

УДК 678.744 : 678.01 : 53 : 547.538.141

РЕЛАКСАЦИЯ ДИПОЛЬНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ В СОПОЛИМЕРАХ
 β -ЦИАНЭТИЛМЕТАКРИЛАТА СО СТИРОЛОМ*A. И. Артюхов, Т. И. Борисова*

В сополимерах β -цианэтилметакрилата (β -ЦЭМА) с α -метилстиролом в зависимости от количественного соотношения компонентов были установлены закономерности изменения параметров дипольной поляризации концевых участков боковых групп полярного сомономера [1]. При этом изменение строения макромолекулы сводилось к замене боковых цепей поли- β -цианэтилметакрилата (П- β -ЦЭМА) на фенильные кольца, не затрагивая основную цепь. В данной работе изучена релаксация дипольной поляризации сополимеров β -ЦЭМА со стиролом, т. е. системы, где переменным является не только соотношение боковых фенильных и сложно-эфирных групп, но и число α -метильных групп, которые, как было установлено ранее, существенно влияют на подвижность основной цепи и атомных группировок, граничащих с основной цепью.

Экспериментальная часть

Сополимеры β -ЦЭМА со стиролом получены радикальной полимеризацией при степени превращения не более 40%. Их состав и некоторые характеристики приведены ниже.

Сополимеры	П- β -ЦЭМА	C-89	C-63	C-55	C-19
Мольное содержание	100	80	63	55	19
β -ЦЭМА, %					
Плотность, g/cm^3 , 20°	1,237	1,218	1,173	1,148	1,104
n_D^{20}	1,508	1,516	1,534	1,541	1,570

Образцы сополимера трижды экстрагированы метанолом из раствора в ацетоне и высушены при $70^\circ/1 \cdot 10^{-2} \text{ мм}$ до установления постоянного веса.

Методика приготовления образцов и проведения электрических измерений те же, что и в [1].

На рис. 1 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' и фактора потерь ϵ'' П- β -ЦЭМА и его сополимеров со стиролом. В качестве примера частотных зависимостей ϵ' и ϵ'' на рис. 2 приведены данные для C-55 в области низких и высоких температур. Аналогичные кривые, полученные нами для остальных образцов, имеют качественно тот же характер, отличаясь лишь по абсолютным значениям ϵ' и ϵ'' и частоте максимума f_m . Значения f_m — частоты максимума ϵ'' в ходе частотных зависимостей при постоянной температуре — приведены на рис. 3 для всех исследованных систем.

Обсуждение результатов

Так же, как и изученная ранее система сополимеров β -ЦЭМА с α -метилстиролом, исследуемые образцы сополимеров β -ЦЭМА — стирол обнаруживают две области релаксации дипольной поляризации, одна из кото-

рых связана с началом движения сегментов макромолекулы при переходе в высокоэластическое состояние (120 — 140°), а вторая — с подвижностью цианетильных группировок в боковых привесках макромолекулы (-30 — -100°).

Релаксация поляризации сложноэфирной группы в звене β -ЦЭМА в температурно-частотных кривых ϵ' и ϵ'' не обнаруживается. Этот вид дипольной релаксации существенно подавлен, как это имело место в сополимерах β -ЦЭМА с α -метилстиролом, в полиг- β -хлорэтилметакрилате и других замещенных полиметакрилатах [2], в боковом привеске которых

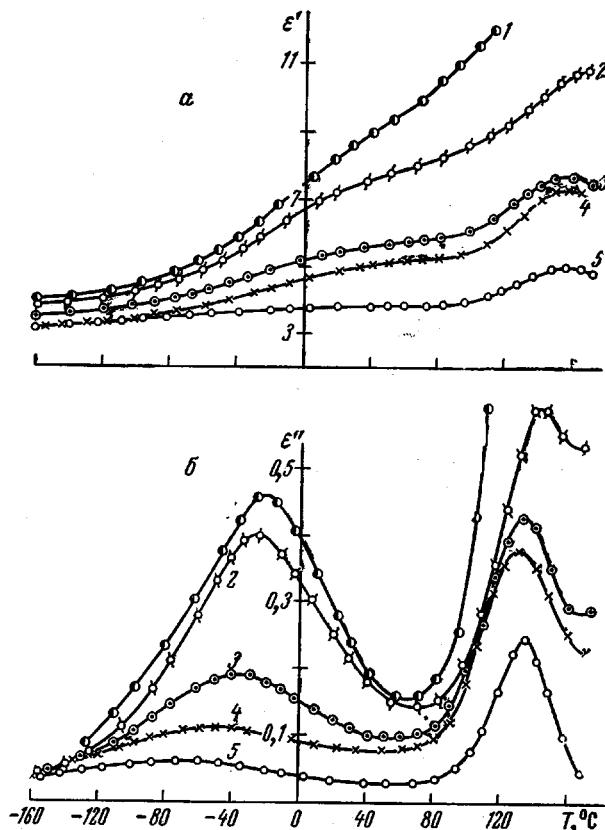


Рис. 1. Температурные зависимости ϵ' (а) и ϵ'' (б) при частоте электрического поля 50 кгц для П- β -ЦЭМА (1) и его сополимеров со стиролом С-89 (2); С-63 (3); С-55 (4) и С-19 (5)

содержатся две полярные группы, разделенные линейным участком из двух и более метиленовых групп.

Влияние строения неполярного сомономера на параметры релаксации дипольно-групповой поляризации можно проследить путем сопоставления величин инкремента диэлектрической проницаемости $\Delta\epsilon$, $\epsilon_{\text{макс}}$ энергии активации $U_{\text{дг}}$ и времен релаксации τ (или T_m — температуры $\epsilon''_{\text{макс}}$) сополимеров β -ЦЭМА — стирол и β -ЦЭМА — α -метилстирол (рис. 4).

Величины, которые могут служить мерой поляризации ($\epsilon_{\text{макс}}, \Delta\epsilon$) в области дипольно-группового процесса обнаруживают практическое совпадение для указанных сополимеров при соответствующих x_2 (x_2 — мольное содержание полярной компоненты, %). Расхождение в $\Delta\epsilon$ составляет не более 10%, что может быть отнесено за счет погрешности при построении

круговых диаграмм. Близкими по величине при соответственных x_2 оказались и величины эффективных дипольных моментов $\mu_0 \sqrt{g}$ цианэтильной группировки, образующей кинетическую единицу молекулярного движения при температурах ниже температуры стеклования (T_c) [3]. Таким образом, характеристики дипольно-группового процесса, которые определяются корреляцией цианэтильных групп в процессе их внутреннего вращения, не зависят от условий внутреннего вращения в основной цепи сополимера, т. е. от наличия или отсутствия α -метильных групп в звене неполярного сомономера.

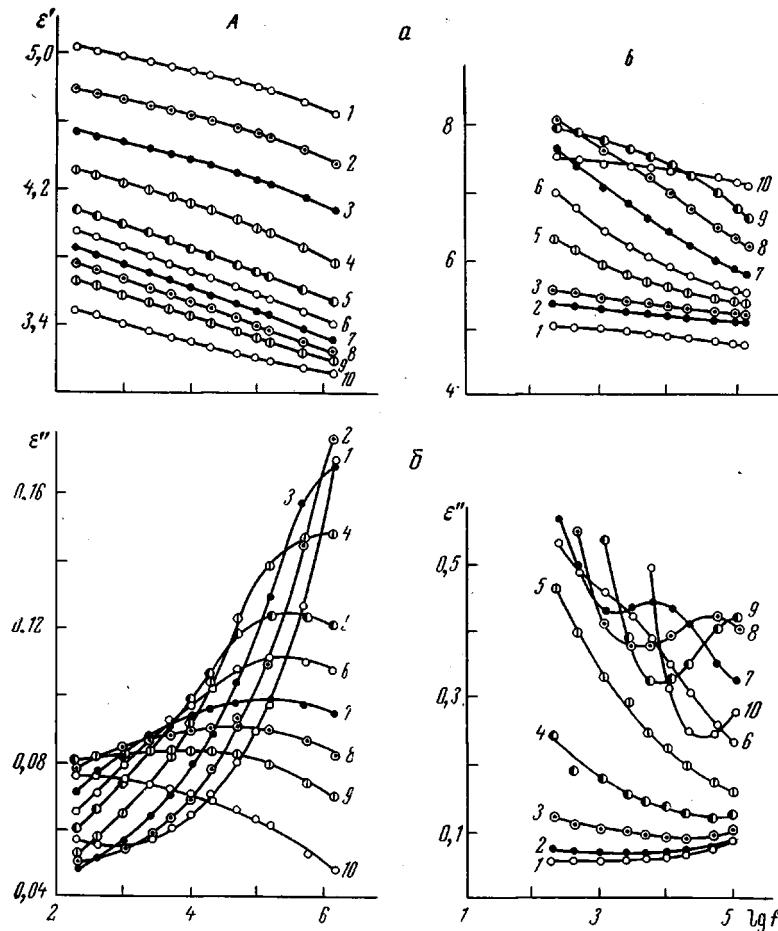


Рис. 2. Частотные зависимости ϵ' (а) и ϵ'' (б) для С-55 в области дипольно-группового (А) и дипольно-сегментального (Б) релаксационного процесса при 20 (1), 0 (2), -20 (3), -40 (4), -60 (5), -70 (6), -80 (7), -90 (8), -100 (9) и -120° (10) (А) и 20 (1), 60 (2), 80 (3), 90 (4), 100 (5), 110 (6), 120 (7), 130 (8), 140 (9) и 160° (10) (Б)

Близкое совпадение обнаружено также и для параметров, определяющих скорость установления дипольно-групповой поляризации.

Энергия активации $U_{\text{дг}}$ дипольно-группового процесса сополимеров накапливает различие по мере увеличения содержания неполярного сомономера. При $x_2 \approx 0,4$ это различие составляет не более 15–20%. Времена релаксации дипольно-групповой поляризации также очень близки и при $x_2 \approx 0,4$ отличаются не более чем на половину порядка (при -60°).

Спектры времен релаксации для обеих систем сополимеров отличаются очень широким набором τ (параметр распределения по Фуоссу и Кирквуду соответствует значениям 0,1–0,2), несколько более широким, чем для гомополимера Π - β -ЦЭМА.

Следовательно, влияние стерических ограничений, вносимых α -метильной группой, на скорость установления дипольно-групповой поляризации цианэтильных групп при температурах ниже T_c не проявляется. Изученные нами параметры релаксации дипольно-групповой поляризации зависят от содержания β -ЦЭМА в молекуле сополимера, но практически не зависят от выбора стирола или α -метилстирола в качестве неполярного сомономера.

Зависимости ε_{\max} (при 1 кГц), T_m (при 1 кГц) и энергии активации U_{dc} релаксации дипольно-сегментальной поляризации сополимеров β -ЦЭМА — стирол от соотношения сомономеров в цепи представлены на рис. 5.

Величина ε_{\max} возрастает с увеличением содержания полярного сомономера почти линейно. На ту же кривую ложатся и точки, относящиеся к сополимеру β -ЦЭМА с α -метилстиролом. Для сравнения здесь же приведены зависимости $\varepsilon_{\max} = \varphi(x_2)$ для сополимеров n -бутилметакрилата со стиролом [4]. (β -ЦЭМА близок по строению к n -бутилметакрилату, отличаясь заменой группы CH_2CH_3 , на конце боковой цепочки группой CN .) Значения ε_{\max} при соответствующих x_2 близки для всех трех систем. Присутствие группы CN , так же как и наличие α -метильной группы в звене неполярного компонента, не влияет на ε_{\max} , а следовательно, и на связанный с ним величину инкремента диэлектрической проницаемости дипольно-сегментальной поляризации сополимеров.

Для U_{dc} и T_m сополимеров β -ЦЭМА со стиролом наблюдаются зависимости от x_2 , проходящие через минимум. Существование такого минимума имеет место в тех случаях, когда свойства сополимера неаддитивно зависят от количественного соотношения компонентов. Аддитивность нарушается при наличии в звене сомономера групп, которые оказывают существенное влияние на кинетические свойства скелетной цепи [5, 6], например метильная группа в сополимере метилметакрилат — стирол. В системе β -ЦЭМА — стирол роль таких групп, очевидно, играют не только $\alpha\text{-CH}_3$, но и нитрильные группы бокового привеска. Это видно из сравнения величин U_{dc} и T_m данного сополимера и сополимера n -бутилметакрилата со стиролом.

В сополимерах n -бутилметакрилат — стирол нарушение аддитивности кинетических свойств при изменении состава проявляется как отклонение линий, соединяющей T_m гомополимеров поли- n -бутилметакрилата и полистирола, от прямой. Вогнутость указывает на понижение T_c (по сравнению с ожидаемой при соблюдении аддитивности свойств сополимера), которое может быть приписано ослаблению заторможенности сегментального движения из-за убыли α -метильных групп в основной цепи.

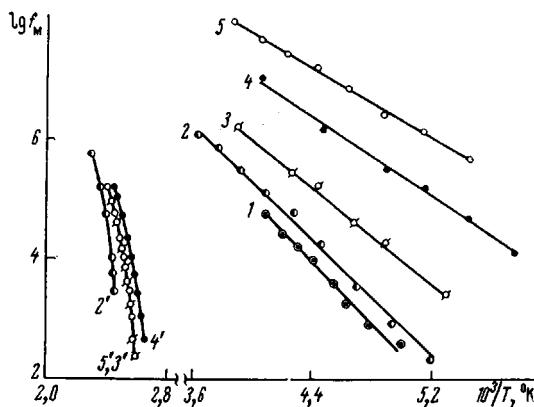


Рис. 3. Зависимости $\lg f_m = \varphi(1/T)$ в области дипольно-группового (1–5) и дипольно-сегментального (2'–5') релаксационных процессов для Π - β -ЦЭМА (1) и его сополимеров со стиролом С-89 (2, 2'); С-63 (3, 3'); С-55 (4, 4') и С-19 (5, 5')

В случае сополимеров β -ЦЭМА — стирол эффект значительно усилен, так что кривые $T_m = \varphi(x_2)$ и $U_{dc} = \varphi(x_2)$ проходят через минимум. Усиление эффекта можно связать с тормозящим влиянием нитрильных групп на сегментальное движение основной цепи. Таким образом, присутствие сильно полярных групп на конце достаточно длинной боковой цепи повышает U_{dc} и T_m (а следовательно, и T_c) полимера, но в дипольной поляризации сегментов эти группы не участвуют (смако дипольно-сегментального

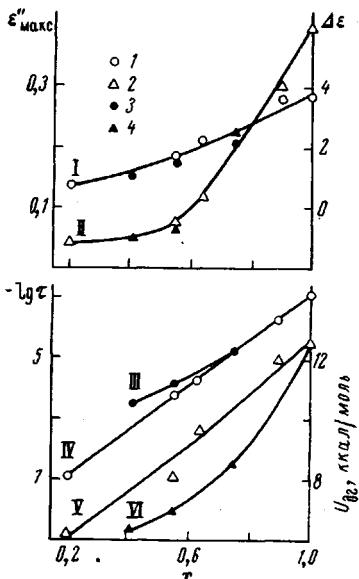


Рис. 4

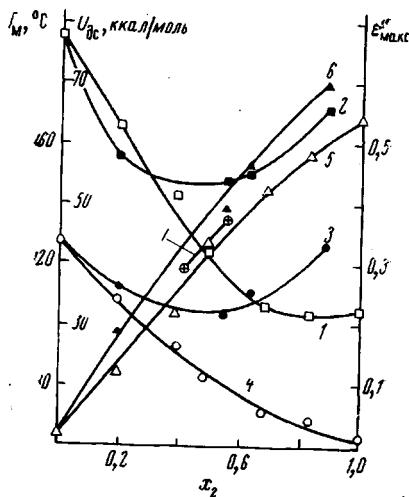


Рис. 5

Рис. 4. Зависимости $\Delta\epsilon$ при -20° (I); $\epsilon''_{\text{макс}}$ при 1 кгц (II); $\lg \tau$ при -60° (III, IV) и U_{dc} (V, VI) для дипольно-группового релаксационного процесса от мольного содержания β -ЦЭМА в сополимере со стиролом (1, 2) и с α -метилстиролом (3, 4)

Рис. 5. Зависимости U_{dc} (1, 2); T_m при 1 кгц (3, 4) и $\epsilon''_{\text{макс}}$ при 1 кгц (5—7) сополимеров β -ЦЭМА со стиролом (2, 3, 6), с α -метилстиролом (7) и бутилметакрилата со стиролом (1, 4, 5) для дипольно-сегментального релаксационного процесса от мольного содержания полярного компонента

процесса не зависит от их наличия, рис. 5). Исходя из этого, можно предположить, что повышение заторможенности скелетной цепи в таких случаях связано с усилением взаимодействий межмолекулярного типа.

Выводы

1. В стеклообразном состоянии в сополимерах β -цианэтилметакрилата (β -ЦЭМА) — стирол и β -ЦЭМА — α -метилстирол параметры дипольной релаксации, а следовательно, и подвижность цианэтильной группы не зависят от строения неполярного сомономера и основной цепи.

2. В высокоэластическом состоянии сегментальная подвижность основной цепи тех же сополимеров ограничена межмолекулярным взаимодействием нитрильных групп.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
26 II 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Высокомолек. соед., А11, 1913, 1969.
 2. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Высокомолек. соед., А9, 1340, 1967.
 3. Г. П. Михайлов, А. И. Арtyukhov, В. А. Шевелев, Высокомолек. соед., А11, 553, 1969.
 4. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, А. С. Нигманходжаев, Высокомолек. соед., 8, 969, 1966.
 5. К. Н. Illeggs, Kolloid-Z, 190, 16, 1963.
 6. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Н. Н. Иванов, А. С. Нигманходжаев, Высокомолек. соед., 8, 2181, 1966.
-

RELAXATION OF DIPOLE POLARIZATION IN COPOLYMERS OF β -CYANOETHYL METHACRYLATE WITH STYRENE

A. I. Artyukhov, T. I. Borisova

Summary

The regularities of the dipole polarization relaxation of β -cyanoethyl methacrylate-styrene copolymers have been investigated in the frequency range 0.4-1500 kcps at the temperatures — 100-160°. Two relaxation regions have been found, one of these being associated with the motion of macromolecules segments upon polymer transition into high-elastic state (120-140°) and the second with the mobility of cyanoethyl groups in the side chains of macromolecules (—100-—30°). From the comparison of the results with similar data for copolymers of β -cyanoethyl methacrylate with α -methylstyrene, it is concluded that in the glassy state in both systems the dipole relaxation parameters characterizing the mobility of cyanoethyl groups in side chains of macromolecules do not depend on the structure of the nonpolar comonomer and the main chain. The mobility of macromolecules segments in these systems depends on the nitrile groups content, which exhibit an intermolecular hindering action.