

ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ ГРАФИТОНАПОЛНЕННОГО ПОЛИКАПРОАМИДА МЕТОДОМ СПИНОВОГО ЗОНДА

Абдуразаков М., Салахутдинов Б. А., Хайруллин И. И.,
Кокорин А. И., Ашурев Н. Р.

Регистрация молекулярных движений с временами корреляции $10^{-11} \leq \tau \leq 10^{-7}$ с позволяет выявить взаимосвязь между релаксационными характеристиками полимера и параметрами вращательной диффузии стабильных нитроксильных радикалов [1—4]. Наблюдаемое соответствие времен корреляции вращения радикалов с частотами релаксационных процессов в полимерах может быть успешно использовано при изучении структуры многокомпонентных полимерных систем.

В настоящей работе исследована вращательная диффузия радикала 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила в графитонаполненном поликаапропамиде (ПКА) в широком диапазоне температур с целью выявления структурных изменений полимерной матрицы при введении частиц графита в процессе полимеризации капролактама (ГОСТ 7850-74).

Образцы графитонаполненного ПКА (до 5 вес.%) были получены в виде блоков методом анионной активированной полимеризации капролактама. Наполнителем служил коллоидный графит марки С-1, отвечающий требованиям ОСТ 6-08-431-75. Средний размер частиц графита 10–20 мкм. Равномерное распределение наполнителя в полимерной композиции обеспечивалось перемешиванием полимеризующейся смеси якорной мешалкой. Путем механической обработки из блоков вырезали

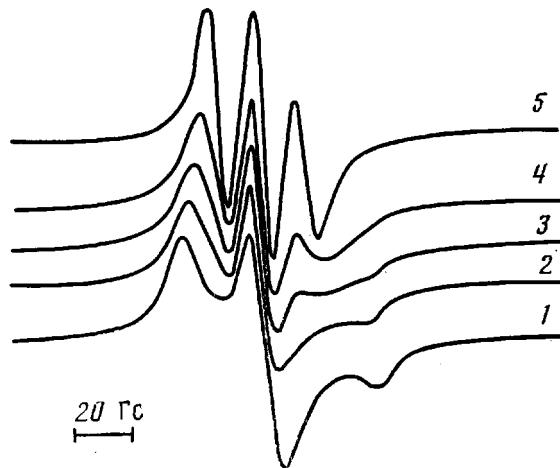


Рис. 1. Спектры ЭПР радикала 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила в системе ПКА+2,5% графита при 200 (1), 280 (2), 300 (3), 320 (4) и 400 К (5)

пластины небольшой толщины (~2 мм), которые затем использовали для получения срезов на микротоме. Толщина срезов 30 мкм. Микросрезы образцов с навесками спиновых зондов помещали в ампулы и запаивали. Продолжительное прогревание (при 330 К) запаянных ампул с образцами композиций обеспечивает равномерное распределение радикалов в микросрезах. Время диффундирования молекул зонда в образцы составляло 50 ч. Температурные измерения проводили в диапазоне 200–400 К с шагом 10°. Точность терmostатирования составляла $\pm 1^\circ$.

Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре ER 200-SRC «Брукер» (ФРГ), оснащенном ЭВМ «Aspekt-2000». Модуляция не превышала 1 Гс, мощность СВЧ излучения 20 мВт. Концентрация радикала в образцах 10^{17} спин/см³.

На рис. 1 приведены типичные спектры ЭПР радикала-зонда в одном из образцов при различных температурах. При низких температурах на-

блюдается спектр (рис. 1), характерный для сильно заторможенного вращения радикала ($\tau \leq 10^{-7}$ с). С ростом температуры появляются компоненты спектра, типичные для быстрого вращения радикала ($\tau \leq 10^{-9}$ с). Особенно сильные изменения заметны в области 300–320 К. Эта область соответствует переходу из стеклообразного в высокоэластическое состояние аморфной фазы ПКА, которая, по данным работы [5], составляет 323 К при частоте 110 Гц.

На рис. 2 представлены в координатах Аррениуса температурные зависимости времени корреляции вращательной диффузии зондов для трех

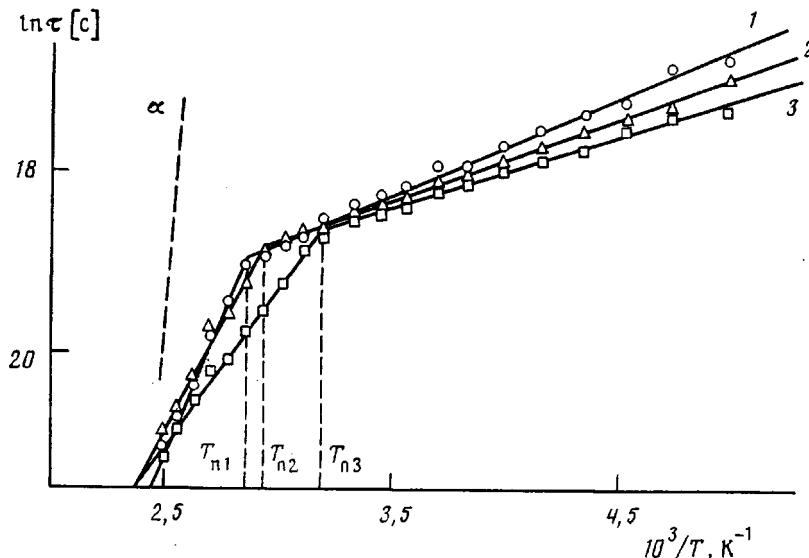


Рис. 2. Зависимость $\ln \tau$ от обратной температуры для радикала в образцах ПКА (1), ПКА с 2 (2) и 5% графита (3)

образцов с различным содержанием графита в композите. Здесь же приведены характеристические времена α -релаксационного процесса в ПКА, полученные нами в эксперименте по изучению динамических механических свойств в ПКА в широком интервале температур (200–400 К) и диапазоне частот 7,8–1000 Гц и экстраполированные на высокие частоты методом температурно-временной суперпозиции. Из рис. 2 видно, что при высоких температурах вращательная подвижность зонда становится близкой к частотам сегментальной подвижности ПКА в области α -перехода, в то время как ниже температуры перехода T_α они различаются на четыре–пять порядков.

Для всех исследованных систем зависимость $\ln \tau$ от $1/T$ имеет точку излома при T_α , величина которой зависит от содержания графита в полимере (рис. 2). Выше и ниже T_α выполняется зависимость $\tau = \tau_0 \exp(E/RT)$. Наличие точки излома указывает на то, что в системе при изменении температуры происходит фазовый переход, сказывающийся на подвижности спинового зонда [1]. Значение T_α для исходного ПКА близко к температуре стеклования аморфной фазы ПКА.

В таблице представлены рассчитанные из экспериментальных данных величины T_α , эффективные энергии активации E_b и E_a и предэкспоненциальные множители τ_b и τ_a для температур выше и ниже T_α соответственно. Значения E_b составляют 27–49 кДж/моль и значительно превышают $E_a \approx 5,7\text{--}9,4$ кДж/моль. Предэкспоненциальные множители при $T > T_\alpha$ составляют $10^{-13}\text{--}10^{-16}$ с и резко отличаются от значений $10^{-10}\text{--}10^{-11}$ с при $T < T_\alpha$, близких к частотам ориентационных колебаний

частиц в конденсированной фазе. Измеренные значения типичны для параметров вращательной диффузии зондов в твердых полимерах [1].

С увеличением содержания графита в образце T_g смещается в сторону низких температур (таблица). Кроме того, наблюдается выраженная тенденция к снижению величин E_h (на ~20 кДж/моль) и E_b (на 4 кДж/моль). Такое поведение, по-видимому, обусловлено увеличением неоднородности структуры полимерной матрицы ПКА при введении в нее

Релаксационные характеристики композиций ПКА с различным содержанием ф графита

$\Phi, \%$	$T_g, К$	$\tau_h \cdot 10^{10}, с$	$E_h, кДж/моль$	$\tau_b \cdot 10^{14}, с$	$E_b, кДж/моль$
0	351	2,1	9,4	0,03	49
1,0	348	3,3	8,7	0,22	43
2,0	341	4,1	7,7	1,10	37
2,5	329	4,9	8,5	12,00	28
3,0	335	6,7	6,6	51,00	27
3,5	315	5,2	6,9	15,00	28
5,0	297	5,7	5,7	2,70	30

наполнителя. Действительно, значительная разность частот вращения зонда и движения сегментов макромолекул ПКА при $T \leq T_g$ и в то же время соответствие T_g области стеклования в исходном ПКА свидетельствует о том, что широкое распределение по временам корреляции зонда определяется не сегментальной подвижностью полимера, а структурной неоднородностью ПКА и распределением по объему микрополостей и дефектов структуры, в которых локализован радикал. Структурная неоднородность аморфной фазы наполненного ПКА обусловлена различной упаковкой макромолекулярных цепей вблизи и в свободном от частиц графита объеме. С увеличением содержания графита в системе эта неоднородность, вероятно, связанная с агломерацией частиц наполнителя, проявляется все больше.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вассерман А. М., Коварский А. Л. Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров. М. 1986. 246 с.
2. Вассерман А. М., Барашкова И. И., Ясина Л. Л., Пудов В. С. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 9. С. 2083.
3. Вассерман А. М., Барашкова И. И. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 11. С. 820.
4. Лившиц В. А., Кузнецов В. А., Барашкова И. И. Вассерман А. М. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 5. С. 1085.
5. Эндрюс Р. Д. // Переходы и релаксационные явления в полимерах. /Составитель Бойер Р. М. 1968. С. 303.

Институт химии и физики полимеров
АН УзССР
Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
6.III.1987