

УДК 541.64:539.3:537.226

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ ПОЛИОКСИМЕТИЛЕНА, НАПОЛНЕННОГО МОДИФИЦИРОВАННЫМ АЭРОСИЛОМ

Ф. Г. Фабуляк, С. А. Таковенко

Ранее было показано, что длинные органические молекулы, химически связанные с поверхностью наполнителя, обладают собственной подвижностью [1], так как диэлектрическая релаксация этих наполнителей оказывается зависящей от длины привитой к поверхности молекулы. В наполненных системах модифицирующие поверхность молекулы оказывают влияние на свойства связующего в поверхностном слое, изменяя таким образом релаксационное поведение и молекулярную подвижность макромолекул полимера в граничном слое [2]. Такие исследования были проведены для некоторых олигомеров и полимеров трехмерного химического строения [3, 4]. Установлен сложный немонотонный характер изменения положения максимумов $\text{tg } \delta$ в зависимости от содержания наполнителя. Однако работы по исследованию влияния такого рода модифицированных наполнителей на свойства кристаллизующихся полимеров отсутствуют. Поэтому цель данной работы — изучить влияние диэтиленгликольаэросила на релаксационные процессы и молекулярную подвижность в полиформальдегиде.

Для проведения исследований был использован сополимер формальдегида и 1,3-диоксолана, подвергнутый термообработке. Содержание 1,3-диоксолана в сополимере составляет 2—3%. В качестве наполнителя использовали аэросил, модифицированный диэтиленгликолем. Количество вводимого наполнителя изменяли от 2,5 до 10%.

Процесс наполнения осуществляли тщательным механическим перемешиванием в агатовой ступке. Образцы для исследований получали методом прессования в цилиндрической пресс-форме. Порошок полимера с наполнителем помещали в пресс-форму и высушивали в вакуумном шкафу при температуре 413 К в течение 4 ч. После этого прессовали образцы при 473 К под давлением 50 кг/см² в течение 1 мин. Пресс-форму охлаждали на воздухе 15 мин и разгружали. Исследуемые образцы имели одинаковую толщину. При анализе полученных результатов использовали значения температур проявления максимумов $\text{tg } \delta$ без оценки абсолютных значений диэлектрических потерь.

Измерения проводили с помощью моста переменного тока Р-589 в интервале температур 123—423 К. ИК-спектры МНПВО записывали на приборе ИР-20 с приставкой МНПВО. Использовали элемент КРS-5. ИК-спектры регистрировали в области волновых чисел от 400 до 3600 см⁻¹.

На рис. 1 приведены некоторые температурные зависимости диэлектрических потерь для образцов полиоксиметилена, содержащего различное количество аэросила, модифицированного диэтиленгликолем. Как видно из рисунка, для всех исследованных образцов наблюдается четко выраженный максимум $\text{tg } \delta$ в области 223—213 К, слабо выраженные максимумы в области 273—353 К и нечетко выраженные максимумы диэлектрических потерь в области высоких температур, что связано с заметным ростом $\text{tg } \delta$ нерелаксационного характера, то есть с электропроводимостью. Исследования диэлектрической и механической релаксации полихлортрифторэтилена и полиэтилена [5, 6] по-

казали, что высокотемпературный процесс релаксации относится к кристаллической фазе и обусловлен частично движением, затрагивающим складки цепей и частично взаимной переориентацией звеньев в блоке кристалла (α -процесс). Среднетемпературный процесс релаксации связан с аморфными областями (β -процесс), а низкотемпературный (γ -процесс релаксации) частично кристаллических полимеров содержит две составляющие, одна из которых связана с кристаллическими (γ_c), а другая с аморфными (γ_a) областями. Сведения о релаксационном поведении кристаллических полимеров на сегодняшний

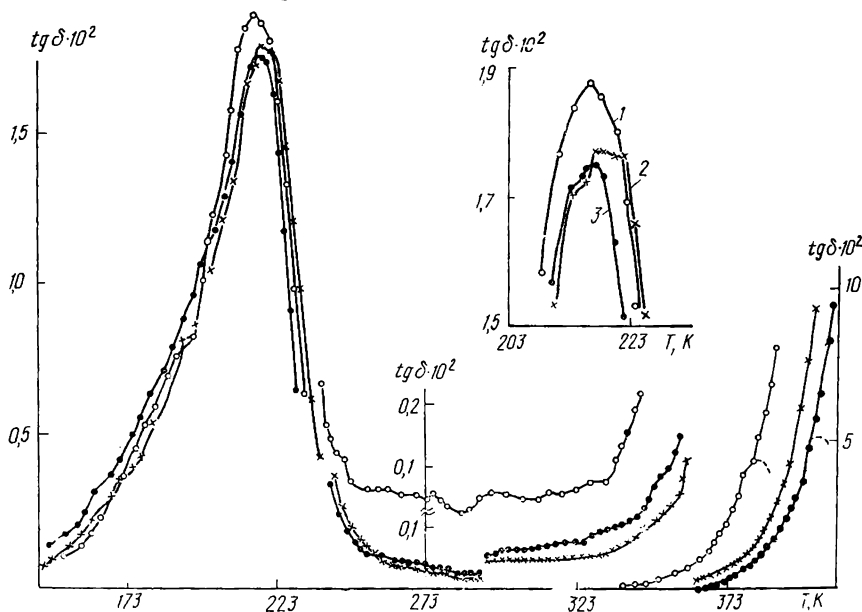


Рис 1. Некоторые температурные зависимости $\text{tg } \delta$: 1 — ненаполненный полиоксиметилен; 2 — с содержанием 1 мас. % диэтиленгликоляэросила; 3 — 7 мас. %.

день весьма ограничены и носят случайный и спорный характер. Некоторые авторы вводят различные обозначения и α -процессом релаксации именуют максимум $\text{tg } \delta$, проявляющийся в области температуры стеклования. Мы будем придерживаться обозначений в соответствии с работами [5, 6]. Поэтому высокотемпературная релаксация кристаллической фазы (α -процесс) будет оценивать релаксационное поведение взаимной переориентации звеньев в блоке кристалла с затрагиванием складок цепей, среднетемпературный процесс (β -релаксация) — состояние аморфной фазы и четко выраженный максимум $\text{tg } \delta$ при низких температурах — γ -релаксацию в аморфной и кристаллической фазах за счет наличия и изменения дефектов в структуре полимеров, способствующих проявлению молекулярной релаксации типа «коленчатого вала» [7, 8] и подвижности более длинных участков цепи макромолекул в аморфной фазе. К важной особенности γ -процесса релаксации следует отнести асимметрию и раздвоение пика максимума $\text{tg } \delta$, то есть неполное разделение процесса релаксации на составляющие кристаллической и аморфной фазы. Самые благоприятные условия для такого разделения на составляющие создаются в полиоксиметиле при содержании 1 мас. % аэросила, модифицированного диэтиленгликолем (см. рис. 1, кривая 2). Другие температурные зависимости характеризуются асимметрией пика $\text{tg } \delta$, которую можно успешно интерполировать к двум разделяющимся пикам. Следует отметить, что на низкотемпературном склоне экстремума $\text{tg } \delta$ γ_c -процесса релаксации наблюдаются слабо выраженные процессы релаксации в области 200 К и ниже, проявляющиеся в виде перегибов неразделившихся в отдельные пики $\text{tg } \delta$. Можно предположить, что множественность γ_c -процесса релаксации обусловлена разной природой и величиной дефектов кристал-

лической структуры, обуславливающих γ -релаксационный процесс, то есть в этой системе образуются различной природы вакансии, способствующие перестройке отличающихся по величине участков цепей макромолекул полиоксиметилена. Одновременно в множественность γ -процесса релаксации, очевидно, вносит вклад и плотность упаковки цепей полимера в кристаллиты.

Были построены концентрационные зависимости температуры проявления максимума $\text{tg } \delta$ для аморфной и кристаллической составляющих пластификации аморфной и кристаллической фаз.

Для подтверждения высказанных предположений были проведены ИК-спектроскопические исследования изучаемых систем на основе полиоксиметилена методом колебательной спектроскопии МНПВО.

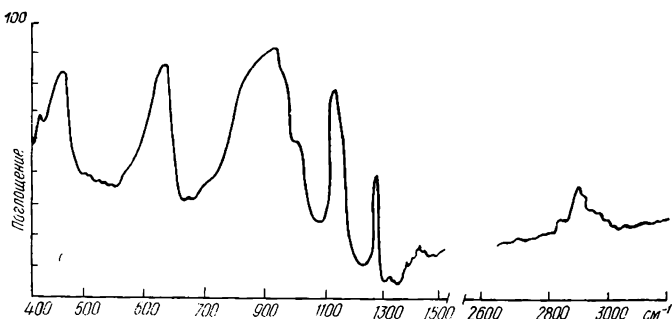


Рис. 2. ИК-спектр полиоксиметилена.

Рассмотрим сначала среднетемпературный и высокотемпературный процессы (соответственно β - и α -процессы). Из рис. 1 видно, что в наполненном полиоксиметилеене наблюдается множественность релаксационного поведения указанных процессов релаксации. При этом в наполненных образцах происходит выравнивание структуры аморфной фазы, а в общем для α - и β -процессов релаксации наблюдается их смещение, что связано с влиянием модифицированного аэросила на условия подвижности релаксирующих единиц. Смещение в сторону высоких температур α -процесса в наполненном полиоксиметилеене даже при столь неявно выраженных максимумах $\text{tg } \delta$ следует из того, что возрастание диэлектрических потерь для ненаполненного полиоксиметилена происходит при значительно более низких температурах, чем для наполненного.

ИК-спектр полиоксиметилена приведен на рис. 2. Согласно литературным данным, полосы поглощения в области 1090 и 1238 см⁻¹ следует отнести к скелетным колебаниям цепи полиоксиметилена $[-\text{CH}_2-\text{O}]_n$ в форме спирали 9/5 с гош-конформацией звеньев с учетом угла вращения 77° [9, 10]. Полоса 1238 см⁻¹ описывает маятниковые колебания CH_2 -групп, деформационные $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ и валентные симметричные $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, в то время как полоса 1090 см⁻¹ связана с деформационными $\text{O}-\text{O}-\text{O}$ валентными асимметричными колебаниями $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ и частично маятниковыми колебаниями CH_2 -групп [11]. Известно, что полоса 1238 см⁻¹, очень сильная в спектре, полученном при комнатной температуре, при 423—443 К почти полностью исчезает [10—13]. Эта полоса, вызванная колебанием, связанным по спиральной конформацией макромолекулы кристаллического полимера, отсутствует в спектре расплава, она является конформационно чувствительной и указывает на разрушение регулярной спирали полимерной цепи полиоксиметилена. Авторами работы [13] сделан вывод, что полоса 1090 см⁻¹ обусловлена колебаниями цепи $[-\text{CH}_2\text{O}-]_n$ в конформации «плоский зигзаг», то есть в полиоксиметилеене наблюдается проявление колебаний поворотнoизомерных форм. В области низких волновых чисел наблюдаются четко выраженные полосы поглощения 630 и 455 см⁻¹. Полоса 630 см⁻¹ обусловлена скелетными деформационными колебаниями групп $\text{O}-\text{C}-\text{O}$, в которых принимают участие валентные

углы α и углы внутреннего вращения φ [10]. Высокая конформационная чувствительность этой полосы подтверждается теоретическим расчетом [14]. Учитывая то, что полоса 455 см^{-1} обусловлена [11] деформационными колебаниями С—О—С и маятниковыми колебаниями СН_2 -групп, она тоже является высоко конформационно чувствительной.

Анализ спектральных результатов проводили, используя метод оптических плотностей. В качестве внутреннего стандарта была выбрана

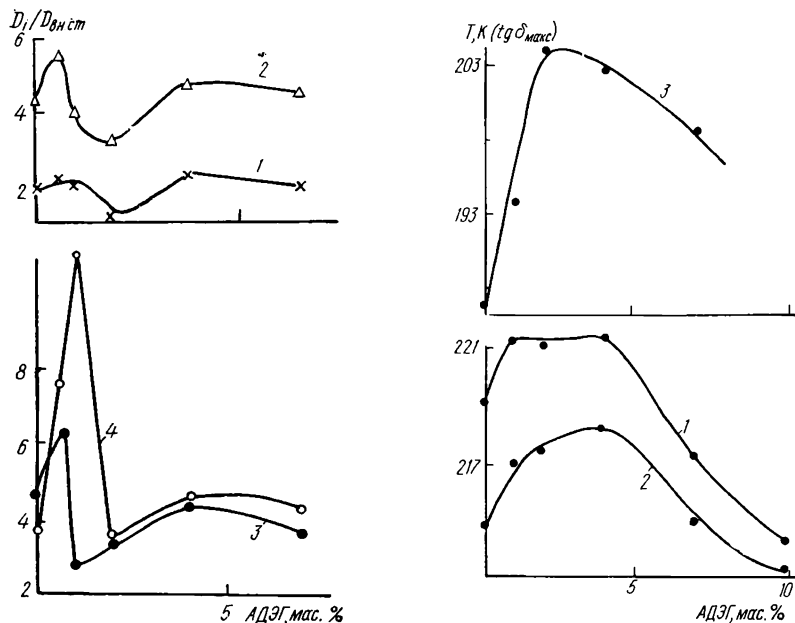


Рис. 3. Зависимость отношения оптической плотности к внутреннему стандарту диэтиленгликольаэросила для полос, см^{-1} : 1—1238; 2—1090; 3—630; 4—455.

Рис. 4. Зависимость температуры проявления γ -процесса релаксации от содержания диэтиленгликольаэросила: 1— γ_a ; 2— γ_c ; 3— γ_a -процесс.

полоса поглощения валентных колебаний СН_2 -групп 2920 см^{-1} . Использовали метод базовых линий. Изменение интенсивностей трактуемых полос характеризовалось отношением D_i/D_{2920} . Их значения и изменение D_i/D_{2920} в зависимости от содержания наполнителя приведены на рис. 3.

Как видно из рисунка, наблюдается сложное изменение низкочастотных полос поглощения в зависимости от содержания наполнителя. Особенно четкие, противоположные по характеру, конформационные изменения протекают при малых содержаниях аэросила, модифицированного диэтиленгликолем (0,5—1—2 мас. %). При увеличении содержания наполнителя свыше 4 мас. % конформационные перестройки происходят слабо. В изменении полосы 1238 см^{-1} наблюдается увеличение $D_{1238}/D_{\text{вн.ст}}$ до 3,5—4 мас. % модифицированного аэросила, после чего интенсивность уменьшается. Это говорит о том, что при малых содержаниях наполнителя происходит улучшение регулярности спирального строения полимерной цепи за счет влияния органической молекулы, привитой к поверхности наполнителя (см. рис. 3, кривая 1). Поэтому максимальное ограничение подвижности релаксаторов γ_c -процесса наблюдается при тех же содержаниях аэросила в полиоксиметиле-не (3,5—4 мас. %). Учитывая то, что полоса 1238 см^{-1} каким-то образом характеризует кристаллическую фазу полимера, существенные изменения конформационно чувствительных полос 455, 630 и 1090 см^{-1} следует отнести не только к кристаллической, но и к аморфной фазе полиоксиметилена, связанных с перестройкой участков цепей в силу

поворотной изомерии в форму «плоского зигзага» (см. рис. 3, кривая 2). Из рисунка видно, что до 2 %-ного содержания наполнителя количество данного типа конформера может увеличиваться (0,7 мас. % наполнителя) или уменьшаться (2 мас. %). Это влечет за собой подобные изменения в скелетных колебаниях цепи $[\text{CH}_2\text{—O}]_n$ и перестройки конформаций, что вытекает из изменений деформационных и маятниковых полос поглощения δ (O—C—O) (630 см^{-1}), γ_c (C—O—C) совместно с γ_c (CH₂) (455 см^{-1}) (кривые 3, 4). Такие структурные изменения приводят к тому, что максимальное уменьшение подвижности кинетических единиц γ_a -релаксации наблюдается в наполненных образцах полиоксиметилена при 2—4 мас. % аэросила. Для полос 1090 и 630 см^{-1} значения $D_i/D_{\text{вн.ст}}$ (кривые 2, 3) имеют одинаковые значения для исходного полиоксиметилена и с содержанием 4 мас. % аэросила, модифицированного диэтиленгликолем. Отсюда вытекает, что для полной оценки изменения структуры не следует ограничиваться анализом одной полосы поглощения и одним содержанием наполнителя, а использовать концентрационную зависимость с трактовкой результатов по нескольким конформационно чувствительным полосам колебательной спектроскопии. Такие результаты исследований дают возможность выработать научные подходы для широкого регулирования структуры и свойств полимеров.

Казалось бы, исходя из данных ИК-спектроскопии, что структура полиоксиметилена с содержанием 4 мас. % аэросила, модифицированного диэтиленгликолем, одинакова со структурой ненаполненного полиоксиметилена, так как $D_{1090}/D_{\text{вн.ст}}$ и $D_{630}/D_{\text{вн.ст}}$ соизмеримы для этих систем (незначительно отличаются интенсивности и других полос поглощения). Но молекулярная подвижность в данных системах сильно отличается (см. рис. 4). Это показывает, что для полной оценки структурных особенностей наполненного полиоксиметилена следует дополнительно привлекать метод релаксационной спектроскопии.

Проводя общую оценку α -, β - и γ -процессов релаксации (см. рис. 1, 4) и структурных изменений исследуемых систем, охарактеризованных колебательной ИК-спектроскопией (см. рис. 3), можно сделать заключение о перераспределении звеньев в блоке кристалла, перераспределении концентрации и изменении подвижности электрических зарядов вплоть до перестройки (деформации) электронной плотности вследствие конформационных преобразований макромолекул в наполненном полиоксиметиле и образовании иного дефектного состояния макроцепей конформационного и дислокационного характера за счет изменения упаковки макроцепей. Одной из существенных причин изменения структуры и релаксационного поведения в наполненном полиоксиметиле является тот факт, что кислород-донор, находящийся в цепи полиоксиметилена, образует водородные связи с —ОН-группами молекул гликоля, химически связанных с поверхностью наполнителя.

Таким образом, изложенные результаты показывают, что в полиоксиметиле проявляются α -, β - и γ -процессы релаксации, связанные с перестройкой, подвижностью цепей, — движением, затрагивающим складки цепей, со взаимной переориентацией звеньев в блоке кристалла и в аморфных областях. Установлено влияние молекул диэтиленгликоля, химически связанных с поверхностью наполнителя, на изменение структуры полимера, конформационных перестроек цепей полиоксиметилена и молекулярной подвижности в поверхностных слоях полимера, что приводит к отличительному релаксационному поведению наполненного полимера, вследствие одновременного ограничения и увеличения подвижности релаксирующих кинетических единиц в аморфной и кристаллических фазах, конкуренции в проявлении этих эффектов, а также нивелирование одного другим с проявлением преобладающего.

Полученные результаты могут служить основой регулирования молекулярной подвижности и структуры наполненного модифицированным наполнителем полиоксиметилена в полимерных композиционных

материалах, так как в зависимости от толщины поверхностного слоя и количества гликолевых молекул на границе раздела существенно меняется конформационное состояние полимерных цепей полиоксиметилена и молекулярная подвижность.

1. *Фабуляк Ф. Г.* Релаксационные процессы в поверхностном слое модификаторов аэросила.— В кн.: Термодинамические и структурные свойства граничных слоев полимеров. Киев: Наук. думка, 1976, с. 47—50.
2. *Молекулярная подвижность в граничных слоях эпоксидной смолы на поверхности модифицированных аэросилов / Ф. Г. Фабуляк, Ю. С. Липатов, В. И. Ватаманюк, З. Л. Новицкий.*— Докл. АН СССР, 1973, 212, № 4, с. 925—927.
3. *Фабуляк Ф. Г., Суло С. А., Липатов Ю. С.* Изучение молекулярной подвижности в наполненном олигооксипропиленгликоле.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б, 1981, 23, № 12, с. 910—912.
4. *Дипольная и ЯМР релаксации трехмерных полимеров на поверхности модифицированных аэросилов / Ю. С. Липатов, Ф. Г. Фабуляк, Б. М. Шиндак и др.*— Докл. АН УССР. Сер. Б, 1974, № 8, с. 720—723.
5. *Гофман Дж., Вильямс Г., Пассаглиа Е.* Анализ α -, β - и γ -релаксационных процессов в полихлортрифторэтилене и полиэтилене: диэлектрические и механические свойства.— В кн.: Переходы и релаксационные явления в полимерах. М.: Мир, 1968, с. 193—272.
6. *Михайлов Г. П.* Диэлектрические потери и поляризация полимеров.— Успехи химии, 1955, 24, № 7, с. 875—900.
7. *Шатцки Г. Ф.* Молекулярная интерпретация γ -перехода в полиэтилене и его производных.— В кн.: Переходы и релаксационные явления в полимерах. М.: Мир, 1968, с. 156—157.
8. *Schatzki T. F.* Discussion.— J. Polym. Sci., 1962, 57, N 165, p. 496—497.
9. *Normal vibration and koman spectrum of polyoxymethelene / H. Tadokoro, A. Kobayashi, G. Kowaguchi et al.*— J. Chem. Phys., 1961, 35, N 3, p. 369—383.
10. *Molecular configuration of polyoxymethylene / H. Tadokoro, T. Jasumoto, S. Murahashi, I. Nitto.*— J. Polym. Sci., 1960, 44, N 143, p. 266—269.
11. *Инфракрасная спектроскопия полимеров / И. Дехант, Р. Данц, В. Киммер, Р. Шмольке.*— М.: Химия, 1976.— 471 с.
12. *Infrared absorption spectra of polyacrilonitrile and deuterated polyacrilonitriles / H. Tadokoro, S. Murahashi, R. Jamadera, T. J. Kamei.*— J. Polym. Sci., A, 1963, 1, N 10, p. 3029—3042.
13. *Олейник Э. Ф., Ениколопан Н. С.* ИК-спектры и конформация цепей полиоксиметилена.— Высокомолекуляр. соединения, 1966, 8, № 4, с. 583—589.
14. *Miuzawa T.* Molecular vibrations and structures of high polymers. 1. General method of normal coordinate. Treatment by internal coordinates and infrared frequencies.— J. Chem. Phys., 1961, 35, N 6, p. 693—703.

Институт химии высокомолекулярных соединений
АН УССР, Киев

Поступила 09.02.83

УДК 678.664:536.63

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НАПОЛНЕННОГО САЖЕЙ СЕГМЕНТИРОВАННОГО ПОЛИЭФИРУРЕТАНА

Ю. Ю. Керча, В. А. Кузьмина, С. В. Лаптий, Л. Б. Гончарова,
Г. Н. Чумикова, А. П. Греков

Сегментированные полиэфируретаны (ПЭУ), проявляющие термоэластопластичные свойства, постоянно привлекают внимание исследователей. Значительной проблемой для таких систем, обусловленной высокой вязкостью их расплавов, является введение в них наполнителей. Одним из перспективных методов введения наполнителей в подобные полимеры является введение их в исходную реакционную смесь, вязкость которой еще невелика. Однако присутствие границы раздела с твердым телом может оказывать влияние на процесс полимеризации (поликонденсации) [1, 2], что сказывается на структуре и комплексе свойств наполненной полимерной системы.

Цель нашей работы — исследовать структуру и свойства саженополненного сегментированного ПЭУ, синтезированного в массе двухстадийным способом [3] на основе олигоокситетраметиленгликоля (мо-