

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 2

1980

УДК 541.64:537.226

ВЛИЯНИЕ ГУСТОТЫ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ СЕТКИ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ РЕЛАКСАЦИЮ В ПОЛИЭФИРУТАНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРАХ

*Штейнберг В. Г., Ольхов Ю. А., Мелентьев А. Г.,
Батурина С. М.*

Изучено влияние густоты пространственной сетки на спектр термически стимулированной деполяризации и электропроводность полиэфируретановых эластомеров. Изменение параметров α -максимума связывается с изменением концентрации водородных связей. Появление высокотемпературного δ -максимума объясняется возникновением поляризации Максвелла – Вагнера на границах «микрофаз» с различной полярностью и электропроводностью.

Известно, что молекулярная подвижность, физико-химические и механические свойства сильно полярных трехмерных систем, к которым относятся полиэфируретановые эластомеры, определяются не только химическими, но и физическими связями. В то же время систематические исследования влияния плотности узлов (химических и физических), в частности, на релаксационные свойства указанных эластомеров практически отсутствуют. В данной работе исследованы процессы диэлектрической релаксации в полиэфируретановых эластомерах с различной степенью спшивания, но с приблизительно постоянной концентрацией уретановых групп (основных полярных групп в эластомере) в линейной цепи.

Полиуретановые эластомеры синтезировали на основе сополимера тетрагидрофурана и окси пропилена с содержанием последней 15 мол.%, триметилолпропиана (ТМП) в качестве разветвляющего и 2,4-толуилидендиизоцианата в качестве спивающего агента. Изменение степени спшивания достигалось изменением концентрации ТМП. Степень спшивания v_t , определенная методом Клаффа [1], полная концентрация уретановых групп Σ [УГ], концентрация уретановых групп в узлах $[УГ]_{\text{ТМП}}$ и в линейной цепи $\Delta \text{УГ}$ приведены в таблице.

Исследования релаксации в полиэфируретановых эластомерах проводили методом термически стимулированной деполяризации. Методика измерений описана ранее [2]. В работе [2] было показано, что в зависимости от температуры поляризации на термограммах тока термически стимулированной деполяризации наблюдается

Некоторые характеристики исследованных полиэфируретанов

[ТМП], вес. % к со- полимеру	$v_t \cdot 10^4$ моль/см ³	$\Sigma[\text{УГ}]$	$[\text{УГ}]_{\text{ТМП}}$	$\Delta \text{УГ}$
			моль/л	моль/л
1	0,38	1,274	0,204	1,07
2	0,78	1,442	0,397	1,05
3	1,36	1,551	0,584	0,97
5	2,42	1,942	0,954	0,99
7	3,67	2,170	1,315	0,86
10	4,18	2,519	1,659	0,86

один или несколько максимумов. Поэтому для получения полных термограмм тока в данной работе поляризацию образцов проводили в течение 20 мин. при $T_p=300^\circ\text{K}$ с последующим медленным охлаждением со скоростью 0,1 град/сек от 300 до 100° К. Такая методика позволяла исключить неконтролируемые изменения структуры образцов, которые возможны при резком охлаждении от $T_p > T_c$ до температуры жидкого азота. Полная поляризация образца при $T_p=300^\circ\text{K}$ происходила уже через 6–10 мин., так что дальнейшая выдержка под напряжением не изменяла ни положения, ни высоты максимумов тока. Разброс параметров термически стимулированной деполяризации, снятых при одинаковых и тех же условиях на разных образцах одного состава, не превышал $\pm 10\%$ (по величине тока).

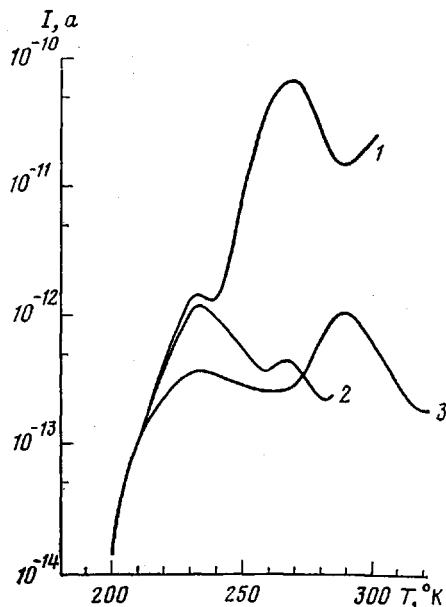


Рис. 1

На рис. 1 приведены термограммы тока термически стимулированной деполяризации образцов поли-

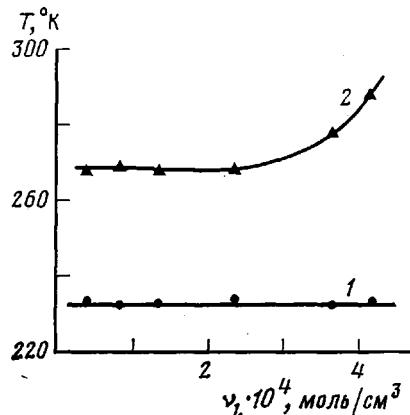


Рис. 2

Рис. 1. Термограмма тока термически стимулированной деполяризации для образцов полиэфируретановых эластомеров с различной степенью сшивания: $v_t \cdot 10^4, \text{ моль}/\text{см}^3$: 1 – 0,78; 2 – 1,36 и 3 – 4,18; $T_p=300^\circ\text{K}$, $E_n=2 \text{ кв}/\text{см}$

Рис. 2. Зависимость температуры α - (1) и δ -максимума (2) термически стимулированной деполяризации от плотности сшивания

эфиуретановых эластомеров с различной степенью сшивания. Как видно, в исследованном интервале температур для всех образцов наблюдаются два максимума. Изменение концентрации ТМП существенным образом влияет как на полную величину заряда (определенную площадью под кривыми), так и на соотношение интенсивностей низкотемпературного α - и высокотемпературного δ -максимума. Отметим, что, как и в ранее изученных полиэфируретановых эластомерах [2], в неполяризованных образцах максимумы тока термически стимулированной деполяризации отсутствуют, а наблюдается экспоненциальный рост термотока, причем температура, при которой он начинается, с увеличением плотности сшивки растет. Температура α -максимума T_α при увеличении v_t не меняется, а температура δ -пика T_δ увеличивается лишь начиная с $v_t=2,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль}/\text{см}^3$ (рис. 2). Факт независимости T_α от v_t для исследованных полиуретанов с постоянной концентрацией уретановых групп в линейной цепи $\Delta_{\text{уг}}$ согласуется с данными работы [3]. Как было показано в этой работе, температура стеклования, определенная методом ЯМР, при $\Delta_{\text{уг}}=\text{const}$ от степени сшивания практически не зависит. Это объясняется тем, что полярные группы оказывают более существенное влияние на сегментальную подвижность, чем увеличение плотности сшивания.

При всех плотностях сшивки высота α -максимума линейно зависит от напряженности поляризующего поля и, как видно из рис. 3, наклон зависи-

симостей $I_{\alpha}^{\max}(E_n)$ с ростом v_i уменьшается. Аналогично изменяется и полная величина заряда. Поскольку α -пик связан с переориентацией диполей, по наклону зависимости I_{α}^{\max} от E_n можно вычислить величину $N\mu^2$ [4], где N – число диполей в 1 см³, μ – эффективный дипольный момент. Зависимость $N\mu^2$ от плотности спшивки приведена на рис. 4. Уменьшение $N\mu^2$ с ростом v_i может быть связано с уменьшением либо концентрации диполей, либо их эффективного дипольного момента. Как видно из таблицы, полная концентрация полярных уретановых групп с ростом

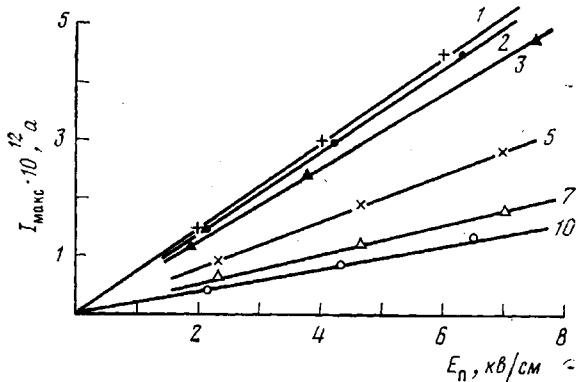


Рис. 3

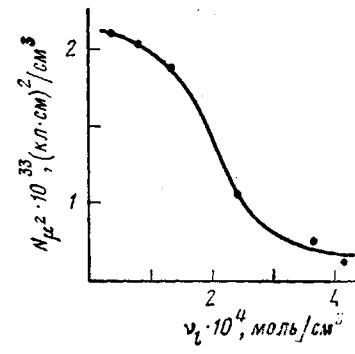


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость интенсивности α -максимума термически стимулированной деполяризации от напряженности электрического поля для образцов полиэфируретановых эластомеров. Цифры у прямых – концентрация ТМП в процентах

Рис. 4. Зависимость величины $N\mu^2$ от плотности спшивания

v_i увеличивается. Можно предположить, что основной вклад в α -пик термически стимулированной деполяризации вносят уретановые группы линейной цепи, поскольку подвижность этих групп, расположенных в химических узлах, сильно ограничена. Но величина $\Delta_{\text{уг}}$ с ростом v_i практически не меняется (таблица). Если же учесть возможность образования прочных водородных связей между уретановыми группами в полиэфируретановом эластомере, величину $N\mu^2$ можно связать с концентрацией таких ассоциатов и их дипольным моментом. Тогда уменьшение $N\mu^2$ с ростом v_i , несмотря на увеличение общей концентрации уретановых групп (рис. 4), отражает уменьшение концентрации водородных связей в полиуретане. Это происходит потому, что с ростом v_i затрудняется наиболее выгодное для реализации межмолекулярного взаимодействия расположение цепей. Кроме того, увеличивается доля уретановых групп в узлах химической спшивки. Эти группы в силу чисто стерических факторов имеют меньшую возможность для образования водородных связей.

Уменьшение концентрации водородных связей и увеличение плотности химических узлов оказывают противоположное влияние на сегментальную подвижность и, по-видимому, компенсируют друг друга, что и проявляется в независимости T_{α} , а также энергии активации α -пика от v_i .

Появление δ -максимума термически стимулированной деполяризации можно было бы связать с переориентацией сильно заторможенных диполей, например уретановых групп в узлах сетки. Однако доля таких диполей при малых v_i мала, что не согласуется с наблюдаемым соотношением интенсивностей α - и δ -пиков деполяризации при $v_i \leq 0,8 \cdot 10^{-4}$ моль/см³ (рис. 1, кривая 1). Кроме того, оценки энергии активации при T_{\max} (по методу частичных разрядов [5]) дают величины $\sim 1,6$ и $1,0$ эв для α - и δ -пика соответственно, что противоречит предположению о более сильной

заторможенности диполей в случае δ -максимума термически стимулированной деполяризации.

Полиэфиуретановые эластомеры на основе простых олигоэфиров представляют собой микрогетерогенную систему. Во-первых, их можно рассматривать как блок-сополимеры [6], содержащие два типа участков: гибкие (эфирные) и жесткие (уретановые). Полярность этих фрагментов, особенно если учесть склонность уретановых групп к ассоциации, различна, так что полиэфиуретановые эластомеры фактически являются двух-

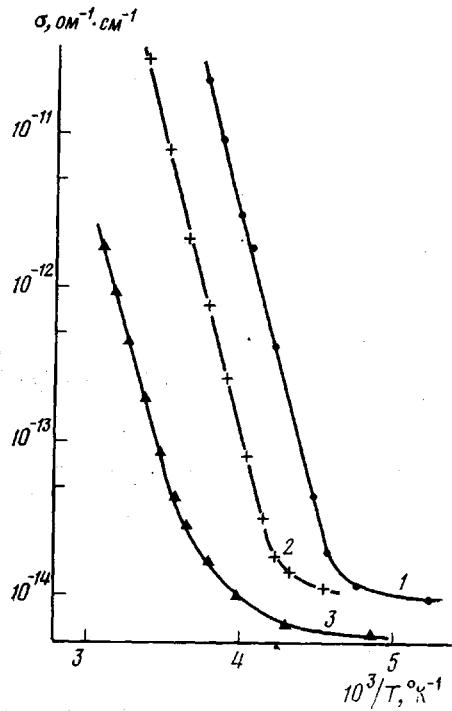


Рис. 5. Температурная зависимость электропроводности полиэфиуретановых эластомеров: $v_t \cdot 10^4, \text{ моль}/\text{см}^3$: 1 – 0,78; 2 – 1,36; 3 – 4,18

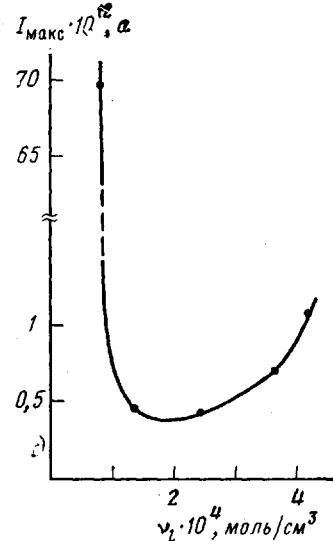


Рис. 6. Зависимость интенсивности δ -максимума термически стимулированной деполяризации от v_t ($E_n = 2 \text{ кв/см}$)

фазной системой с сильно различающимися значениями диэлектрической проницаемости «микрофаз». Кроме того, за счет образования последовательностей триол – уретан – триол и т. д. в сплошном эластомере возникают области со значительно большей, чем в среднем по объему, степенью сшивания [7]. А так как проводимость трехмерных полимеров сильно зависит от плотности сшивания, резко падая с увеличением последней [8], указанные выше области с $v_t \gg v_t^{cr}$ можно рассматривать как включения, проводимость которых значительно ниже, чем проводимость матрицы.

Как известно [9, 10], в гетерогенных системах возникает межфазная поляризация Максвелла – Вагнера, релаксация которой дает пик термически стимулированной деполяризации, аналогичный дипольному [4, 11]. Параметры этого пика определяются следующими факторами. Интенсивность пропорциональна электропроводности σ при температуре поляризации, а также зависит от формы, объемной доли и размера частиц второй фазы. Время релаксации обратно пропорционально проводимости. Учитывая сказанное выше, можно предположить, что наблюдаемый δ -максимум термически стимулированной деполяризации связан с поляризацией Максвелла – Вагнера. Поскольку с ростом v_t как проводимость (рис. 5), так и вероятность образования ассоциатов уретановых групп

резко уменьшаются, интенсивность δ -пика при этом также должна сильно падать. Однако начиная с $3-5\%$ ТМП ($v_i \geq 2 \cdot 10^{-4}$ моль/см³), растет концентрация густосшитых областей, т. е. доля «фазы» с сильно пониженной электропроводностью, что приводит к увеличению высоты δ -пика (рис. 6). С уменьшением v_i связан и сдвиг δ -максимума термически стимулированной деполяризации в сторону высоких температур при увеличении v_i . Действительно, согласно работе [11], температура максимума T_{\max} для поляризации Максвелла — Вагнера определяется следующим условием:

$$\frac{kC_{\sigma_{\max}} T_{\max}^2}{\beta E_\sigma} = 1,$$

где k — постоянная Больцмана, σ_{\max} — значение электропроводности при T_{\max} , E_σ — энергия активации электропроводности, β — скорость нагревания, C — постоянная. Поскольку E_σ от v_i не зависит (прямые на рис. 5 имеют одинаковый наклон), то T_{\max} должна возрастать с увеличением v_i . Если учесть сильную зависимость σ от T ($E_\sigma \approx 0,8$ эв), становится понятным, почему δ -пик не наблюдается после поляризации при низких температурах ($T_p < T_\alpha$). Интересно отметить, что оценки энергии активации δ -пика термически стимулированной деполяризации дают значение $E_\sigma = -1,0 \pm 0,2$ эв, также не зависящее от v_i . Согласно работе [8], энергия активации электропроводности спирального полиуретана равна 27 ккал/моль ($\sim 1,2$ эв).

Хотя предложенный механизм и позволяет достаточно хорошо объяснить поведение δ -пика термически стимулированной деполяризации, вполне возможно, что некоторая часть гетерозаряда, релаксирующего в области δ -максимума, обусловлена микросмещением ионов [4]. Вклад этого процесса должен быть особенно велик при больших σ , т. е. при малых v_i .

Отделение Института
химической физики АН СССР
Институт физики
твердого тела АН СССР

Поступила в редакцию
22 VI 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. E. F. Gluff, E. K. Gladding, R. Q. Pariser, J. Polymer Sci., 45, 341, 1960.
2. С. М. Батурина, Г. Б. Манелис, А. Г. Мелентьев, Э. М. Надгорный, Ю. А. Ольхов, В. Г. Штейнберг, Высокомолек. соед., A18, 2461, 1976.
3. И. И. Назарова, В. Б. Назаров, Ю. А. Ольхов, С. М. Батурина, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед. A17, 18, 1975.
4. Г. А. Лущекин, Полимерные электреты, «Химия», 1976.
5. C. Bucci, R. Fleschi, G. Guidi, Phys. Rev., 148, 816, 1966.
6. Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, Л. М. Сергеева, Структура и свойства полиуретанов, «Наукова думка», 1970.
7. Ю. А. Ольхов, С. М. Батурина, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед., A18, 150, 1976.
8. R. W. Warfield, M. C. Petree, Makromolek. Chem., 58, 139, 1962.
9. L. K. H. van Beek, Progress Dielectr., 7, 69, 1967.
10. N. E. Hill, Dielectric Properties and Molecular Behaviour, N. Y., 1969.
11. J. van Turnhout, Polymer J., 2, 173, 1971.

THE EFFECT OF SPATIAL NETWORK DENSITY ON DIELECTRIC RELAXATION IN URETHANIC POLYESTER ELASTOMERS

Shteynberg V. G., Ol'khov Yu. A., Melent'yev A. G., Baturin S. M.

Summary

The effect of spatial network density on the spectrum of thermally stimulated depolarization of urethanic polyester elastomers as well as on their electroconductivity has been studied. The variations of α -maximum parameters are connected with variations of hydrogenic bonds concentration. The appearance of high temperature δ -maximum is explained by the rise of Maxwell — Vagner polarization at «microphases» boundaries possessing a different polarity and electroconductivity.