

УДК 541.64:539.37

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ПОЛИВИНИЛЦИКЛОГЕКСАНЕ

B. A. Талыков, B. I. Клейнер, L. L. Стоцкая

Изотактический поливинилциклогексан (ПВЦГ) относится к числу полимеров, обладающих высокой теплостойкостью и хорошими электроизоляционными характеристиками в области температур $-180 - 220^\circ$. Сочетание ценных свойств с возможностью переработки ПВЦГ дает основание рассчитывать на перспективность его использования в качестве электроизоляционных покрытий, пленок, волокон [1-3].

Данная работа посвящена изучению диэлектрическими методами особенностей теплового молекулярного движения в ПВЦГ, в связи с чем рассматриваются релаксационные процессы в изо- и атактическом ПВЦГ в сравнении с изо- и атактическим полистиролом (ПС), а также электропроводность γ указанных полимеров. Для выяснения природы молекулярной подвижности ПВЦГ и ПС в области отрицательных температур исследованы температурно-частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\tan \delta$ и диэлектрической проницаемости ϵ винилциклогексана, этилциклогексана и стирола. Исследованные вещества могут быть использованы в качестве модельных для установления связи между строением, тепловым движением и диэлектрическими свойствами.

Экспериментальная часть

Изучение релаксационных характеристик ПВЦГ и ПС проводили на пленках стереорегулярного и атактического полимеров толщиной 40—50 $\mu\text{м}$. Пленки были получены путем выпаривания циклогексанового или бензольного растворов полимеров при комнатной температуре. Перед измерениями образцы сушили в вакууме (10^{-3} мм) при 80° до постоянного веса. Синтез стереорегулярных ПВЦГ и ПС аналогичен и описан в [4]. Атактический ПВЦГ был получен путем каталитического гидрирования атактического ПС или путем фракционирования ПВЦГ, синтезированного на комплексных металлоорганических катализаторах (эфирорастворимая фракция).

Методика измерения $\tan \delta$, ϵ и γ , а также использованная измерительная аппаратура описаны ранее [5, 6]. Материалом электродов для образцов изотактических ПВЦГ и ПС служило серебро, нанесенное на поверхность пленок путем его распыления в вакууме. Испытание образцов атактических ПВЦГ и ПС, как и жидких низкомолекулярных соединений, проводили в специальных ячейках из нержавеющей стали [7]. Приведенные результаты измерений $\tan \delta$ и ϵ получены в режиме плавного понижения температуры образцов со скоростью $\sim 1 \text{ град/мин}$ в инертной атмосфере. Измерение γ проводили в постоянно приложенном поле $2 \cdot 10^4 \text{ в/см}$ и также при плавном понижении температуры предварительно прогретых образцов.

Результаты и их обсуждение

Из рис. 1 и табл. 1 следует, что у ПВЦГ в интервале температур $-180 - 215^\circ$ проявляются две различные формы теплового молекулярного движения, каждая из которых имеет релаксационную природу и может быть охарактеризована величинами эффективной энергии активации процесса диэлектрической релаксации W и температурами «размораживания» или стеклования T_c .

Для высокотемпературных процессов значения W соответственно для изотактического и атактического полимера составляют 43 и 60 ккал/моль, а для низкотемпературных — 9 и 10,5 ккал/моль (табл. 1). Полученный порядок величин W характерен для значений энергии активации процесса диэлектрической релаксации дипольно-сегментального движения (или α -процесса) в первом случае и дипольно-группового (или β -процесса) — во втором [8]. Значение T_c^α у изотактического ПВЦГ, определенное ди-

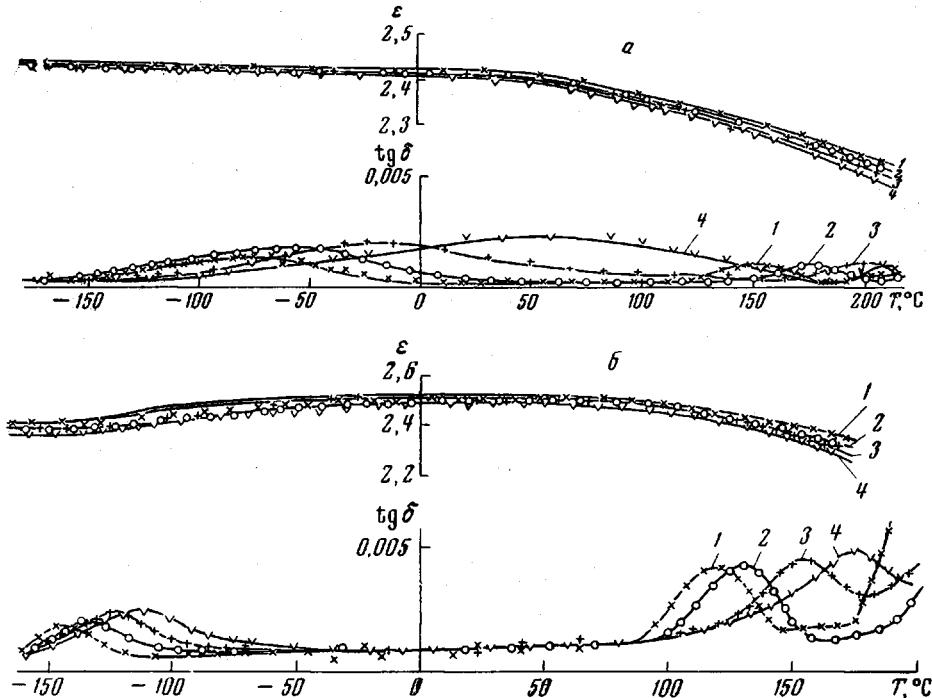


Рис. 1. Температурные зависимости $\text{tg } \delta$ и ϵ изотактического (a) и атактического (b) ПВЦГ

Частоты: 1 — 10^2 , 2 — 10^3 , 3 — $5 \cdot 10^4$, 4 — $1,5 \cdot 10^6$ Гц

электрическим методом на основании температурно-частотных зависимостей $\text{tg } \delta$, составило 113° , что близко к величинам T_c^α , определенным дилатометрическим и термомеханическим методами [2]. У атактического ПВЦГ процесс дипольно-сегментального движения начинается значительно раньше ($T_c^\alpha = 97^\circ$). Этот процесс характеризуется более высокими абсолютными значениями $\text{tg } \delta$ в максимумах при меньшей сглаженности формы кривых (рис. 1). Очевидно, более низкий параметр распределения времен релаксации α в атактическом ПВЦГ отражает большую свободу движения участвующих в α -процессе крупных участков макромолекул по сравнению с изотактическим ПВЦГ.

Свойства полимеров

Таблица 1

Полимер	Структура цепи	T_c^α , $^\circ\text{C}$	W_α , ккал/моль	T_c^β , $^\circ\text{C}$	W_β , ккал/моль	T_1 , $^\circ\text{C}$	W_1 , ккал/моль	T_2 , $^\circ\text{C}$	W_2 , ккал/моль	$T_{\text{мин.}}$, (10^{-2}) , $^\circ\text{C}$
ПВЦГ	Изотактическая	113	43,0	-111	9,0	108	31,0	160	46,0	180
ПВЦГ	Атактическая	97	60,0	-157	10,5	90	34,0	168	27,0	170
ПС	Изотактическая	91	62,0	—	—	105	39,0	162	34,0	170
ПС	Атактическая	88	66,0	-170	10,0	87	48,0	146	37,0	140

Дипольно-групповое движение в изотактическом ПВЦГ также испытывает большую затрудненность, чем в атактическом. Об этом свидетельствуют более высокая величина T_c^α указанного движения (табл. 1) и меньшая величина W_β . Для β -процесса в изотактическом ПВЦГ так же, как и для α -процесса, свойственна большая сглаженность формы кривых $\operatorname{tg} \delta = f(T)$ в максимумах; при этом значительно расширяется температурный интервал проявления дипольно-группового движения по сравнению с атактическим (рис. 1).

Рассматриваемый процесс низкотемпературного молекулярного движения, по-видимому, обусловливает и проявление максимумов механических

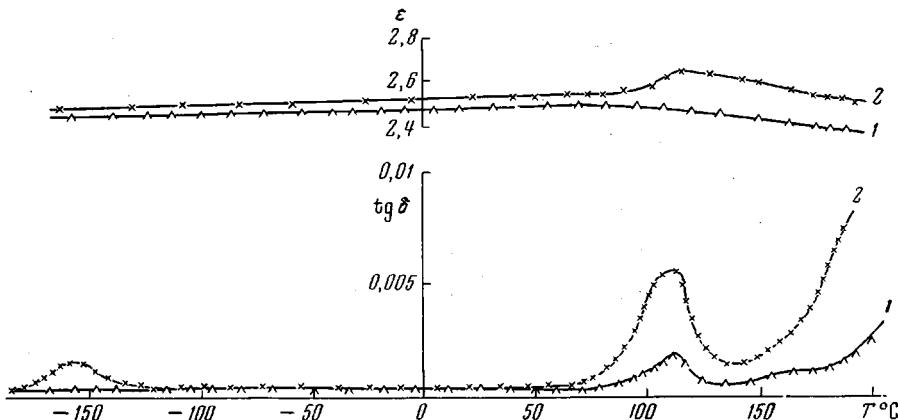


Рис. 2. Температурные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ и ε изотактического (1) и атактического (2) ПС; частота 10^2 Гц

потерь, обнаруженных динамическим методом в атактическом ПВЦГ в области низких температур [9].

У изо- и атактического ПС, как и у ПВЦГ, наблюдается при температурах выше 90° процесс дипольно-сегментальной релаксации, отражающей сегментальную подвижность макромолекул (рис. 2, табл. 1). Однако этот процесс у ПС характеризуется соответственно более низкими значениями T_c^α и более высокими абсолютными значениями $\operatorname{tg} \delta_{\max}$, чем у ПВЦГ. Рост упорядоченности строения изотактического ПС сопровождается, как и ПВЦГ, понижением диэлектрических потерь дипольно-сегментального характера (рис. 2), что позволяет связать α -процесс преимущественно с аморфными областями полимеров. При этом большая затрудненность подвижности сегментов в ПВЦГ, очевидно, обусловлена большими размерами циклогексанового кольца по сравнению с бензольным (собственный объем мономерного звена в ПВЦГ равен 74,05 по сравнению с $66,4 \text{ см}^3/\text{моль}$ в ПС [10]). Кроме того, более высокая жесткость макромолекул ПВЦГ определяется характером взаимодействия циклогексановых колец, отличающихся от бензольных своей формой и гибкостью.

Таким образом, сравнение температурно-частотных зависимостей $\operatorname{tg} \delta$ и ε у различных по структуре и по химическому составу ПВЦГ и ПС (рис. 1, 2) позволяет заключить, что более высокая степень упорядоченности строения полимера, связанная со стереорегулярностью, значительно понижает подвижность макромолекул, но не способна полностью устранить теплового движения дипольно-сегментального характера, причем существенное влияние на жесткость макромолекул оказывает замена бензольного кольца на циклогексановое.

В отличие от ПВЦГ повышение стереорегулярности ПС приводит к вырождению процесса дипольно-группового движения, хотя у атактического ПС указанный процесс имеет место (рис. 1, 2, табл. 1). Однако кинетические единицы, ответственные за проявление низкотемпературных релак-

сационных процессов в ПВЦГ и атактическом ПС, различны по природе. Так, для атактического ПС этот процесс, по-видимому, обусловлен колебательными движениями $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ -групп основной цепи, имеющихся в макромолекулах за счет аномального присоединения мономерных звеньев «голова — голова» [11] и обладающих дипольным моментом вследствие асимметрии строения соседних участков макромолекул. В стереорегулярном ПС таких групп нет, что и приводит к исчезновению низкотемпературной области диэлектрической релаксации. В случае ПВЦГ группы $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ присутствуют как в атактическом (аномальное присоединение, циклогексановое кольцо), так и в изотактическом (циклогексановое

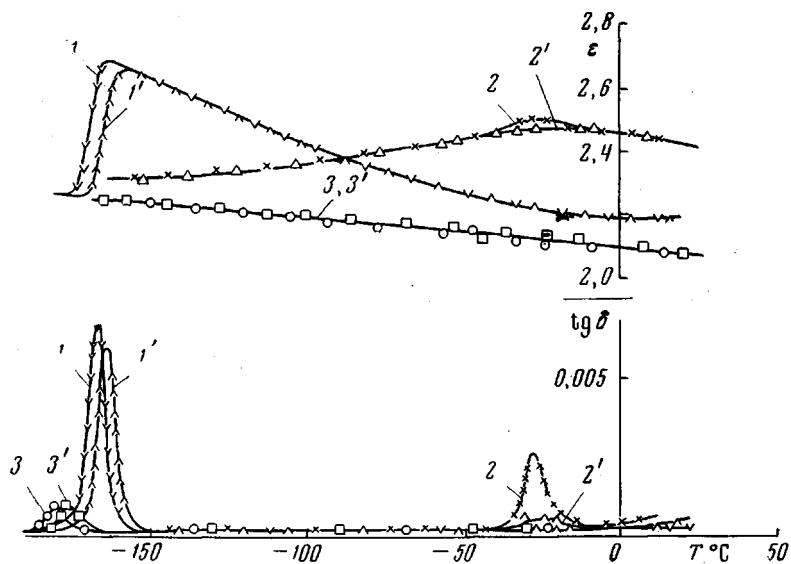


Рис. 3. Температурные зависимости $\tan \delta$ и ϵ :
1, 1' — винилциклогексана; 2, 2' — стирола; 3, 3' — этилциклогексана.
Частоты: 1—3 — 10^2 , 1' — 3' — 10^3 Гц

кольцо) полимерах, поэтому для обоих типов ПВЦГ наблюдается процесс дипольно-группового характера. В отличие от бензольных, циклогексановые кольца способны не только участвовать в сложном движении как единое целое, но и осуществлять внутренние конформационные переходы [12], причем стереорегулярность ПВЦГ, естественно, не приводит к вырождению этих переходов.

Таблица 2
Свойства низкомолекулярных соединений

Соединение	$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	$T_c^\beta, ^\circ\text{C}$	$W_\beta, \text{ккал/моль}$
Винилциклогексан	-126,7	-176	11,0
Стирол	-30,6	-	-
Этилциклогексан	-111,3	-178	11,0

Возрастание молекулярной подвижности при замещении бензольного кольца на циклогексановое прослеживается также на примере винилциклогексана и стирола. Как следует из рис. 3 (кривые 1 и 1') и табл. 2, в области температур -180 — -160° имеет место релаксационное движение молекул винилциклогексана, которое сохраняется при температурах значительно более низких, чем температура плавления мономера, равная $-126,7^\circ$ [13]. При переходе в твердое состояние не наблюдается скаткооб-

разного изменения диэлектрической проницаемости, так как фиксируются только центры молекул, а подвижность отдельных групп атомов в винилциклогексане сохраняется вплоть до $T_c^{\beta} = -176^{\circ}$ (табл. 2).

В отличие от молекул винилциклогексана, у стирола вблизи температуры плавления $-30,6^{\circ}$ [13], по-видимому, теряется возможность перемещения и центров молекул, и отдельных группировок атомов. Перестройка молекул стирола в области -30° и изменение их подвижности не носит релаксационного характера (рис. 3, кривые 2 и 2'). Абсолютные величины

максимумов $\operatorname{tg} \delta$ поникаются пропорционально росту частоты приложенного поля при отсутствии температурного сдвига положений этих максимумов.

В рассмотренной области температур ниже температуры плавления релаксационные процессы в стироле диэлектрическим методом не обнаружены, что обусловлено ростом плотности упаковки молекул стирола в кристаллическом состоянии. Кристаллизация, очевидно, вызывает прекращение вращения бензольных колец вокруг одинарных C—C-связей, а конформационные переходы в таких кольцах, как было отмечено выше, невозможны.

Дипольные потери релаксационного характера наблюдаются и в этилциклогексане, у которого, в отличие от винилциклогексана, отсутствуют двойные связи, способные легко поляризоваться при конформационных переходах циклогексанового кольца (рис. 3, кривые 3 и 3'). У этилциклогексана имеются максимумы диэлектрических потерь, хотя величины этих максимумов и значения диэлектрической проницаемости при всех частотах значительно ниже, чем у винилциклогексана (рис. 3, кривые 1 и 1'). Близость значений T_c^{β} и W_{β} у винилциклогексана и этилциклогексана (табл. 2) позволяет

Рис. 4. Температурные зависимости электропроводности полимеров:

1 — изотактический и 2 — атактический ПВЦГ, 3 — изотактический и 4 — атактический ПС, 5 — изотактический ПВЦГ, подвергнутый облучению рентгеновскими лучами в течение 30 мин.

нить T_c^{β} и W_{β} у винилциклогексана и этилциклогексана и этилциклогексана (табл. 2) позволяют предполагать, что за проявление молекулярной подвижности в них ответственны одни и те же кинетические единицы.

Таким образом, можно заключить, что особенности теплового молекулярного движения в изо- и атактическом ПВЦГ тесно связаны со спецификой подвижности боковых циклогексильных заместителей.

Известно [5, 14], что электропроводность полимеров также тесно связана с их химическим строением и структурой, с характером теплового молекулярного движения. Поэтому представляло интерес изучить конкрет-

ный характер этой связи и рассмотреть температурные зависимости электропроводности для изо- и атактического ПВЦГ в сравнении с изо- и атактическим ПС (рис. 4).

Из рис. 4 видно, что в области температур 20–220° на кривых зависимости $\lg \gamma = f(1/T)$ все исследованные полимеры имеют по два перегиба. Средние температуры низкотемпературных перегибов обозначены как T_1 и близки значениям T_c^α , найденным по температурно-частотным зависимостям $\operatorname{tg} \delta$ (табл. 1). Средние температуры высокотемпературных перегибов лежат на 50–70° выше T_1 , обозначены T_2 и соответствуют T_{\min} (табл. 1), при которых $\operatorname{tg} \delta$ на частоте 100 Гц проходит через минимум и затем начинается его рост за счет сквозной проводимости (рис. 1, 2).

Прямолинейные участки зависимостей $\lg \gamma = f(1/T)$ позволили рассчитать величины эффективных энергий активации процесса электропроводности W_1 в интервалах температур $T_1 - T_2$ и W_2 в интервалах от T_2 до значений температур выше T_2 на несколько десятков градусов (табл. 1, рис. 4). В области температур, расположенных ниже T_1 , величины энергии активации процесса электропроводности составили 10–12 ккал/моль.

Изменение характера электропроводности вблизи температур стеклования, сопровождающее резким возрастанием величин энергии активации этого процесса, имеет место у многих полимеров и обусловлено значительным ростом молекулярной подвижности при переходе из стеклообразного в высокоэластичное состояние [14].

Температуру T_2 также следует рассматривать как одну из характеристик, отражающих процессы внутренних перестроек в полимере. Известно, что именно при температурах, расположенных выше T_c на 50–70°, наблюдается изменение величин энергии активации многих физических процессов — вязкого течения [15], диэлектрической релаксации [16], электропроводности [6].

В основе указанных перестроек, по-видимому, лежит нарушение кооперативности движения сегментов, связанное с различной степенью исходной упорядоченности структуры полимера и последующим уменьшением или увеличением этой упорядоченности под влиянием высоких температур. При температурах, расположенных выше T_c на 50–70°, некоторые авторы [15] предполагают в атактических полимерах наличие переходов типа жидкость — жидкость, другие [8] — изменение надмолекулярных структурных образований.

Как следует из рис. 4 и табл. 1, стереорегулярность ПВЦГ и ПС приводит к значительному понижению абсолютных значений γ , к сдвигу кривых $\lg \gamma = f(1/T)$ в область более высоких температур, а также к некоторому понижению величин W_1 . Наиболее низкие значения W_1 , как и W_α , наблюдаются у ПВЦГ, обладающего наибольшей жесткостью цепей и затрудненностью сегментального движения макромолекул.

В области температур, расположенных выше T_2 , изменение характера электропроводности у изотактического ПВЦГ отличается от других исследованных полимеров. В то время, как у атактических ПВЦГ и ПС величины W_2 заметно снижаются по сравнению с W_1 , у изотактического ПВЦГ величина W_2 возрастает. Снижение энергии активации процесса электропроводности в интервале температур, лежащих выше T_2 , по сравнению со значениями W_1 , характерно для многих полимеров [5]. Причины аномального изменения W_2 для изотактического ПВЦГ вблизи T_2 требуют деталь-

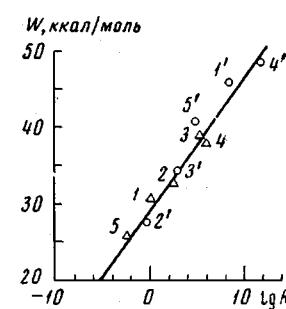


Рис. 5. Зависимость величин энергии активации процесса электропроводности W от логарифма предэкспоненциального множителя A у полимеров (пояснения кривых, см. рис. 4); 1–5 соответствуют зависимостям $W_1 - \lg A_1$, 1'–5' — $W_2 - \lg A_2$

ного изучения, так как определяются сложными структурными изменениями в полимере. Возможно, данное явление так же, как и аномально высокая температура плавления кристаллического изотактического ПВЦГ, связано с переходом полимера из одной кристаллической модификации в другую. В пользу такого перехода свидетельствуют данные рентгенографических исследований ПВЦГ [17], согласно которым в области температур 170—200° нарушается первоначальный закон изменения межплоскостного расстояния в зависимости от температуры, а также отмечено резкое изменение коэффициента термического расширения, соответствующее изменению структуры типа «порядок — беспорядок» [4]. Примерно в той же области 180—200° наблюдается перегиб на кривой зависимости величины оптической плотности полосы 830 см⁻¹, характеризующей спиральную конформацию макромолекулы ПВЦГ, от температуры [18]. По-видимому, в указанном температурном интервале происходит переход тетрагональной структуры ПВЦГ 24, реализующейся в полимере, ориентированном при температурах ниже 200°, в структуру 4, характеризующуюся большей стабильностью при высоких температурах [19].

Известно [5, 14], что для многих полимеров имеет место так называемый «компенсационный эффект», при котором зависимость $W - \lg A$, где A — предэкспоненциальный множитель в выражении $\gamma = Ae^{-W/kT}$, носит линейный характер. Так, для полимеров с $T_c > 60^\circ$, исследованных в [5] и отличающихся друг от друга структурой, жесткостью цепей и степенью спиности макромолекул, справедлива линейная зависимость $W_{1,2} = 27,2 + 1,78 \lg A_{1,2}$. Аналогичная зависимость оказалась справедливой для атактического ПВЦГ и изо- и атактического ПС (рис. 5).

В случае же изотактического ПВЦГ как исходного, так и облученного γ -лучами точки 1' и 5' зависимости $W_2 - \lg A_2$ отклоняются от общей закономерности (рис. 5), что также свидетельствует об аномальном поведении данного полимера.

Облучение полимеров проводили мягкими рентгеновыми лучами при пучке диаметром 60 мм (напряжение трубки 20 кв, ток 200 ма) и выдержке образцов в течение 15—180 мин. Облучение в течение 30 мин., не приводя к изменению общего характера зависимости $\lg \gamma = f(1/T)$ (рис. 4, кривая 5), вызвало понижение абсолютных значений γ при незначительном изменении W_1 и W_2 . Однако дальнейшее возрастание дозы облучения привело к росту значений W_1 от 30 до 40 ккал/моль при незначительном уменьшении W_2 и увеличению γ .

Полученные данные свидетельствуют о протекании двух различных процессов во время облучения — процесса спишки и одновременно процесса деструкции макромолекул полимера. Небольшая доза облучения способствует протеканию спишки, структурированию линейного полимера, понижению подвижности макромолекул и, благодаря этому, понижению подвижности носителей заряда ионного типа и понижению величины γ .

Дальнейший рост дозы облучения при экспозиции выше 30 мин. приводит к развитию процессов деструкции, увеличению концентрации ионных носителей зарядов за счет продуктов распада при окислении и деструкции. В результате наблюдается рост абсолютных величин электропроводности. Экспозиция образцов ПВЦГ выше 180 мин. привела к нарастанию хрупкости и разрушению пленок.

Следует отметить, что рост кристалличности изотактического ПВЦГ при отжиге образцов также вызывает понижение величин γ подобно эффекту, вызванному кратковременным облучением (кривая 5, рис. 4).

Выводы

1. Диэлектрическим методом исследованы релаксационные процессы, протекающие в изо- и атактических поливинилциклогексане (ПВЦГ) и полистироле (ПС), стироле, этил- и винилциклогексане. Исследованы температурные зависимости электропроводности ПВЦГ и ПС.

2. Показано, что в изотактическом ПВЦГ, как и в атактическом ПВЦГ и ПС, имеются два типа теплового молекулярного движения: дипольно-группового и дипольно-сегментального характера. Стереорегулярность построения макромолекул ПВЦГ приводит к понижению молекулярной подвижности, не вызывая вырождения дипольно-группового движения, как это имеет место в изотактическом ПС.

3. Релаксационный процесс дипольно-группового характера в атактическом ПВЦГ обусловлен движением $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ групп основной цепи (аномальное присоединение мономерных звеньев) или циклогексанового кольца, а в изотактическом ПВЦГ вызван изменением положения этих групп только в циклогексановых кольцах за счет вращательного, колебательного или конформационного движения последних.

4. Показано, что для изотактического ПВЦГ имеет место аномальное увеличение величины энергии активации процесса электро проводности в области температур T_2 , расположенных выше температуры стеклования T_c на 50–70°, и отклонение от линейной зависимости $W - \lg A$, характерной для остальных изученных полимеров. Высказано соображение, что аномальное поведение изотактического ПВЦГ вызвано наличием перехода типа «кристалл — кристалл».

Институт нефтехимического синтеза АН СССР
им. А. В. Топчиева
Всесоюзный электротехнический институт
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
16 VII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Клейнер, Б. А. Кренцель, Л. Л. Столская, Пласт. массы, 1967, № 4, 3.
2. В. И. Клейнер, С. Г. Барсамян, А. С. Апресян, Л. Л. Столская, Пласт. массы, 1968, № 3, 13.
3. Е. Ф. Зинин, М. С. Акутина и др., Пласт. массы, 1970, № 1, 32.
4. В. И. Клейнер, Диссертация, 1969.
5. В. А. Талыков, Диссертация, 1969.
6. В. А. Талыков, Г. Е. Голубков, А. И. Иконникова, А. П. Беляева, Высокомолек. соед., А11, 1303, 1969.
7. Г. Е. Голубков, Диссертация, 1959.
8. Г. П. Михайлов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 6, 404, 1961.
9. К. А. Wolf, Z. Elektrochem., 65, 604, 1961.
10. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, А. И. Китайгородский, Высокомолек. соед., А12, 494, 1970.
11. М. Vassagreda, E. Butta, V. Frosini, P. Magagnini, J. Polymer Sci., 4, A-2, 789, 1966.
12. Э. Илиел, Н. Аллинджер, С. Энжайл, Г. Моррисон, Конформационный анализ, изд-во «Мир», 1969.
13. В. М. Татевский, Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов, Гостоптехиздат, 1960.
14. Б. И. Сажин, Электропроводность полимеров, изд-во «Химия», 1965.
15. Переходы и релаксационные явления в полимерах, под ред. Р. Бойера, изд-во «Мир», 1968.
16. А. М. Лобанов, Г. П. Михайлов, В. А. Шевелев, Высокомолек. соед., 3, 794, 1961.
17. Кристаллические полиолефины, под ред. Р. А. Раффа, К. В. Дока, изд-во «Химия», т. 2, 1970, стр. 256.
18. О. А. Никитина, Диссертация, 1969.
19. N. D. Noether, J. Polymer Sci., C16, 725, 1967.

RELAXATION TRANSITIONS IN POLYVINYL CYCLOHEXANE

V. A. Talykov, V. I. Kleiner, L. L. Stotskaya

Summary

The relaxation processes in polyvinylcyclohexane (PVCH) have been studied by the dielectric method in wide temperature and frequency ranges. The nature of low- and high-temperature relaxations has been established. The relaxation characteristics of PVCH have been compared with those of polystyrene and low-molecular analogs. The investigation of the temperature dependence of electric conductivity of PVCH has revealed a transition above the glass transition temperature. Some considerations regarding the nature of this transition are given. The influence of radiation on the change of the dielectric properties of PVCH has been studied.