

УДК 541.64 : 539.199

© 1991 г. Г. А. Лущейкин, Е. Г. Раевская, М. К. Полевая,
Е. С. Арцис

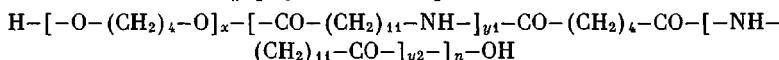
**РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ПОЛИАМИДОЭФИРАХ:
БЛОК-СОПОЛИМЕРАХ ДОДЕКАЛАКТАМА
С ОЛИГОТЕТРАМЕТИЛЕНГЛИКОЛОМ**

Релаксационные явления в сополимерах додекалактама с олиготетраметиленгликолем исследовали диэлектрическим методом: определяли диэлектрическую проницаемость и диэлектрические потери в диапазоне частот 10 Гц – 1 МГц и температур от –120 до +300°. Содержание додекалактама в сополимерах изменялось от 100 до 19 мол. %. Найдены две области релаксации – высокотемпературная α и низкотемпературная β , из них первая связана с сегментальной подвижностью (стеклованием), а вторая – с локальной подвижностью в сополимерах. Определены температуры стеклования, энергия активации, параметры распределения времен релаксации, рассчитан дипольный момент мономерного звена полидодекалактама. Температура стеклования, интенсивность диэлектрической релаксации (инкремент диэлектрической проницаемости) снижаются линейно с ростом содержания полиэфирных фрагментов.

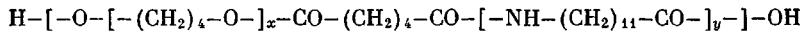
Полиамиды являются ценными конструкционными материалами, но обладают невысокой эластичностью, в частности невысокой ударной вязкостью при низких температурах. С целью расширения областей использования ПА их модифицируют, изготавливая блок-сополимеры ПА-олигомеров с блоками полимеров, обладающих большей эластичностью, например с блоками полиэфиров [1].

Эластичность определяется параметрами релаксационных процессов в сополимерах. Последние изучают различными способами, например с помощью динамических механических или акустических методов. Температуру стеклования определяют дилатометрией, ДСК. При исследовании полярных полимеров целесообразно для изучения релаксационных явлений использовать диэлектрические методы, которые позволяют при наличии в полимере полярных групп с высокой точностью найти температуры релаксационных переходов, энергии активации релаксационных процессов и времена релаксации.

В настоящей работе исследовали релаксационные явления в блок-сополимерах додекалактама и олиготетраметиленгликоля, которые получали поликонденсацией предварительно полученных олигомеров [2, 3]. Химический состав сополимеров приведен в табл. 1. Химическая формула сополимеров



или



Исследования диэлектрической релаксации проводили, используя аппаратуру, предназначенную для определения емкости и диэлектрических потерь образцов полимеров в диапазоне температур от –120 до +300°: цифрового моста переменного тока Р-5079 с измерительной микрометрической ячейкой ЯД-4, термокриокамерой ВТК-400 [4]. Температуру в термокриокамере регулировали с помощью блока терморегулятора программируемого БТП-78. Транскриптор и цифropечатающее устройство обеспечивали цифropечать с выхода моста переменного тока и милливольтметра, соединенного с термопарой хромель-алюмель: определяли емкость, тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ и ЭДС термопары. Диэлектрические измерения проводили на частоте 1 кГц на образцах в виде дисков диаметром 50 и толщиной ~2 мм. Электроды из алюминиевой фольги притирали к поверхности с помощью тонкого слоя вазелинового масла. Диаметр электродов равнялся диаметру образцов.

Таблица 1

Химический состав исследованных сополимеров

Сополимер	ПА/ОТМГ *, мас. %	ПА		Дикарбоно- вая кислота, мол. %	$M \cdot 10^{-3}$ блоков ПА/ОТМГ	$M \cdot 10^{-3}$ блок-сополи- мера
		мол. %				
ПА-12	100/0	100	—	—	—	16,9
142 Р	86/14	68	30	2	6/1	19,85
155 Р	80/20	57	40	3	4/1	13,55
144 Р	60/40	34	62	4	1,5/1	13,5
160 Р	40/60	19	77	4	0,665/1	17,2

* Олиготетраметиленгликоль.

Частичные измерения диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь проводили с помощью анализатора частотного отклика 1255 фирмы «Солярtron» (Англия) с приставкой, обеспечивающей измерения емкости C' и значения $C'' = C' \operatorname{tg} \delta$ в диапазоне частот от 10 Гц до 1 МГц. Частотные зависимости C' и C'' определяли при температурах, при которых наблюдали максимум диэлектрических потерь при 1 кГц на температурной зависимости C'' . После расчета ϵ' и ϵ'' по известным формулам

$$\epsilon' = C'L/\epsilon_0 S \quad (1)$$

$$\epsilon'' = C''L/\epsilon_0 S \quad (2)$$

($\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ Фар/м; L – толщина образца, S – площадь электродов) строили круговые диаграммы Коула – Коула $\epsilon''(\epsilon')$, которые аппроксимировали окружностями. По пересечению окружностей с осью абсцисс определяли статическую диэлектрическую проницаемость ϵ_s и диэлектрическую проницаемость при бесконечно большой частоте ϵ_∞ . Инкремент диэлектрической проницаемости $\Delta\epsilon$ рассчитывали по формуле

$$\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty \quad (3)$$

Состав сополимеров приведен в табл. 1.

Температурные зависимости диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости приведены на рис. 1 и 2. В области высоких температур диэлектрические потери определяются не только дипольной релаксацией, но и ионной проводимостью. Для обработки результатов измерений целесообразно разделить релаксационные потери ϵ_p'' и потери проводимости. Так как температурные зависимости электро проводности γ описываются экспоненциальной формулой

$$\gamma = \gamma_0 \exp(W/RT) \quad (4)$$

(W – энергия активации электропроводности), а суммарные наблюдаемые потери формулой

$$\epsilon'' = \epsilon_p'' + \gamma/2\pi\epsilon_0 f \quad (5)$$

(f – частота измерений), по зависимости $\epsilon''(T)$ в области значительно выше релаксационного максимума (где доля релаксационных потерь в экспериментальном значении потерь относительно мала) определяли энергию активации электропроводности W и проводимость при $T \rightarrow \infty$. Затем вычищали потери проводимости из суммарных экспериментальных значений ϵ'' . В результате получали температурные зависимости $\epsilon''(T)$, связанные только с дипольной релаксацией, которые показаны на рис. 2.

Круговые диаграммы Коула – Коула приведены на рис. 3.

Видно, что для каждого образца сополимера наблюдается две области релаксации – два максимума диэлектрических потерь: высокотемпературный максимум в области от -20 до $+70^\circ$ и низкотемпературный вблизи -100° . Температура высокотемпературного максимума снижается с повышением содержания полиэфирного блока, одновременно снижается величина максимума. Температура низкотемпературного максимума почти не

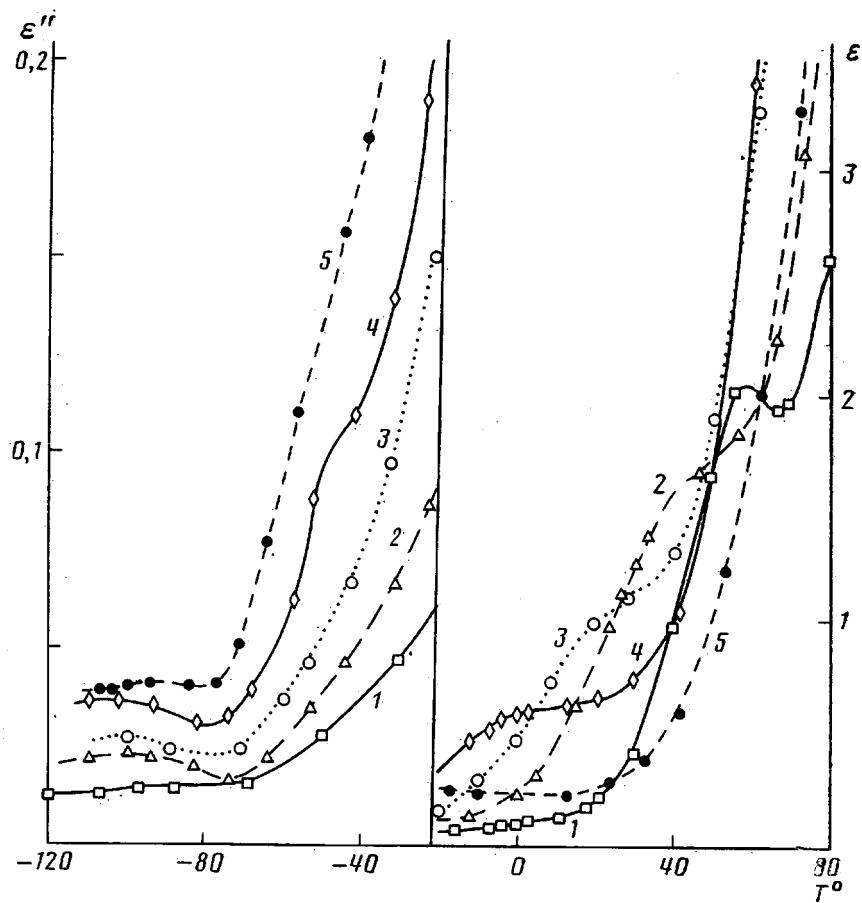


Рис. 1. Экспериментальные температурные зависимости диэлектрических потерь ϵ'' сополимеров при частоте 1 кГц. Здесь и на рис. 2 и 3: 1 – ПА-12, 2 – 142 Р, 3 – 144 Р; 4 – 155 Р; 5 – 160 Р

зависит от химического состава, а величина максимума снижается с ростом ПА-фрагмента.

Ранее [5, 6] было установлено, что высокотемпературный максимум в ПА-12 связан с размораживанием сегментальной подвижности со стеклованием. Таким образом, введение полиэфирного фрагмента действует на ПА пластифицирующим образом и снижает температуру стеклования.

Величина максимума диэлектрических потерь ϵ_{\max} зависит от инкремента диэлектрической проницаемости $\Delta\epsilon$

$$\epsilon''_{\max} = \lambda \Delta\epsilon / 2, \quad (6)$$

где λ – параметр распределения времен релаксации по Фуоссу – Кирквуду. Инкремент $\Delta\epsilon$ в свою очередь зависит от концентрации диполей (полярных групп) в единице объема N и величины дипольного момента

$$\Delta\epsilon = \text{const } N \mu^2 / T \quad (7)$$

Наиболее полярными в изученных сополимерах являются группы NHCO .

Величина максимума диэлектрических потерь снижается, очевидно, из-за уменьшения содержания амидных групп в объеме при увеличении размеров сравнительно малополярных полиэфирных блоков.

С целью определения энергии активации E и параметра распределения времен релаксации λ предположили, что температурные зависимости подчиняются уравнению Фуосса – Кирквуда [7, 8]

$$\epsilon'' = \epsilon''_{\max} \operatorname{sch} \left[\frac{E\lambda}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\max}} \right) \right], \quad (8)$$

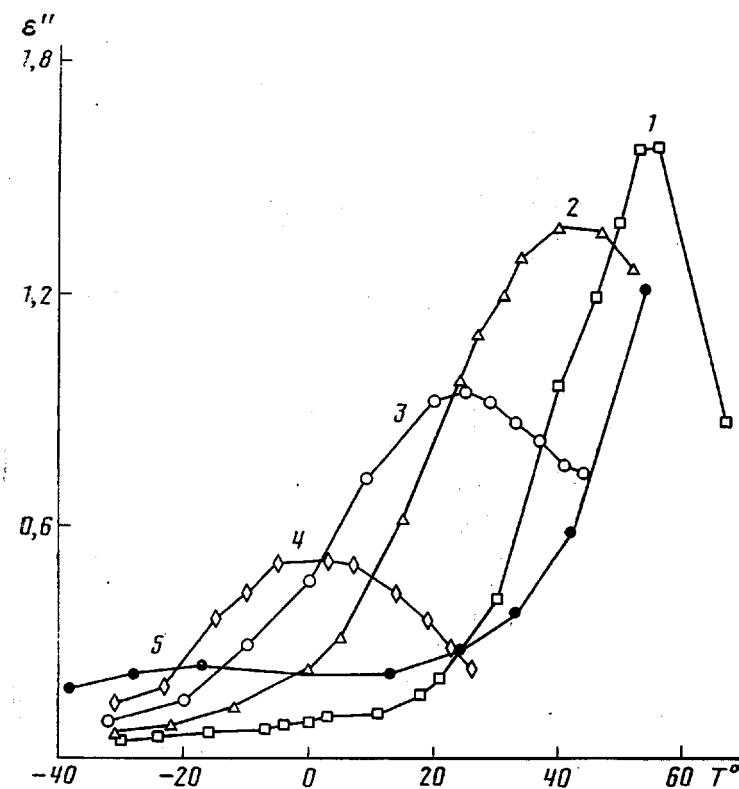


Рис. 2. Температурные зависимости релаксационных диэлектрических потерь ε'' сополимеров при частоте 1 кГц

где T_{\max} — температура максимума. Таким образом, зная ε_{\max} и $\Delta\varepsilon$, можно определить λ , а по полуширине зависимости $\varepsilon''(1/T)$ можно рассчитать энергию активации E по формуле

$$E = 1,32R/\lambda \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\max}} \right) \quad (9)$$

Температуру стеклования T_c можно определить диэлектрическим методом [9], экстраполируя зависимость частоты f_{\max} максимума ε'' от $1/T$ к частоте 1 Гц, полагая, что f_{\max} зависит от T экспоненциально

$$f_{\max} = f_0 \exp(E/RT), \quad (10)$$

где f_0 — частота максимума ε'' при T , стремящейся к бесконечности. Используя формулу (9), получаем расчетную формулу

$$T_c = [(\ln f_{\max} - \ln 1)R/E + (1/T_{\max})]^{-1} \quad (11)$$

Результаты расчетов температуры стеклования, энергии активации, параметра распределения времен релаксации и некоторых других параметров приведены в табл. 2.

На рис. 4 представлена зависимость величины инкремента диэлектрической проницаемости в области высокотемпературной α -релаксации и температуры стеклования сополимеров T_c от мольного содержания ПА-блоков M : видно, что $\Delta\varepsilon$ практически линейно растет с увеличением M , что можно объяснить высокой полярностью ПА-фрагментов, гораздо более высокой, чем полярность полизэфирных фрагментов. Зависимость $\Delta\varepsilon$ от M описывается формулой

$$\Delta\varepsilon = 0,13M \quad (12)$$

Зависимость температуры стеклования от химического состава сополимеров показана на рис. 4. Видно, что T_c фактически линейно растет с по-

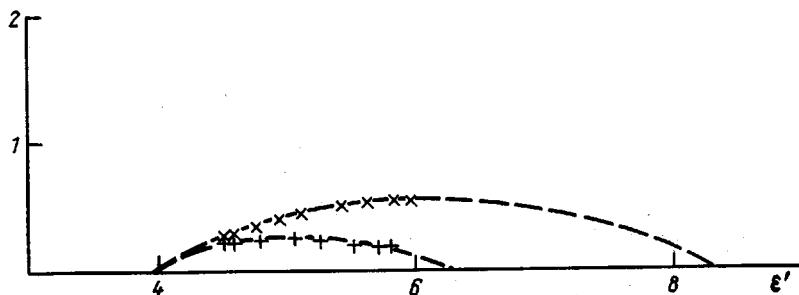
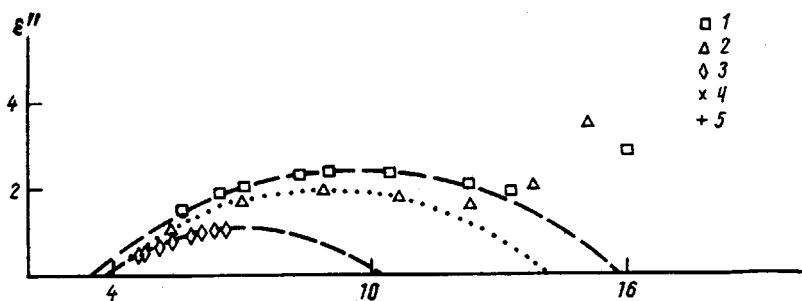


Рис. 3. Круговые диаграммы $\epsilon''(\epsilon')$ Коула – Коула в области высокотемпературной α -релаксации для различных сополимеров

вышением содержания ПА-фрагментов и описывается формулой

$$T_c = 195H + 304M, \quad (13)$$

где H – мольное содержание полиэфирных фрагментов, 195 и 304 – температуры стеклования полиэфира и ПА соответственно, в К.

Рассмотрим теперь результаты измерений в области низкотемпературных потерь. Величина максимума диэлектрических потерь снижается с увеличением содержания ПА-фрагментов, т. е. величина максимума растет с повышением содержания полиэфирного фрагмента.

Зависимость ϵ_{\max} от M описывается линейным соотношением

$$\epsilon_{\max}'' = 0,047M + 0,013H \quad (14)$$

Здесь H – мольное содержание полиэфирных фрагментов, а 0,047 и 0,013 – значения ϵ_{\max} ПА-12 и политетрафенилена соответственно.

Низкотемпературный максимум ϵ'' , по-видимому, складывается из двух составляющих: максимумов дипольно-групповых потерь ПА и полиэфира. В работе [10] указывают на наличие групповых механических по-

Таблица 2

Зависимость параметров дипольно-сегментальной релаксации от химического состава сополимеров

Сополимер	[ПА], мол. %	T_c°	$\Delta\epsilon$	E , кДж/моль	λ
ПА-12	100	31	12,5	256	0,26
142 Р	68	-4	13,4	108	0,38
155 Р	57	-11	6,25	123	0,30
144 Р	34	-43	4,55	144	0,24
160 Р	19	-57	2,40	79	0,21

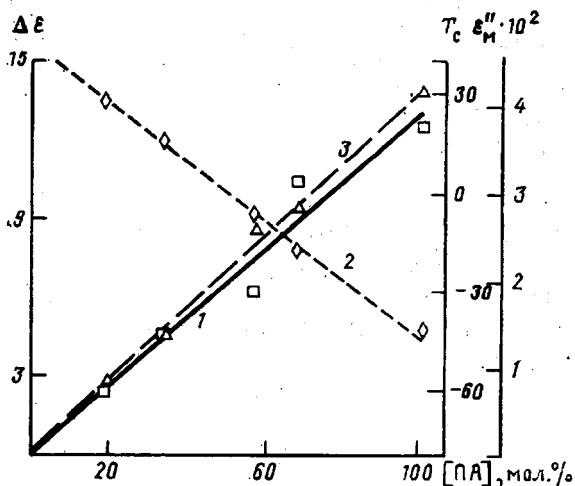


Рис. 4. Зависимости релаксационных параметров $\Delta\epsilon(\alpha)$ (1), $\epsilon''(\beta)$ (2), T_c (3) сополимеров от мольного (%) содержания додекалактама

перь в полиэфире и его сополимерах с ПА вблизи -160° (при частоте ~ 1 Гц), так что в области -100° должны наблюдаться дипольно-групповые потери (при частоте 1 кГц). В этой же работе отмечают при динамических механических измерениях наличие максимума, связанного сsegmentальной подвижностью полиэфирных фрагментов вблизи -70° , который в настоящей работе не наблюдается.

Полученные результаты позволяют рассчитать эффективный дипольный момент мономерного звена $\mu_{\text{эфф}}$. Для расчета величины $\mu_{\text{эфф}}$ использовали формулу Онзагера [8]:

$$\mu_{\text{эфф}} = 1,35 \cdot 10^{-30} \sqrt{\frac{TM_m(\epsilon_s - \epsilon_\infty)(2\epsilon_s + \epsilon_\infty)}{d\epsilon_s(\epsilon_\infty + 2)^2}}, \quad (15)$$

где d — плотность, а M_m — ММ мономерного звена.

Поскольку наблюдается линейная зависимость между содержанием ПА-фрагментов и $\Delta\epsilon$, достаточно выполнить расчет только для одного состава, например для гомополимера ПА-12. Для него имеем $\epsilon_\infty = 3,3$, $\epsilon_s = 15,8$, $M_m = 197$, $d = 990$ кГ/м³. После расчета по формуле (15) получили $\mu_{\text{эфф}} = 3,2$ Д для мономерного звена состава $\text{NH} - (\text{CH})_{11} - \text{CO}$.

Результаты исследований показали, что полученные сополимеры отличаются повышенной эластичностью и морозостойкостью, на что указывают низкие значения температуры стеклования. Релаксационные параметры зависят от химического состава по аддитивному закону (формулы (12)–(14)), что позволяет с достаточно высокой точностью предсказывать свойства сополимеров и в случае необходимости синтезировать полимеры с заданными свойствами: с заданной температурой стеклования, с заранее известными диэлектрическими характеристиками. Можно предположить, что многие механические характеристики сополимеров также зависят от их состава по аддитивному закону.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ношай А., Мак-Грат Дж. Блок-сополимеры. М., 1980.
2. Deleens F., Foy P., Marechal E. // Europ. Polymer J. 1977. V. 13. № 5. P. 337.
3. Булат А. Х., Слоним И. Я., Урман Я. Г., Смирнова Е. В., Арцис Е. С. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 4. С. 883.
4. Лущайкин Г. А. Методы исследования электрических свойств полимеров. М., 1988. 158 с.
5. Hedvig P. Dielectric Spectroscopy of Polymers. N. Y., 1977. 430 p.
6. Лущайкин Г. А., Доброхотова М. К., Трещалина Н. К. // Пласт. массы. 1971. № 11. С. 59.

7. *Mc Crum N. G., Read B. E., Williams G.* Anelastic and Dielectric Effects in Polymer Solids. L., 1967. 400 p.
8. *Lofgren B., Kosonen J.* // Angew. Makromolek. Chemie. 1977. B. 57. S. 169.
9. *Бекичев В. И., Бартенев Г. М.* // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 6. С. 1240.
10. *Lochmar J., Meyer K., Goldbach G.* // Makromolek. Chem. 1988. B. 189. S. 2053.

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
06.12.90

G. A. Lushcheikin, Ye. G. Raevskaya, M. K. Polevaya, Ye. S. Artsis

RELAXATIONAL PHENOMENA
IN POLYAMIDOESTERS — BLOCK COPOLYMERS
OF DODECALACTAM WITH OLIGOTETRAMETHYLENE GLYCOL

S u m m a r y

Relaxational phenomena in copolymers of dodecalactam with oligotetramethylene glycol have been studied by the dielectrical method. The dielectrical capacity and dielectrical loss were determined in the 10 Hz-1 MHz frequency range and – 120-300° temperature range. The dodecalactam content in copolymers was changed from 100 to 19 mol %. Two regions of relaxation were found – the high-temperature one (α) related with segmental mobility (glass transition) and the low-temperature one (β) related with local mobility in copolymers. Glass transition temperatures, activation energies, parameters of the relaxation times distribution and the dipole moment of the polydodecalactam repeating unit were determined. Glass transition temperature and the intensity of the dielectrical relaxation (dielectrical capacity increment) were shown to decrease linearly with increase of the content of polyester fragments.