заторможенность вращения кинетической единицы типа RCH_2CH_2- ($\text{R}=\text{CN}$, NO_2 или NO_3 , соответственно) боковой цепи β -производных полиэтилметакрилата при $T < T_c$, может быть приписано ослаблению взаимодействий дипольного характера. В том же направлении мы наблюдаем и изменение энергии активации поляризации групп CN , NO_2 и NO_3 ; энергия активации падает с уменьшением μ_0 полярной группы.

Выводы

1. Методом релаксации дипольной поляризации исследована подвижность полярной группы (NO_2 или NO_3), находящейся на конце боковой цепи в полимерах ПНО₂ЭМА, ПНО₃ЭМА, ПНО₂ФМА и ПВНО₃. Показано, что движение этих групп в стеклообразном состоянии отчетливо наблюдается в первых двух системах, значительно сильнее заторможено в третьем полимере и отсутствует в ПВНО₃.

2. Внутреннее вращение в пределах боковой цепи при $T < T_c$ обеспе-

чивает движение кинетических единиц типа RCH_2CH_2 — в первых двух полимерах и $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-$ — в третьем.

З. Анализ параметров дипольно-групповой релаксации ПНО₂ЭМА и ПНО₃ЭМА (энергии активации поляризации, фактора корреляции) и сопоставление данных с результатами аналогичных исследований поли-β-цианэтилметакрилата показывает, что с уменьшением дипольного момента по полярной группе на конце боковой цепи заторможенность ее движения ослабляется в связи с уменьшением дипольных взаимодействий.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
10 IV 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. И. Борисова, Г. П. Михайлов, М. М. Котон, Высокомолек., соед., A11, 1140, 1969.
2. А. И. Волкова, М. М. Котон, Высокомолек. соед., 6, 480, 1964.
3. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Ж. техн. физики, 28, 139, 1958.
4. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Высокомолек. соед., 2, 1772, 1960.
5. Г. П. Михайлов, А. И. Артюхов, В. А. Шевелев, Высокомолек. соед., A11, 544, 1969.
6. McCellan, Tables of Experimental Dipole Moments, San Francisco, London, 1963.
7. Г. П. Михайлов, А. И. Артюхов, Т. И. Борисова, Высокомолек. соед., A10, 1775, 1968.

MOTION OF SIDE CHAINS IN POLYMERS CONTAINING NITRO OR NITRATE GROUPS

T. I. Borisova

Summary

Temperature-frequency dependences of dielectric permeance ϵ' and loss factor ϵ'' of poly-β-nitroethylmethacrylate, poly-β-nitrateethylmethacrylate, poly-p-nitrophenylmethacrylate and polyvinylnitrate have been measured at 0,4–200 khz and –170–130°C. In the first three polymers region of dipole-group losses related to polarization of NO_2 or NO_3 groups has been discovered. Maximum motion is observed in nitro or nitrateethyl chain, less motion in p-nitrophenyl group, the motion is hindered in polyvinylnitrate. Analysis of activation energies of dipole-group polarization and correlation factor of Kirkwood — Fröhlich (g) shows effect of dipole interactions on hindering of the polar groups in poly-β-ethylmethacrylates.
