

В. А. Петров, Н. В. Кузнецова, Т. Н. Исхаков,
Н. А. Макарова, Т.И. Мухаметшин

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РЕЛАКСАЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ УРЕТАНОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ 3,3-БИЗ(АЗИДОМЕТИЛ)ОКСЕТАНА И 3-АЗИДОМЕТИЛ-3МЕТИЛОКСЕТАНА

Ключевые слова: диэлектрическая спектроскопия, 3,3-биз(азидометил)оксетан, 3-азидометил-3метилоксетан, молекулярная подвижность.

В данной работе показано исследование диэлектрических свойств и молекулярной подвижности уретановых сополимеров 3,3-биз(азидометил)оксетана и 3-азидометил-3метилоксетана для образцов различных структур, типа B(AB)n, (BB)n и (AB)n, где A – «мягкие блоки АММО, B– «жесткие» блоки БАМО. Проведено сопоставление полученных ранее результатов исследования методом диэлектрической релаксационной спектроскопии и термического и рентгеноструктурного анализа с целью выявления релаксационного поведения от структуры.

Keywords: dielectric spectroscopy, 3,3-bis (azidomethyl) oxetane, 3-azidomethyl-3methyloxetane, molecular mobility.

In the present investigation is shown dielectric properties and molecular mobility urethane copolymers of 3,3-bis(azidomethyl) oxetane and 3-azidomethyl-3methyloxetane with various structures, such as B (AB) n, (BB) n, and (AB) n, where A - "soft blocks АММО, B-" hard "blocks БАМО. The comparison of the results obtained earlier study by dielectric relaxation spectroscopy and thermal analysis and X-ray diffraction to identify the relaxation behavior of the structure.

Введение

Детальный анализ сегментальной подвижности в уретановых термоэластопластах с различной заданной молекулярной структурой представляет особый интерес при прогнозировании поведения этих материалов в различных условиях [1, 2]. Исследование диэлектрического отклика полимера дает информацию о механизме воздействия внешнего электрического поля, что позволяет также исследовать молекулярную динамику, структуру исследуемых материалов [3]. Это является ценным дополнением к данным о механических и термических свойствах и молекулярной структуре полимеров.

Получение информации о механизме формирования структуры исследуемых термоэластопластов играет важную роль в прогнозировании физико-химической стабильности композиций на основе этих сополимеров. Это позволяет, с одной стороны, давать рекомендации по синтезу заданной молекулярной структуры, а, с другой стороны, прогнозировать эксплуатационные и технологические характеристики полученных изделий, такие как релаксационные, реологические, физико-механические и др.

Экспериментальная часть

Объекты исследования

В настоящей работе в качестве уретановых термоэластопластов исследовались образцы уретановых сополимеров 3,3-бис-(азидометил) оксетана и 3-метил-3-(азидометил) оксетана с различной молекулярной структурой, полученных по реакции уретанирования олигомеров БАМО и АММО. В результате были получены уретановые сополимеры с молекулярной структурой типа B(AB)n, (BB)n и (AB)n, где A – «мягкие» блоки АММО, B– «жесткие» блоки БАМО (табл.1).

Таблица 1 – Свойства уретановых сополимеров АММО-БАМО [4]

Наименование образца	Содержание АММО, %	[η], дл/г	T _{пл} , °С	T _{ст} , °С	α кр, %
Б(АВ)n	80	0,27	52	-27	17
(ББ)n	0	0,22	55	-23	25
(АВ)n	50	0,39	45	-23	8

Методы исследования

В данной работе для диэлектрических исследований использовался метод широкополосной диэлектрической спектроскопии (BDS) [5]. Исследования проводились на диэлектрическом спектрометре «NOVOCONTROL CONCEPT-80» с использованием α-анализатора в диапазоне частот от 1·10⁻² до 1·10⁶ Гц и диапазоне температур от 353 К до 173 К. Контроль и автоматическое регулирование температуры осуществлялось системой Quatro Cryosystem. Теплоносителем служили пары сжиженного азота. Измерения проводились по схеме плоского конденсатора. В качестве измерительной ячейки использовалась позолоченная пластина диаметром 20 мм. Автоматическое управление экспериментом осуществлялось программой Win DETA с использованием техники 3D-измерений. В качестве независимых параметров служили частота в диапазоне от 10⁻² Гц до 10⁶ Гц и температура в интервале от 353 К до 173 К. В процессе эксперимента регистрировались и сохранялись все диэлектрические параметры. Измерения проводились с шагом 5 °С. Точность регулирования температуры ±0,5°С.

Результаты и обсуждение

Диэлектрический отклик исследуемых сополимеров представляет собой сложный комплекс

эффектов, имеющих поляризационный характер. Кроме того, для низкочастотного крыла спектра определяющим являются процессы, связанные с переносом зарядов. 3D-спектры представляют собой зависимость комплексных диэлектрических функций от частоты внешнего поля и температуры.

На трехмерных диэлектрических спектрах уретановых сополимеров различных структур наблюдается два релаксационный процесса в виде максимума диэлектрических потерь. (Рис. 1, 2, 3)

Первый релаксационный процесс наблюдается в интервале температур $-30-0^{\circ}\text{C}$. Второй релаксационный процесс находится в области более высоких температур $(+30-+50^{\circ}\text{C})$ и низких частот. Данные релаксационные переходы непосредственно связаны с фазовыми переходами сополимеров, в первом случае - из стеклообразного в высокоэластическое состояние, во втором случае - из высокоэластического в вязкотекучее состояние. Это подтверждается полученными ранее данными дифференциально-сканирующей калориметрии. При $T > -80^{\circ}\text{C}$ максимум диэлектрических потерь выходит за пределы частотного окна проводимых измерений.

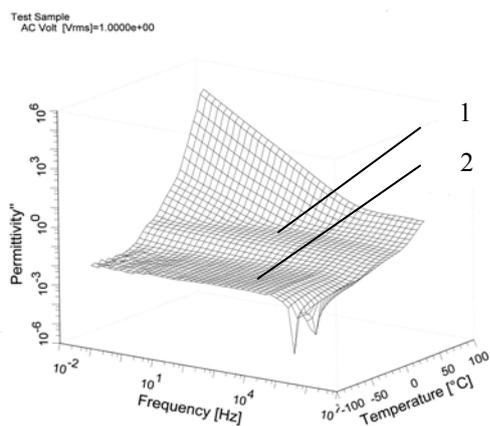


Рис. 1 – Трехмерный диэлектрический спектр для уретанового сополимера структуры (BB)n

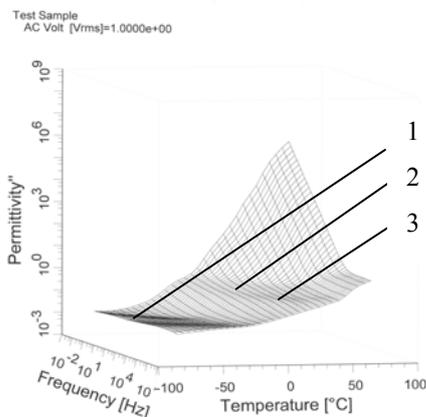


Рис. 2 – Трехмерный диэлектрический спектр для уретанового сополимера (AB)n

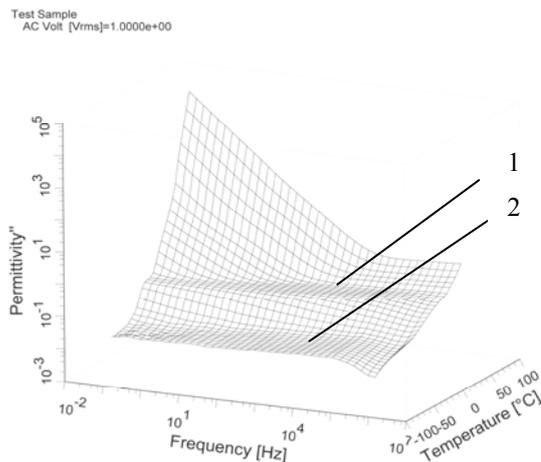


Рис. 3 – Трехмерный диэлектрический спектр для уретанового сополимера структуры Б(АБ)n

Для уретанового сополимера со структурой (AB)n (Рис.2) на 3D-спектре наблюдается третий дополнительный релаксационный процесс. Это связано с дополнительной подвижностью макромолекул сополимера. Полученные ранее данные по степени кристалличности - $\alpha_{кр}$. (табл.1) показывают низкие значения степени кристалличности для образца данной структуры. Дополнительная молекулярная подвижность, возникающая в сополимере при статистическом распределении олигомерных звеньев и одинаковом соотношении «жестких» и «мягких» сегментов препятствует образованию кристаллических структур, в отличие от сополимера с концевыми блоками БАМО - Б(АБ)n.

Выводы

В результате проведенных исследований получены трехмерные диэлектрические спектры, определяющие релаксационные процессы в исследуемых сополимерах, которые коррелируют с данными термоанализа.

Литература

- 1 Ю.М. Михайлов, Э.Р. Бадамшина *Энергонасыщенные полимеры: синтез, структура, свойства*. М.: ГосНИП «Расчет», 2008.
- 2 Л.В. Карабанова, Л.М. Сергеева, А.В. Святына, G. Seytre, G. Voiteux, I. Stevenson, *Полимерный журнал*, **29**, 4, 286-296 (2007).
- 3 Т.Н. Исаков, Н.А. Макарова, В.А. Петров, Н.В. Аверьянова, М.Р. Гибадуллин, *Вестник казанского технологического университета*, **16**, 12 – 16 (2012).
- 4 В.А. Петров Н.В. Кузнецова, Д.В. Плешаков, *Вестник казанского технологического университета*, **15**, 332 (2011).
- 5 F. Kremer *Broadband Dielectric Spectroscopy*. Berlin, 2003. – 729с.

© В. А. Петров – д.т.н., проф. каф. ХТВМС КНИТУ; Н. В. Кузнецова – асс. той же кафедры, kznina@gmail.com; Т. Н. Исаков – к.т.н., доц. каф. ТТХВ КНИТУ; Н. А. Макарова – асп. каф. ТТХВ КНИТУ; Т. И. Мухаметшин – асс. каф. ХТВМС КНИТУ.