

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 6

1975

УДК 541.64:539.107

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ

*В. С. Домкин, Г. А. Кузнецов, Н. И. Никифоров,
Т. Е. Шишенкова, Л. Н. Фоменко*

Методами диэлектрических и механических потерь исследована молекулярная подвижность полиметафениленизофтalamida и его изомерных сополимеров. Для всех полимеров обнаружено существование двух релаксационных процессов. Высокотемпературный процесс связан с сегментальной подвижностью. Низкотемпературная релаксация обусловлена движением амидных групп, этот процесс определяет низкую температуру хрупкости полиметафениленизофтalamida.

Ароматические полиамиды ввиду их высокой термостойкости представляют большой интерес для различных отраслей промышленности. Однако вопросы о связи их свойств со строением, проблемы переработки и использования в значительной степени не решены, хотя немногочисленные работы, опубликованные к настоящему времени, показывают, что свойства этих полимеров во многом необычны. Так, один из немногих представителей термостойких жесткоцепных полимеров, из которых получают пластмассовые изделия, поли-*m*-фениленизофтalamид (ПФИФ), обладая высокой прочностью, в том числе и к ударным нагрузкам [1], сохраняет пластичность в широком диапазоне температур (разница между температурой хрупкости и температурой стеклования составляет 340°). Естественно, что такое сочетание свойств должно быть связано с особенностями молекулярного строения ароматических полиамидов. Данная работа посвящена изучению молекулярной подвижности ПФИФ и его изомерных сополимеров.

Объектами исследования служили ПФИФ, являющийся продуктом поликонденсации *m*-фенилендиамина (*m*-ФДА) и дихлорангидрида изофталевой кислоты (ХАИК), и сополимеры на его основе, в которых по сравнению с ПФИФ часть звеньев в *мета*-положении (5–80% от общего количества кислотных, либо амидных звеньев) заменена звеньями в *пара*-положении. Расположение мономерных звеньев в цепи статистическое.

Сополимеры получали аналогично ПФИФ методом низкотемпературной эмульсионной сополиконденсации [2]. Образцы для испытаний готовили прессованием под давлением 500 кГ/см² при 340–350°.

Молекулярную подвижность полимеров исследовали динамическим механическим методом и методом релаксации дипольной поляризации. Динамические механические испытания проводили на крутильном маятнике [3] по методу свободных затухающих колебаний при частоте 1 гц в интервале температур –190–+320°. Образцы имели вид прямоугольных полосок размером 1×4×50 мм. Для измерения диэлектрических характеристик в диапазоне частот $f=30\text{--}3\cdot10^6$ гц и при –60–+150° использовали широкополосный мост ТР-10С (Ando Electric Co., Japan). Образцы имели вид дисков диаметром 64 и толщиной 1 мм. Электроды на образцы наносили методом вакуумного термопрессования серебра. Кроме того, определяли поглощение ультразвука в ПФИФ в интервале температур 20–350° на частоте $2\cdot10^6$ гц по методике [4]. Температуры стеклования T_c определяли термомеханическим методом на приборе, описанном в работе [5].

Метод динамических механических потерь в исследованном диапазоне температур у ароматических сополимеров, так же как и у ПФИФ [3], обнаружено два релаксационных процесса (рис. 1). Высокотемпературный процесс наблюдается в области температур стеклования. Видно, что положение максимума механических потерь $\tan \delta$ на шкале температур различно для сополимеров, отличающихся строением мономерных звеньев, что коррелирует с изменением T_c при изменении состава сополиамидов (рис. 2, кривая 1). Как видно из рис. 2, увеличение количества *пара*-изомерных

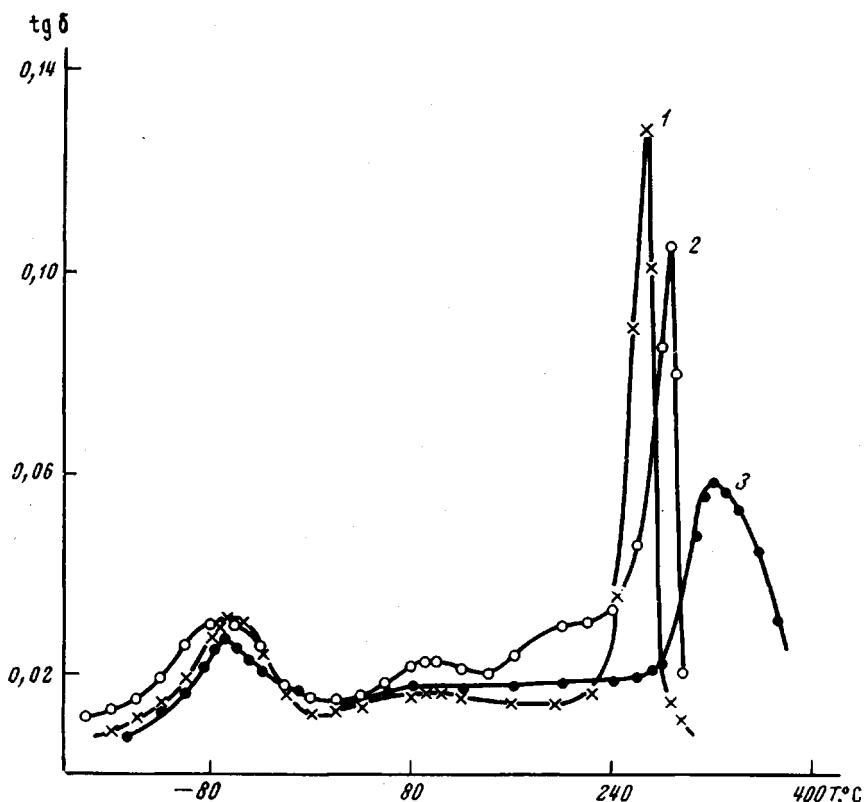


Рис. 1. Зависимость динамических механических потерь от температуры для сополимеров ПФИФ, содержащих 15 (1), 40 (2) и 80% звеньев *n*-ФДА (3), на частоте 0,7 гц

звеньев в сополиамидах приводит к повышению T_c от 270 до 310°, вероятно, за счет увеличения жесткости макромолекулы. Средняя энергия активации высокотемпературного процесса, определенная для ПФИФ по двум частотам (0,7 гц (динамический механический метод) и $2 \cdot 10^6$ гц (ультразвуковой метод)), оказалась равной 155 ккал/моль. Столь высокая энергия активации и расположение высокотемпературного максимума механических потерь в области стеклования позволяют связать высокотемпературный релаксационный процесс в ПФИФ и его сополимерах с кооперативной формой сегментального движения. Следует добавить, что размер сегмента в ПФИФ, полученный методом вязкостных измерений, не превышает 8–10 мономерных звеньев [6].

Второй релаксационный процесс наблюдается вблизи –70° (на частоте 0,7 гц). Положение максимума механических потерь на температурной шкале не зависит от состава сополимеров, на положение максимума слабо влияет и фазовое состояние сополимеров, что видно при сравнении кривых сополиамидов, содержащих 15% звеньев *n*-ФДА (аморфный полимер) и 80% звеньев *n*-ФДА (кристаллический полимер) (кривые 1, 3, рис. 1).

При исследовании релаксации дипольной поляризации в ПФИФ и сополимерах обнаружен только низкотемпературный процесс (рис. 3), поскольку при температурах выше 200° превалирующими являются потери, связанные с проводимостью. При этом оказалось, что в пределах разброса экспериментальных данных время релаксации τ практически не зависит от состава сополимера (рис. 2, кривая 2). Зависимость времени релаксации

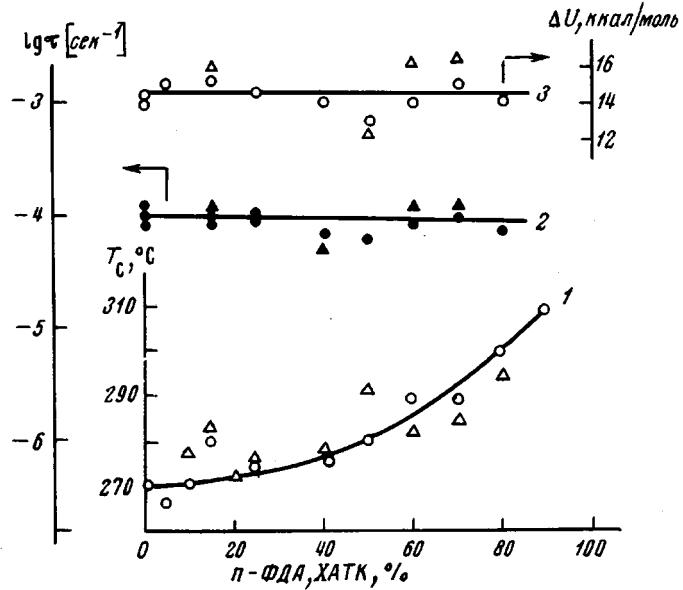


Рис. 2. Зависимость T_c (1), времени релаксации τ (2) и энергии активации ΔU (3) низкотемпературного процесса от содержания звеньев *n*-ПДА (точки) или ХАТК (треугольники)

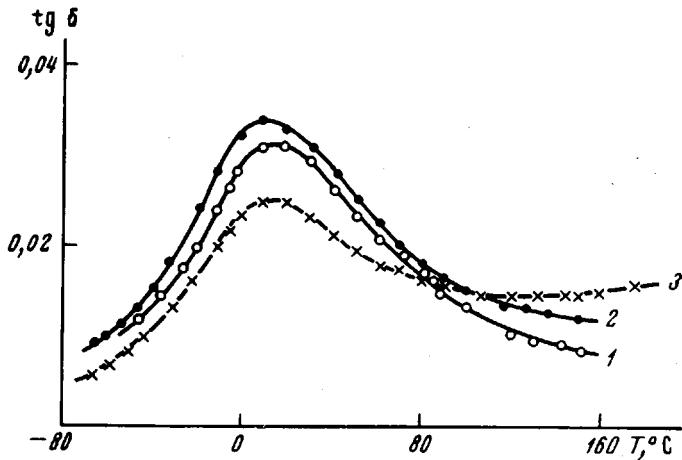


Рис. 3. Зависимость диэлектрических потерь от температуры для сополимеров ПФИФ, содержащих 15 (1), 50 (2) и 80% звеньев *n*-ПДА (3), на частоте 10³ Гц

от температуры для всех сополиамидов описывается уравнением Аррениуса: $\tau = \tau_0 \exp(\Delta U/kT)$. Энергия активации ΔU , определенная из линейной зависимости $\lg f$ от обратной температуры, также не зависит от состава сополимера и равна 14 ккал/моль (рис. 2, кривая 3). Из рис. 4 видно, что зависимость частоты максимума потерь f_{\max} от обратной температуры яв-

ляется общей при воздействии как электрическим, так и механическим полями. Это указывает на то, что и в том и в другом случае релаксационный процесс связан, вероятно, с одной и той же группой атомов.

Малая величина энергии активации и независимость от температуры для низкотемпературного релаксационного процесса свидетельствует о том, что в этом случае осуществляется локальное движение небольшой группы атомов.

Специфичность метода диэлектрической релаксации заключается в том, что для ее проявления необходимо, чтобы кинетическая единица имела группу атомов, обладающих постоянным дипольным моментом. В ПФИФ и его сополимерах такой полярной единицей является плоская амидная

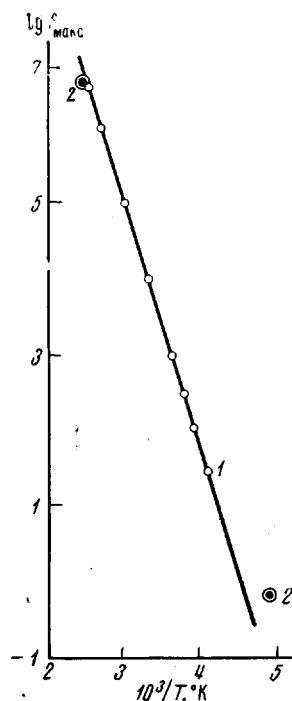
группа между двумя фенильными ядрами. Следовательно, кинетическая единица, ответственная за наблюдаемый низкотемпературный релаксационный процесс в данном классе полимеров, обязательно включает в себя амидную группировку. Для окончательного выяснения размера кинетической единицы необходимо было установить, включает ли она в себя фенильные ядра.

В исследованных образцах амидные группы присоединены к фенильным ядрам или в *мета*- или *пара*-положении, причем количество *мета*- и *пара*-замещенных фенильных ядер в различных сополимерах различно. В тех видах молекуллярного движения, где фенильные ядра, безусловно, принимают участие, параметры релаксации кинетической единицы зависят от состава сополимера (например, T_c или температура максимума $\text{tg } \delta$ высокотемпературного релаксационного процесса). Для низкотемпературного релаксационного процесса величины τ и ΔU , как было показано, не зависят от состава сополимера. По данным Фрозини [7], τ низкотемпературного процесса одинакова и для ПФИФ, у которого все фенильные ядра находятся в *мета*-положении, и для поли-*k*-фенилентерефталамида (ПФТА), у которого фенильные ядра находятся только в *пара*-положении, хотя T_c ПФИФ и ПФТА отличаются на 250° (270 и 520° соответственно [8]). При этом следует отметить, что наши результаты по ПФИФ согласуются с данными Фрозини. Кроме того, и наблюдаемый у

Рис. 4. Зависимость логарифма частоты максимума диэлектрических (1) и механических потерь ПФИФ (2) от обратной температуры

алифатических [9], и у частично ароматических [7] полiamидов низкотемпературный релаксационный процесс (по данным механических и диэлектрических исследований) связывают именно с движением амидных групп. Он имеет те же величины кинетических параметров (τ и ΔU), какие получены нами для низкотемпературного релаксационного процесса полностью ароматических полiamидов.

Таким образом, влияния фенильных ядер, их количества и расположения на кинетические параметры низкотемпературного перехода в полiamидах различного строения обнаружить не удалось. Можно считать, что низкотемпературный релаксационный процесс в ПФИФ и его изомерных сополимерах обусловлен крутильными колебаниями плоской амидной группы между фенильными ядрами, которые некопланарны ни друг другу, ни плоскости амидной группы [10, 11]. В исследованных полимерах амидная группа является частью основной цепи, поэтому и наблюдается хорошее соответствие между данными механических и диэлектрических измерений.



Считается [12], что наличие подвижности небольших атомных группировок, входящих в основную цепь макромолекулы, при температурах ниже T_c обеспечивает низкие температуры хрупкости полимеров и возможность быстрой релаксации механических напряжений в стеклообразном состоянии. Последнее обстоятельство определяет прочностные свойства и прежде всего высокую стойкость к ударным нагрузкам. Исходя из результатов данной работы, можно предполагать, что именно движением амидных групп у исследованных полиамидов при температурах выше -70° и объясняются их высокие прочностные характеристики (например, ударная вязкость у отдельных представителей этого класса полимеров достигает $200 \text{ кГсм}/\text{см}^2$).

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
25 III 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Б. Соколов, Г. А. Кузнецов, Л. Н. Фоменко, Справочник по пластическим массам, «Химия», т. 2, 1969, стр. 326.
2. Л. Б. Соколов, Т. В. Кудим, Докл. АН СССР, 154, 1139, 1964.
3. Г. А. Кузнецов, М. Е. Длинников, Н. И. Никуфоров, В. А. Васильев, Пласт. массы, 1970, № 5, 70.
4. Г. А. Кузнецов, В. Д. Герасимов, Л. Б. Соколов, Пласт. массы, 1972, № 4, 64.
5. В. Д. Герасимов, Г. А. Кузнецов, Л. Н. Фоменко, Заводск. лаб., 29, 996, 1963.
6. И. К. Некрасов, Высокомолек. соед., A13, 1707, 1971.
7. V. Frosini, E. Butta, J. Polymer Sci., B9, 253, 1971.
8. Г. А. Кузнецов, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, В. К. Беляков, А. И. Маклаков, Г. Г. Пименов, Высокомолек. соед., A11, 1491, 1969.
9. В. А. Бернштейн, Н. А. Калинина, В. А. Степанов, Механика полимеров, 1972, 919.
10. M. G. Northolt, J. J. van Aartsen, J. Polymer Sci., B11, 333, 1973.
11. H. Herlinger, H.-P. Hörrer, F. Druschke, H. Knöll, H. Friedemann, Angew. Makromolek. Chem., 29–30, 229, 1973.
12. R. F. Boyer, Polymer Engng Sci., 8, 161, 1968.