

УДК 541.64:621.317

**РЕЛАКСАЦИЯ ДИПОЛЬНО-ГРУППОВОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ
В ПОЛИДИ- β -ЦИАНЭТИЛФУМАРАТЕ И ЕГО СОПОЛИМЕРАХ
СО СТИРОЛОМ**

A. И. Артюхов, Т. И. Борисова, А. И. Волкова

Изучение релаксационных свойств R-этилпроизводных полиэфиров метакриловой кислоты ($R=CH_3, Cl, NH_2, CN$ и др.), цианэтилированных целлюлозы и поливинилового спирта [1—3] обнаружило наличие подвижности концевых участков боковых цепей ниже температуры стеклования. Соответствующие кинетические единицы локализованы в пределах группы $-OCH_2CH_2R$ и в своем движении не зависят от главной цепи полимера.

Цель настоящей работы — исследование параметров релаксации dipольной поляризации полиди- β -цианэтилфумарата (ПДЦЭФ) и его сополимеров со стиролом. В отличие от винильных соединений в полимере ПДЦЭФ каждый углеродный атом скелетной цепи содержит боковые при-вески $COOCH_2CH_2CN$. Представляло интерес изучение влияния удвоения числа цианэтильных групп в полярном монозвене на их подвижность и взаимную корреляцию в гомополимере и сополимерах.

Экспериментальная часть

Для ПДЦЭФ и его сополимеров со стиролом были исследованы температурно-частотные зависимости фактора диэлектрических потерь ϵ'' и диэлектрической проницаемости ϵ' при частотах $50-1,5 \cdot 10^6$ Гц и температурах $-160-+160^\circ$, а также удельное объемное электрическое сопротивление ρ_o при $20-160^\circ$.

Мономер ДЦЭФ синтезировали по способу, описанному в [4]. Образцы сополимеров и ПДЦЭФ были приготовлены радикальной полимеризацией в растворе в диоксане при объемном соотношении мономера (или смеси мономеров) и растворителя 1:1,5 в присутствии перекиси бензоила. Полученные полимеры и сополимеры очищали двойным переосаждением из раствора в ацетоне метанолом и высушивали

Таблица 1
**Состав и некоторые свойства ПДЦЭФ и сополимеров
ДЦЭФ — стирол**

Обозначение	Содержание ДЦЭФ, мол. %	[η] в ацетоне, дл/г	d_{20}^o , г/см ³	Показатель преломления, n_D^{20}
ПДЦЭФ	100,0	—	1,316	1,501
C-38	38,5	0,22	1,240	1,534
C-52	51,9	0,11	1,206	1,546

при 60° в вакууме. Сополимеры и ПДЦЭФ растворимы в ацетоне, диоксане, хлороформе, диметилформамиде.

Некоторые характеристики ПДЦЭФ и его сополимеров со стиролом приведены в табл. 1.

Образцы для электрических измерений готовили прессованием в виде пленок толщиной 100—200 мк. Для электродов использовали серебро, нанесенное на поверхности пленок распылением в вакууме.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 и 2 приведены температурные зависимости ϵ'' и ϵ' исследованных систем. В области температур -60 — $+20^\circ$ так же, как и для цианэтилпроизводных винильных полимеров и целлюлозы, наблюдается область релаксации дипольной поляризации. Соответствующие ей величины ϵ''_{\max} и инкремента диэлектрической проницаемости уменьшаются при переходе от ПДЦЭФ к сополимеру С-52 и далее к С-38. Одновременно область ϵ''_{\max} и точки перегиба зависимости $\epsilon' = \varphi(T)$ смещаются к низким температурам. Эти признаки позволяют связать наблюдалемую в ПДЦЭФ

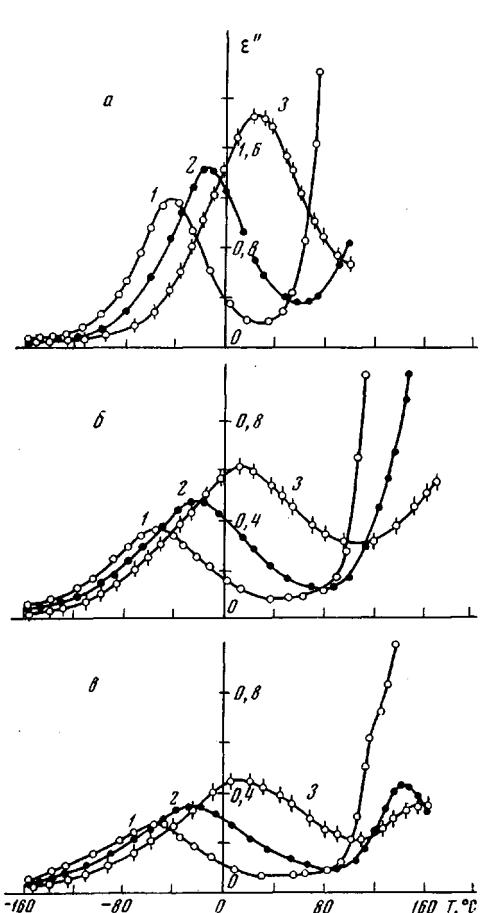


Рис. 1. Температурные зависимости ϵ'' ПДЦЭФ (а), С-52 (б) и С-32 (в) при 1 (1), 50 (2) и 1500 кгц (3)

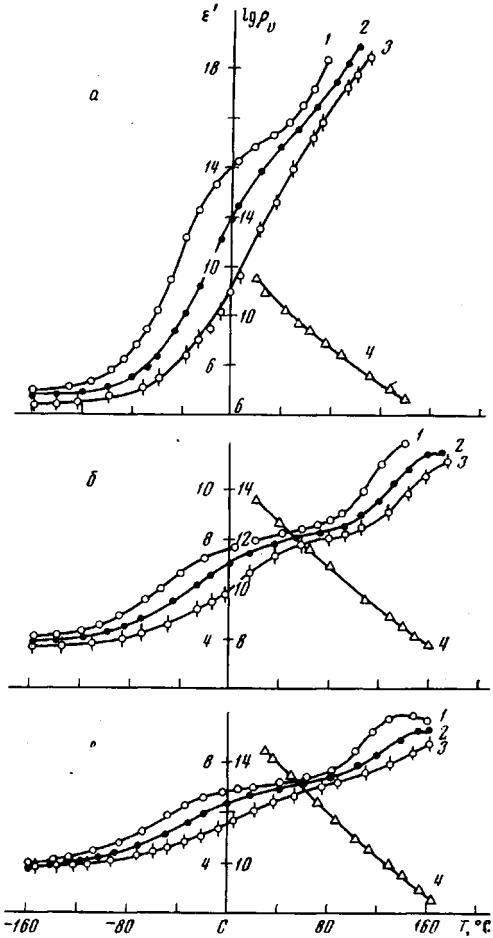


Рис. 2. Температурные зависимости ϵ' (1 — 1; 2 — 50 и 3 — 1500 кгц) и ρ_v (4) ПДЦЭФ (а), С-52 (б) и С-38 (в)

и сополимерах область диэлектрической релаксации с подвижностью цианэтильных групп в стеклообразном состоянии.

Зависимости $\epsilon' = \varphi(T)$ рассматриваемых образцов при низких температурах описывают приращение диэлектрической проницаемости за счет дипольно-групповой поляризации цианэтильных групп. Соответствующий инкремент диэлектрической проницаемости $\Delta\epsilon \approx 10$, т. е. более чем в 2 раза превышает $\Delta\epsilon$, найденный для поли- β -цианэтилметакрилата [1], и близок к таковому для цианэтилцеллюлозы высокой степени замещения [2].

Со стороны высоких температур зависимости $\epsilon'' = \varphi(T)$ для ПДЦЭФ и сополимеров переходят в экспоненту, причем рост начинается при тем бо-

лее низких температурах, чем ниже частота приложенного электрического поля. Оценка величины фактора потерь по формуле $\epsilon'' = 1,8 \cdot 10^{12} / \rho_0 f$, где f — частота поля [5], приводит к заключению, что экспоненциальный рост ϵ'' при высоких температурах в основном обусловлен увеличением потерь сквозной проводимости.

Как видно из рис. 2, ρ_0 растет с повышением мольной доли стирола в образце. В С-38 до 80° ρ_0 превышает 10^{12} ом·см, причем ϵ' в интервале температур -40 — $+80^\circ$ составляет 6—8. Сочетание повышенных (по сравнению с многими другими стеклообразными полимерами) значений ϵ' при

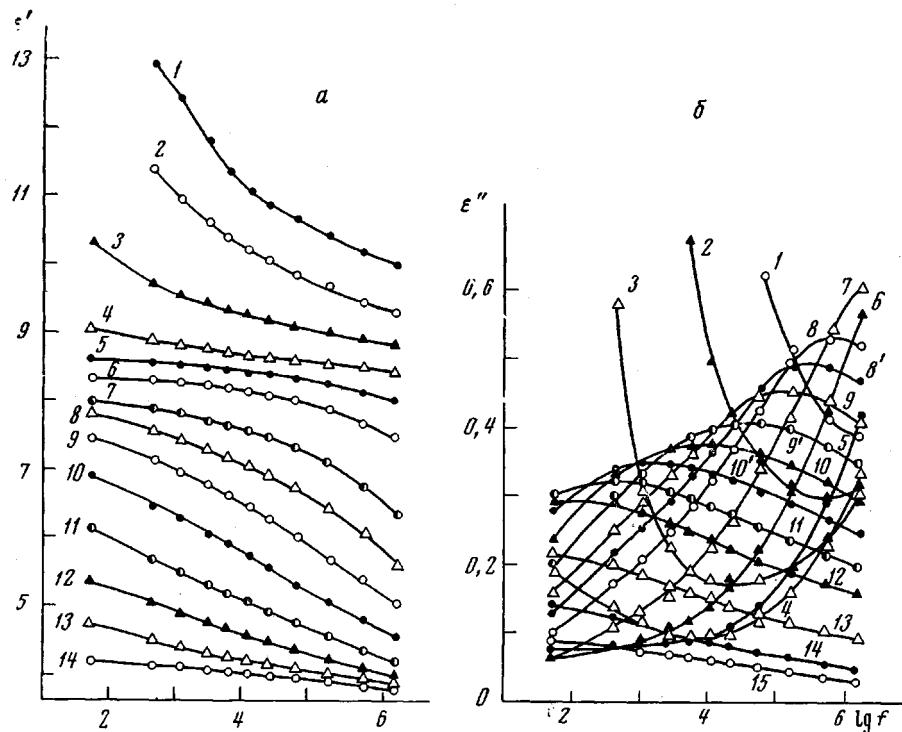


Рис. 3. Частотные зависимости ϵ' (а) и ϵ'' (б) для С-52

Температура измерений, $^\circ\text{C}$: 1 — 140; 2 — 120; 3 — 100; 4 — 80; 5 — 60; 6 — 40 (а) и 30 (б); 7 — 10; 8 — —10; 8' — —20; 9 — —30; 9' — —40; 10 — —50; 10' — —60; 11 — —70; 12 — —90 (а) и —80 (б); 13 — —110 (а) и —100 (б); 14 — —120; 15 — —140

указанных ρ_0 создает возможность практического использования сополимеров ДЦЭФ — стирол в качестве диэлектрика [6].

Благодаря уменьшению потерь сквозной проводимости в С-38 при достаточно высокой частоте ($f \geq 50$ кГц) в ходе $\epsilon'' = \varphi(T)$ становится возможным наблюдение области ϵ_{\max}' с энергией активации 70 ккал/моль, которая может быть приписана релаксации дипольно-сегментальной поляризации.

При высоких температурах ПДЦЭФ и его сополимеры проявляют вторую ступень роста $\epsilon' = \varphi(T)$, соответствующую дипольно-сегментальной поляризации. Инкремент диэлектрической проницаемости $\Delta\epsilon$ в этой области ниже, чем в случае дипольно-групповой поляризации цианэтильных групп.

Для частотных зависимостей ϵ' и ϵ'' , представленных в виде примера на рис. 3 для С-52, обнаружены области дипольно-групповой поляризации цианэтильных групп, а для С-38 также и область дипольно-сегментального процесса. В С-52 и ПДЦЭФ последний поглощен потерями, связанными с высокой электропроводностью образцов.

Из частотных зависимостей фактора потерь дипольно-группового процесса видно, что полуширина кривых $\varepsilon'' = \varphi(\lg f)$ охватывает 6–7 порядков f , а значение ε''_{\max} повышается по мере роста температуры измерений. Первое, вероятно, связано с наличием широкого спектра времен релаксации дипольно-групповой поляризации в стеклообразном состоянии. Причина второго может быть сложной: сужение спектра времен релаксации и увеличение эффективного дипольного момента $\mu_0 \sqrt{g}$, приходящегося на

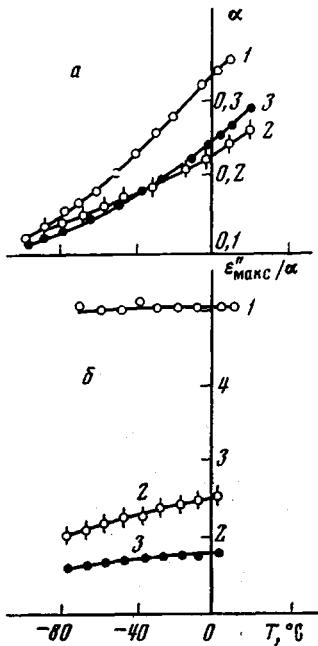


Рис. 4

Рис. 4. Температурные зависимости параметра распределения времен релаксации α (а) и отношения $\varepsilon''_{\max} / \alpha$ (б) для ПДЦЭФ (1), С-52 (2) и С-38 (3)

Рис. 5. Зависимость эффективного дипольного момента $\mu_0 \sqrt{g}$ ПДЦЭФ (1), С-52 (2) и С-38 (3) от температуры

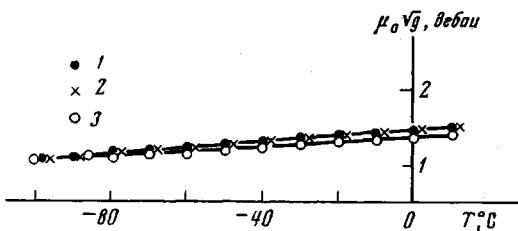


Рис. 5

одно полярное монозвено макромолекулы сополимера, при повышении температуры.

Температурные зависимости параметра распределения времен релаксации α , определенные из круговых диаграмм и приведенные к форме Фуосса и Кирквуда, представлены на рис. 4. Величина α (0,1–0,3) свидетельствует о широком наборе времен релаксации τ , причем наиболее узкий спектр τ дипольно-группового процесса, т. е. наивысшие α , имеет гомополимер. С ростом температуры α увеличиваются, что принято связывать с ростом однородности конформационного состояния макромолекулы или ее частей, которые ответственны за появление данного релаксационного процесса. Построение кривых $\varepsilon''_{\max} / \alpha = \varphi(T)$ дает практически не зависящие от температуры линии для всех исследованных нами образцов (рис. 4). Поэтому наблюдаемое повышение ε''_{\max} с температурой может быть приписано главным образом уменьшению ширине набора времен релаксации с ростом температуры и в существенно меньшей мере — увеличению $\mu_0 \sqrt{g}$ цианэтильной группы.

Величины $\mu_0 \sqrt{g}$ были оценены путем расчета по формуле Фрелиха. Так как каждое звено ДЦЭФ содержит два идентичных боковых привеска, расчет вели на половину звена, и полученные значения $\mu_0 \sqrt{g}$ соответствуют одной цианэтильной группе.

В интервале -100 – $+10^\circ$ значение $\mu_0 \sqrt{g}$ линейно повышается от 1 до 1.5 дебая (рис. 5). Рост $\mu_0 \sqrt{g}$ с температурой может быть объяснен ослаблением заторможенности внутреннего вращения в пределах данной кине-

тической единицы или ростом числа релаксаторов данного типа вследствие их локального размораживания. Существенным отличием от ранее наблюдавшихся зависимостей $\mu_0/g = \varphi(T)$ цианэтильных групп в сополимерах β -цианэтилметакрилата со стиролом или α -метилстиролом [7] является отсутствие влияния «разбавления» полярных монозвеньев при сополимеризации их с неполярным сомономером. Эффективный дипольный момент, точнее, учитывая постоянство цианэтильной группы,— фактор корреляции полярных групп g , не зависит от количественного соотношения полярного и неполярного сомономеров в макропропици, т. е. не меняется при замене ближайших по цепи звеньев ДЦЭФ на стирольные.

При сополимеризации полярного и неполярного компонентов увеличиваются расстояния между диполями, что должно вести к ослаблению внутримолекулярного диполь-дипольного взаимодействия, а следовательно, и к росту g . Наблюдаемая на опыте независимость g от количества введенного в цепь стирола свидетельствует либо о преобладании блочного распределения сополимеров по цепи макромолекулы сополимера, либо о компенсации ослабления дипольных взаимодействий усиливением торможения иной природы. Наличие блоков ДЦЭФ следует отвергнуть, во-первых, в связи с условиями полимеризации, которые исключают получение блочного сополимера, и, во-вторых, на основании закономерностей изменения температурно-частотных зависимостей ϵ' и ϵ'' для образцов различного состава. Более вероятно предположить, что появление в цепи ПДЦЭФ монозвеньев стирола способствует изменению условий внутреннего вращения в основной или боковых цепях, в результате чего увеличивается корреляция диполей, образованных нитрильными группами.

Кинетические характеристики процесса релаксации дипольной поляризации цианэтильных групп в ПДЦЭФ и его сополимерах были изучены с помощью построения (по данным зависимостей $\epsilon'' = \varphi(f)$) кривых $\lg \tau = -\lg \tau_0 + U_{d,g} / RT$, где τ_0 — постоянная величина. Значения τ (при -60°), τ_0 и $U_{d,g}$ представлены в табл. 2.

Из табл. 2 следует, что все три величины (U , τ и τ_0) зависят от количественного соотношения ДЦЭФ и стирола в молекуле. Наибольшие U и τ (и наименьший предэкспоненциальный множитель) наблюдаются для гомополимера ПДЦЭФ. Следовательно, введение стирола в качестве сомономера в цепочку статистического сополимера увеличивает подвижность цианэтильной группы, хотя, как следует из постоянства g , амплитуда ее движения при этом практически не меняется.

Выводы

1. Исследование диэлектрических потерь и проницаемости и полиди- β -цианэтилфумарата (ПДЦЭФ) и его сополимеров со стиролом выявило наличие области релаксации дипольно-групповой поляризации цианэтильных групп, характеризуемой широким спектром времен релаксации и энергией активации 12—16 ккал/моль.

2. Поляризация цианэтильных групп ПДЦЭФ и сополимеров в стеклообразном состоянии в связи с присутствием в ДЦЭФ двух боковых привесков отличается повышенными значениями приращения диэлектрической проницаемости (в ПДЦЭФ $\Delta\epsilon = 10$ и близок к наблюдаемому в трицианэтилцеллюзоге).

3. Сополимеризация ДЦЭФ со стиролом ведет к увеличению подвижности цианэтильных групп (τ и U дипольно-группового процесса умень-

Таблица 2
Энергия активации $U_{d,g}$, наивероятное время релаксации τ и предэкспоненциальный множитель τ_0 дипольно-групповой поляризации ПДЦЭФ и сополимеров

Полимер	$U_{d,g}$, ккал/ моль	τ , сек.	τ_0 , сек.
ПДЦЭФ	16	$1,3 \cdot 10^{-3}$	10^{-19}
C-52	13	$1,3 \cdot 10^{-4}$	10^{-17}
C-38	12	$6,3 \cdot 10^{-5}$	10^{-16}

щаются). В то же время постоянство фактора корреляции полярных групп свидетельствует о сохранении неизменной амплитуды колебаний цианэтильной группировки, что возможно в результате существенных изменений условий внутреннего вращения в звене ДЦЭФ при сополимеризации.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
2 IV 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. И. Борисова, Г. П. Михайлов, М. М. Котон, Высокомолек. соед., **A11**, 1140, 1969.
2. Г. П. Михайлов, А. И. Артюхов, Т. И. Борисова, Высокомолек. соед., **A9**, 2401, 1967.
3. А. И. Артюхов, Т. И. Борисова, Высокомолек. соед., **A12**, 2722, 1970.
4. Пат. США 2448531, 1943; Chem. Abstrs., 46, 903, 1949.
5. В. В. Намон, Proc. Instn. Electr. Engrs., 99, Pt. 4, Monogr., 27, 151, 1952.
6. А. И. Артюхов, Т. И. Борисова, А. И. Волкова, М. М. Котон, Г. П. Михайлов, Т. А. Соколова, Авт. свид. 254771, 1969; Бюлл. изобретений, 1969, № 32.
7. А. И. Артюхов, Т. И. Борисова, Высокомолек. соед., **A14**, 2436, 1972.

RELAXATION OF DIPOLE-GROUP POLARIZATION IN POLY(DI- β -CYANOETHYL FUMARATE) AND ITS COPOLYMER WITH STYRENE

A. I. Artyukhov, T. I. Borisova, A. I. Volkova

Summary

The relaxation properties of the homopolymer of di- β -cyanoethyl fumarate (DCF) and its copolymers with styrene have been studied by the dielectric method at the frequencies 0,05—1500 kcps and temperatures —160—+160°. Below the glass transition temperature (T_g) a region of relaxation of dipole polarization has been observed, which is associated with the motion of polar CN groups of the side chains. The relaxation times, activation energy, dielectric losses and permittivity of this process are determined by the polar component content in the sample. The increased values of dielectric permittivity in the glassy state of polymers are attributed to the high content and mobility of CN groups. The analysis of apparent dipole moments of cyanoethyl groups at temperatures below T_g points to a change in the conditions of internal rotation in the main and side chains when DCF is copolymerized with styrene.
