

聚醚聚氨酯双离子型离聚物的介电性能研究*

顾雪蓉 陈南斗** 仲军实 杨昌正
(南京大学化学系)

摘 要

以4, 4'-二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI)、N-甲基二乙醇胺 (MDEA) 和聚四氢呋喃 (PTMD) 以2:1:1 (mol比)合成聚醚型聚氨酯, MDEA的叔胺基与γ-丙磺内酯反应,制备了不同磺化程度的双离子型离聚物。在不同温度与频率(-150—30℃, 20Hz—100KHz)下,测定了其介电性能。结果表明,随离子化程度的提高,ε'增大,α弛豫介电损耗峰移向低温,说明相分离越趋完善;β弛豫单元的活化能(ΔH_β)基本不变;α弛豫单元的活化能(ΔH_α)依次变小。介电测量结果与动力学方法研究结果相吻合。

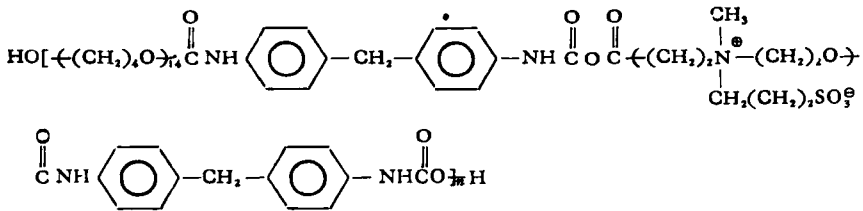
关键词 介电性能、聚氨酯、离聚物

离聚物 (Ionomer) 是指离子重量百分数低于10%的含离子聚合物。少量离子基团的引入,使离聚物具有许多特殊性能,特别是 Dupont 公司的 Sulyn 树脂和 Uniroyal 公司的离子弹性体^[1]问世后,人们对离聚物进行了深入广泛的研究。人们对聚氨酯离聚物的合成及结构性能做了广泛的研究^[2-5]。本文通过对不同离子化程度的聚醚聚氨酯双离子型离聚物的介电性能的测量与分析,讨论了离子化程度对聚合物结构,特别是微观相分离状况的影响。

实 验 部 分

1. 离聚物样品的制备

1. 离聚物的制备 用分子量为1000的聚四氢呋喃与二苯基甲烷二异氰酸酯及N-甲基二乙醇胺以1:2:1 (mol比)进行反应,生成聚醚聚氨酯,再与γ-丙磺内酯反应,得到双离子型离聚物:



* 1986年2月20日收到。
** 南京大学物理系。

制备详情,见参考文献[3].

按计算量合成了 0、30、60、100% 四种不同磺化程度的样品,以 Et-31-X 表示。Et 代表聚醚聚氨酯, 31 和 X 分别为聚合物中异氰酸酯的重量百分数及叔胺基被磺化的分数。

2. 膜样品制备 将聚合物的四氢呋喃溶液(浓度约为 5%) 在成膜机中以 45℃、3000 转/分转速抽气制膜,膜经 10mmHg、60℃ 干燥约 60 小时,完全除去膜中残留溶剂与吸附水。

2. 介电性能测试

1. 介电谱仪 介电谱仪自制,测量范围为 2Hz—100KHz。

2. 样品膜厚度测量 用测微仪测量。样品剪成直径为 7.5cm 圆片,紧夹在两电极间(上电极直径 7cm),反复抽气-充氮,在氮气保护下测试。测试膜各点极差不超过 0.005 mm。结果见表 1。

表 1 样品厚度测定

样 品	Et-31-0	Et-31-0.3	Et-31-0.6	Et-31-1.0
厚度 (mm)	0.099	0.113	0.099	0.106

3. 介电温度谱的测量 在 200Hz 下,改变温度(-150—室温)测定样品的电容和电导值。液氮致冷,铜-康铜热电偶测定温度,升温速率为 2℃/min,而在 -120—-100℃ 及 -40—-10℃ 处以 0.5℃/min 的速度升温。

4. 介电频率谱的测量 选择温度谱上两个损耗峰附近的若干个温度,恒温下,改变频率 (20Hz—100KHz),测定相应的电导与电容。

结果与讨论

1. 介电温度谱特征及与离子化程度的关系

根据下式,计算出复数介电系数的实部 ϵ' (即介电常数)、虚部 ϵ'' 和介电损耗正切角 $\text{tg} \delta^{[6,7]}$,

$$\epsilon'' = (11.3dG/2\pi fs) \times 10^{12}$$

$$\text{tg} \delta = G/2\pi fc$$

$$\epsilon' = \epsilon''/\text{tg} \delta$$

式中: d 为样品膜厚度 (cm); G 为交流电导 (Ω^{-1}); f 为测试频率 (Hz); c 为样品电容 (f); s 为样品膜的电极面积 (cm^2)。

用 ϵ' 和 $\text{tg} \delta$ 对温度作图,分别得到图 1、2。由图 1 可见, ϵ' 值随温度升高而呈“S”形变化。图 2 显示出在测定温度范围内,出现两个介电损耗峰,低温处的峰低而宽,为 β 弛豫峰,另一峰高而窄为 α 弛豫峰。这种现象是高聚物分子链内偶极基团沿外电场方向排列取向程度随温度变化的表现。在本实验温度范围内,可以运动的偶极基团只能是高分子中侧基基团、主链中的 $(-\text{CH}_2)_n$ 基团、和软段聚醚的链段。当外加交变电场于聚合物

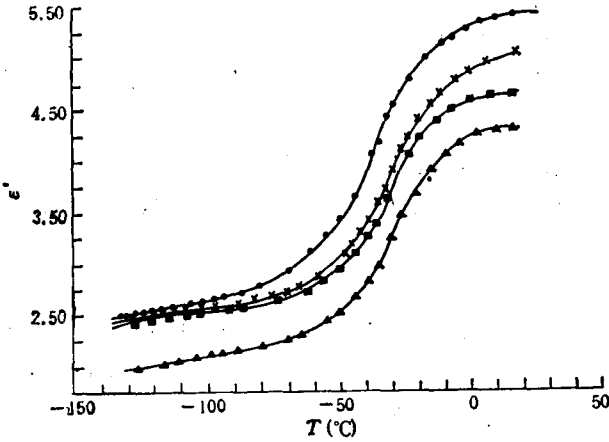


图 1 不同离子化程度的聚醚聚氨基酯共聚物的 ϵ' - T 关系

▲ Et-31-0; ■ Et-31-0.3; × Et-31-0.6; ● Et-31-1.0

膜上，在温度非常低时，所有运动单元均处冻结状态，不受电场影响，故 $\text{tg } \delta$ 值很低，

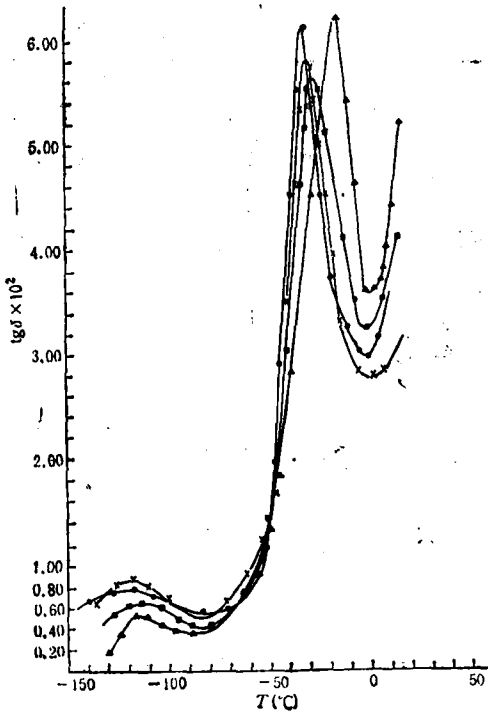


图 2 不同离子化程度的 $\text{tg } \delta$ - T 关系

图例表示同图 1.

ϵ' 值也较低。随温度升高，聚醚的亚甲基可做曲柄运动，硬段上的侧基 $-(\text{CH}_2)_2 \cdot \text{SO}_2^\ominus$ 亦可能产生转动，造成 ϵ' 值开始上升， $\text{tg } \delta$ 出现 β 损耗峰。但亚甲基极性小，它和侧基又都局限在很小的运动区域，因而随电场的取向较小， ϵ' 值上升缓慢， β 峰低而宽。当温度升高，接近软段的 T_g 时，软段链段发生构象重排，链段偶极子开始随电场变化而产生不同步转向，因而 ϵ' 值和 $\text{tg } \delta$ 增大。当温度达到软段玻璃化温度时，自由体积增大到使软段偶极子的取向能跟上电场的变化，此时 ϵ' 达到最大值， $\text{tg } \delta$ 反而变小，于是产生了 α 弛豫峰。温度进一步增高，链段的无规热运动加剧，阻碍链段偶极子对电场的取向，使 ϵ' 值变小，但因热运动加剧，偶极子取向过程中碰撞摩擦加剧，又使 $\text{tg } \delta$ 值急速上升。

由图 1 还可看到，随离子化程度提高， ϵ' 值增大，并且温度越高，增加越多。不同离子化程度的样品的 β 峰和 α 峰的对应

温度见表 2，可见随离子化程度提高， β 峰位置变化不大，而 α 峰移向低温。

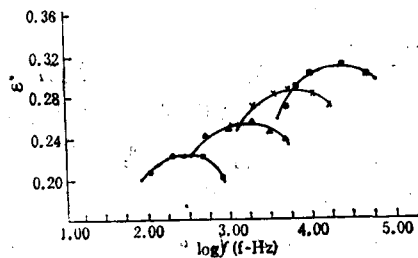
用 N-甲基二乙醇胺扩链的聚醚聚氨基酯，硬段中的氨基甲酸酯 $-(\text{HNOC})-$ 基中氮原子上的氢有部分与软段聚醚中氧形成氢键，从而分散在软段相中，阻碍软段主链的链段运

表 2 介电损耗峰所对应的温度

样 品	Et-31-0	Et-31-0.3	Et-31-0.6	Et-31-1.0
T_{α} (°C)	-16	-27	-30	-32
T_{β} (°C)	-118	-118	-121	-120

表 3 样品在 α 、 β 弛豫峰附近温度下 ϵ'' 最大值所对应的频率 f_m

		Et-31-0				Et-31-0.3			
β 峰温度附近	T (°C)	-110	-102	-91.0	-81.0	-120	-114	-106	-98
	f_m (Hz)	290	1200	7200	30K	440	1320	5800	25K
α 峰温度附近	T (°C)	-37.5	-32.0	-26.0	-21.0	-45.0	-40.0	-32.0	-23.5
	f_m (Hz)	280	1600	7000	25K	100	400	3500	25K
		Et-31-0.6				Et-31-1.0			
β 峰温度附近	T (°C)	-119	-115	-113	-100	-129	-120	-116	-110
	f_m (Hz)	1550	4000	6300	83K	1300	2500	22K	90K
α 峰温度附近	T (°C)	-44.0	-40.0	-30.0	-26.5	-46.0	-39.0	-27.0	-22.0
	f_m (Hz)	220	630	7K	16K	170	1000	20K	63K

图 3 Et-31-0 的 $\epsilon'' \sim \lg f$ 的关系

● -37.5°C; ▲ -32°C; × -26°C; ■ -21°C

动。离子化后,离子间的强烈吸引力克服了软硬段间的氢键作用,分散在软段里的硬段返回硬段中,使相分离趋向完善。软段主链运动受阻程度变小^[3]。即软段偶极子容易取向, ϵ' 值必然升高。 α 弛豫峰移向低温。离子化程度越高,相分离越完善, ϵ' 值越大, α 弛豫峰越向低温移动。同时离子化程度提高,分子极性增加,也使 ϵ' 值增大。虽然物理交联密度随离子化程度提高而增大,对软段偶极子取向不利,但这个影响与上述两个使 ϵ' 值增大的因素相比,不是主要的。

致于 β 弛豫,是亚甲基曲柄运动和侧基运动引起的,由于运动单元和运动区域都较小,所以微相分离完善与否对其影响不大,表现出离子化程度增大, β 峰位置无明显变化。

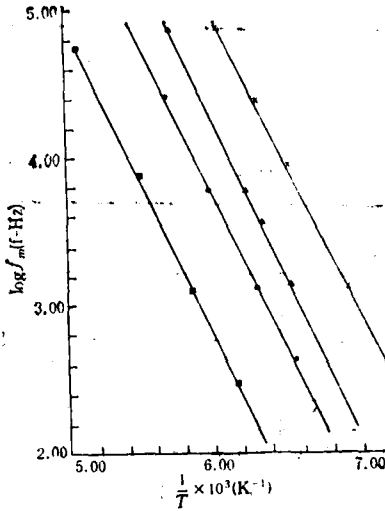


图4 不同离子化程度的样品的
 $\lg f_m \sim 1/T$ 关系 (β 峰)

■ Et-31-0; ● Et-31-0.3; ▲ Et-31-0.6;
× Et-31-1.0

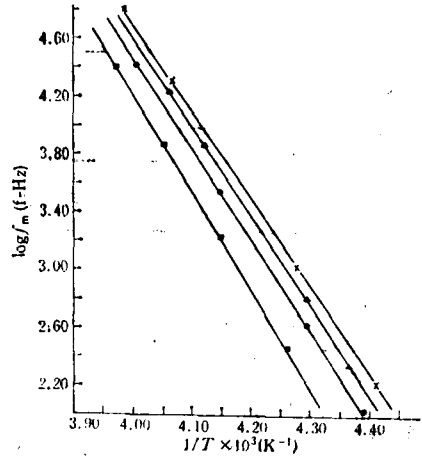


图5 不同离子化程度的样品的
 $\lg f_m \sim 1/T$ 关系 (α 峰)

图例表示同图4

表4 样品的 α 、 β 弛豫表现活化能

样 品	Et-31-0	Et-31-0.3	Et-31-0.6	Et-31-1.0
ΔH_α (kcal/mol)	31.2	29.4	28.8	27.9
ΔH_β (kcal/mol)	10.0	9.8	10.5	9.8

2. 介电频率谱与离子化程度的关系及两种弛豫单元的活化能

改变频率求出各样品的 ϵ'' 随 $\lg f$ 变化的谱图如图3所示,随温度升高,曲线峰值向高频率方向移动。其对应的损耗值也增高,符合时温等效原理^[7]。由 $\epsilon'' - \lg f$ 曲线求出各温度下 ϵ'' 最大值所对应的频率 f_m 归纳于表3中。

由于表现活化能 $\Delta H = -2.303R(d \lg f_m / dT^{-1})$, 只要以 $\lg f_m$ 对 $1/T$ 做图,见图4、5,通过斜率,求得样品的 α 、 β 弛豫活化能,见表4。

从表4可见, β 弛豫活化能均在 10kcal/mol 左右,离子化程度的变化对其影响不大,进一步证实了上述对 β 弛豫单元的解释。 α 弛豫的表现活化能则随离子化程度提高而有所下降。再次说明当相分离变得完善后,使软段主链链段运动受到的阻碍变小, α 弛豫能在较低温度下发生。

由表3、图4、5还可以看出,在某一温度下,离子化程度高的样品的最大弛豫频率比离子化程度低的样品要高;对于 α 弛豫,在相同温度下,活化能低的样品,其最大弛豫频率高。例如 Et-31-0.3 的活化能比 Et-31-0 的低 1.8kcal/mol, 在 -32°C 时,前者的 f_m 为 3500Hz, 后者为 1600Hz。这符合偶极子取向极化,位垒增大,弛豫频率降低的规律^[8]。

参 考 文 献

[1] Macknight, W. J., Lundberg, R. D., *Rubber Chem. Technol.*, 1984, 57, 652.

- [2] Dieterich, D., Keberle, W. and Witt, H., *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1970, 9, 40.
[3] Hwang, K. K. S., Yang Chang-zheng and Cooper, S. L., *Polym. Eng. Sci.*, 1981, 21(15), 1027.
[4] Yang Chang-zheng, Hwang, K. K. S. and Cooper, S. L., *Macromol. Chem.*, 1983, 184, 651.
[5] Hsu, S. J., Xiao, H. X., Szman, H. H. and Frisch, K. C., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1984, 29, 2467.
[6] 何曼君等,“高分子物理”,复旦大学出版社,第八章,第二节,1982;
[7] 彼德,赫德维格(匈)著,“聚合物的介电谱”,机械工业出版社,第二章、第五章,1981.
[8] 张道范、陈竹生等,“第二届全国电解质物理年会”,报告论文,1983.

STUDY ON THE DIELECTRIC PROPERTY OF POLYETHER-POLYURETHANE ZWITTERIONMERS

GU Xuerong, CHEN Nandou, ZHONG Junshi and YANG Changzheng

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing)

ABSTRACT

Polyether polyurathane based on 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI), N-methyl diethanolamine (MDEA) and polytetramethylene oxide (PTMO) were synthesized in the tertiary molar ratio of 2:1:1. As a result of the reaction of the tertiary amine of MDEA with γ -propane sulfone, a series of zwitterionomers were prepared in different degrees of sulfonation. The dielectric properties of these samples were determined in different temperatures (-150 to 30°C) and frequencies (20 Hz to 100 kHz). It was found that as the degree of sulfonation increases, the real permittivity (ϵ') is increased and the dielectric loss peak of α -relaxation shifts to lower temperatures indicating as improvement of phase separation and the activation energy of α -relaxation (H_α) was decreased while that of β -relaxation (H_β) was nearly unchanged. The results of the dielectric measurement coincide with the dynamic mechanical analysis.

Key words

Dielectric Property, Polyurethane, Zwitterionomer