

УДК 539.107:678.664

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ
В ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ ПОЛИУРЕТАНОВ*Ф. Г. Фабуляк, Ю. С. Липатов*

Изменение свойств полимеров, находящихся на границе раздела фаз по сравнению с объемом было установлено ранее в работах [1—5]. Исследования диэлектрической релаксации [2, 4, 5] полиметилметакрилата, полистирола и сополимера метилметакрилата со стиролом, находящихся в тонких слоях на поверхности мелкодисперсных частиц кварца, аэросила и фторопластика, показали изменения положений максимумов $\text{tg } \delta$ и минимумов T_1 существующих релаксационных процессов, связанные с тем, что на границе раздела меняется подвижность групп, сегментов цепей и более крупных структурных элементов. Изучение причин изменения молекулярной подвижности в поверхностных слоях позволило считать, что эти изменения определяются преимущественно уменьшением числа возможных конформаций, которые макромолекулы могут принять на границе раздела.

В связи с проблемой выяснения причин специфических свойств полиуретанов (ПУ), особый интерес представляет исследование поведения их поверхностных слоев в зависимости от химической природы ПУ.

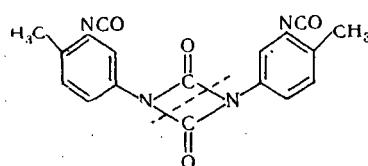
Для ПУ было установлено [6], что возникновение дополнительных связей за счет взаимодействия макромолекул с подложкой приводит к увеличению эффективной плотности спшивки. Поэтому существенный интерес представляет исследование молекулярной подвижности ПУ как в поверхностных слоях, так и в объеме, и особенно трехмерных ПУ, в которых отрезки цепей между химическими узлами сетки обладают заметной гибкостью, вследствие чего возникает возможность их приспособления к поверхности и возникновения дополнительных физических связей.

Цель данного исследования — изучение диэлектрической и спин-решеточной протонной релаксации для ПУ в объеме и в поверхностных слоях ПУ на поверхностях мелкодисперсных частиц аэросила и модифицированного диметилдихлорсиланом (ДМДХС) аэросила, а также разделение вклада в изменение молекулярной подвижности энергетического взаимодействия с поверхностью и конформационных эффектов на границе раздела.

Образцы и методика измерений

Нами была исследована протонная спин-решеточная релаксация и диэлектрическая релаксация для некоторых ПУ и олигомеров, являющихся исходными компонентами для получения ПУ. В качестве объектов были взяты следующие ПУ:

1) полиуретановый каучук на основе олигодизтиленгликольадипината и димера толуилендиизоционата следующей структуры:



2) ПУ на основе простого полизэфира (ПЭ) — олигоокситетраметиленгликоль, сшитый аддуктом на основе триметилолпропана и толуилидендиизоционата;

3) ПУ на основе сложного ПЭ — олигодизтиленгликольадипинат, сшитый тем же аддуктом*.

Поверхностные слои создавались на поверхности аэросила, достаточно активно взаимодействующих с полимером мелкодисперсных твердых частиц, и аэросила, модифицированного ДМДХС. Был использован аэросил, в котором практически отсутствовали окислы железа; это существенно с той точки зрения, что присутствие paramagnитных примесей или добавок ускоряет спад ядерной магнитной поляризации [7]. Анализ аэросила проводили фотоколориметрическим сульфосалицилатным методом. Для удаления физически адсорбированной влаги аэросил подвергали сушке на протяжении 12 час. при 240° и последующей сушке в вакууме при 150° на протяжении 6 час. При модификации аэросила, наряду с химическим связыванием ДМДХС с его

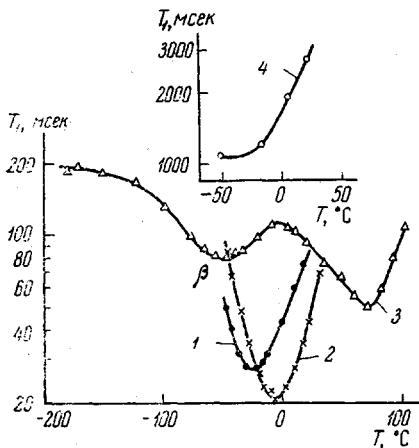


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость времени спин-решеточной релаксации от температуры:
1 — олигоокситетраметиленгликоль; 2 — олигодизтиленгликольадипинат; 3 — аддукт; 4 — циклогексанон

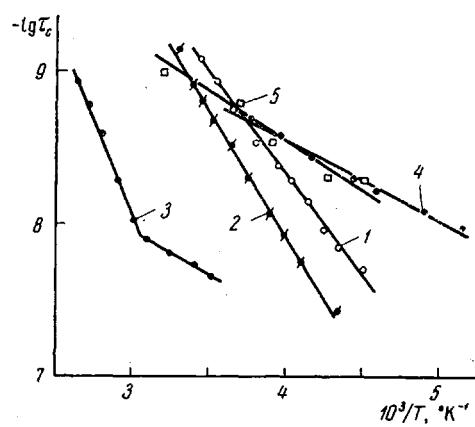


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость $\lg T_1$ от $1/T$:
1 — олигоокситетраметиленгликоль; 2 — олигодизтиленгликольадипинат; 3 — α -процесс аддукта; 4 — β -процесс аддукта; 5 — циклогексанон

поверхностью, ДМДХС также может чисто механически обволакивать мелкодисперсные частицы аэросила, поэтому для его удаления модифицированный аэросил сушат в вакууме при температуре, превышающей температуру кипения ДМДХС.

Для получения сшитых наполненных образцов в ПУ при тщательном перемешивании вводили сухой аэросил, после чего проводили спивку полизэфира аддуктом при 80°.

Используемые простой и сложный олигомеры имели молекулярный вес 800—820. Для ПУ соотношение NCO : OH = 2 : 1.

Содержание немодифицированного и модифицированного аэросила в олигомерах составляло 28,8%, в ПУ на основе простого ПЭ — 14,8%, в ПУ на основе сложного ПЭ — 13,3%. Аэросил выбирали одинаковой степени дисперсности.

В качестве образцов для диэлектрических измерений использовали пленки толщиной 100—400 мк, на которые наносили электроды и охранное кольцо из серебра путем распыления его в вакууме.

Время спин-решеточной релаксации протонов было измерено в интервале температур от -180 до 200° нуклевым методом Карра-Перселя [8] при помощи импульсного спектрометра, работающего на частоте 18,6 Мгц. Описание конструкции и работы спектрометра дано в работе [9]. Измерение диэлектрических потерь и проницаемостей проводили в температурном интервале -160—115° и диапазоне частот от 50 кгц до 300 кгц измерителем диэлектрической проницаемости и угла потерь типа ТР-9701 в комплексе с селективным приемником типа ТТ-1301. Частотный импульс на измерительный мост подавался от RC-генератора типа ВМ-344.

Методика автоматического терmostатирования заданной температуры описана в работах [4, 5].

* Изготовление полиуретановых пленок совместно с нами проводили В. А. Опры и Т. И. Кадурина.

Результаты и их обсуждение

Релаксационные процессы в объеме. Спин-решеточная релаксация исходных компонентов. Температурная зависимость времени T_1 спин-решеточной релаксации протонов для олигоокситетраметиленгликоля (кривая 1), олигодизтиленгликольадипината (кривая 2) и аддукта на основе триметилолпропана и толуилендиизоционата (кривая 3) дана на рис. 1. Там же представлена зависимость T_1 для чистого циклогексанона (кривая 4), так как в исследуемом аддукте его содержалось около 30%. Как видно, для ПЭ наблюдается один релаксационный процесс: для простого ПЭ при -25° и для сложного ПЭ при -8° . Из работы [10] известно, что в олигомерных молекулах проявляется собственная гибкость цепи. Так как исследуемые ПЭ линейны и не содержат боковых групп и групп $-\text{CH}_3$, очевидно, что существующий релаксационный процесс может быть связан только с движением сегментов молекулярных цепей; их подвижность, как видно из рис. 1, больше для олигоокситетраметиленгликоля, чем для олигодизтиленгликольадипината. Заторможенность движения для сложного полизфира обусловлена наличием в цепи дополнительных полярных групп, приводящих к образованию более прочной структурной физической сетки. В табл. 1 представлены значения энергий активации релаксационного процесса.

Аддукт проявляет два релаксационных процесса (рис. 1, кривая 3): α -процесс при 70° и β -процесс при -48° , обусловленные движением (реориентацией) ассоциатов двух типов, проявляющих релаксацию соответственно при более высоких и низких температурах. Как видно из зависимости $\lg \tau_c = \phi(1/T)$ (рис. 2, кривая 3) для α -процесса наблюдается излом прямолинейной зависимости, причем прямая меньшего наклона практически параллельна соответствующей зависимости для β -перехода (прямая 4) и достаточно мало отличается от наклона прямой для циклогексанона (прямая 5), что и дает практически одинаковые энергии активации ($2,4; 2,57$ и $2,95$ ккал/моль (табл. 1)). Если учесть, что β -переход аддукта и процесса релаксации циклогексанона протекают почти при одинаковых температурах (-48° и $\sim -52^\circ$), то очевидно, что как и проявление β -процесса, так и зависимости $\lg \tau_c = \phi(1/T)$ малого наклона

Таблица 1

Значения энергии активации для исходных компонентов

Наименование	Энергия активации, ккал/моль			$T, ^\circ\text{C}$
	движение сегментов	α -процесс	β -процесс	
Простой ПЭ	6,1	—	—	$-25,5$
Сложный ПЭ	7,34	—	—	$-8,0$
Аддукт	—	13,75 (2,57)	2,4	$70,0; -48,0$
Циклогексанон	—	2,95	—	~ -52

обусловлены наличием в аддукте циклогексанона, а α -процесс характеризуется молекулярной подвижностью ассоциатов, образованных за счет наличия в аддукте большого количества уретановых и других групп.

Для циклогексанона пройти полностью область минимума не удается (рис. 1), так как ниже -52° сигнал делается очень слабым.

Наличие циклогексанона в аддукте приводит к тому, что в системе аддукт — циклогексанон образуются прочные структуры двух типов, проявляющиеся ярко выраженным минимумами релаксации. Эти структурные комплексы или ассоциаты характеризуются продолжительностью

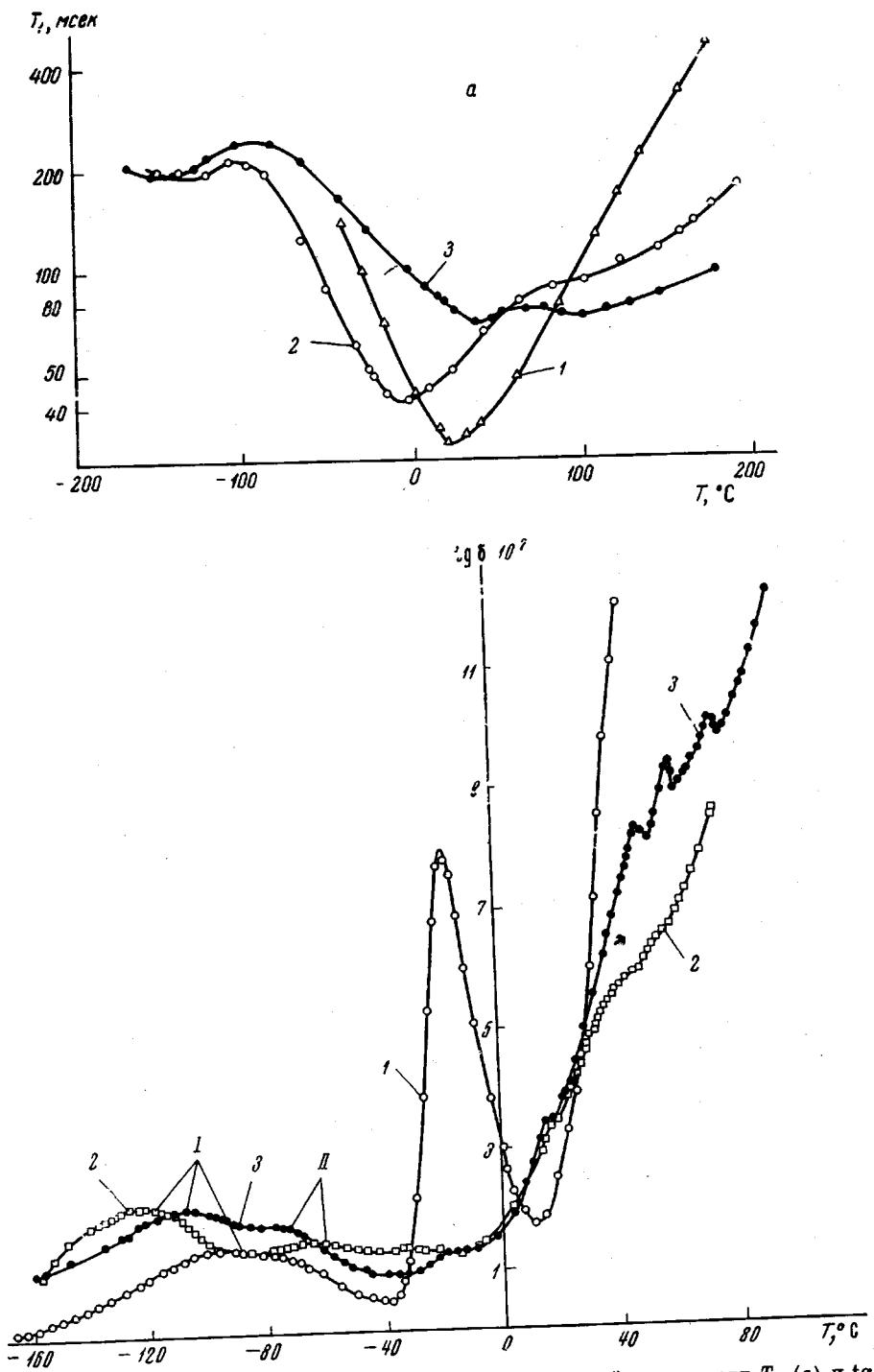


Рис. 3. Температурная зависимость времени спин-решеточной релаксации T_1 (а) и $\operatorname{tg} \delta$ (б) (I — а-процесс, II — б-процесс):
 1 — ПУ каучук; 2 — ПУ на основе простого ПЭ; 3 — ПУ на основе сложного ПЭ

жизни, превышающей времена корреляции [11–13]. В настоящее время имеются работы по детальному изучению методом ЯМР структур ассоциатов в различных жидкых смесях [14, 15].

Релаксационные процессы в полиуретанах. Из температурной зависимости спин-решеточной релаксации T_1 (рис. 3, а) для исследованных полиуретанов видно, что наблюдаются три релаксационных процесса: низкотемпературный (-138 — -141°), связанный с движением $-\text{CH}_3$ -групп; процесс, обусловленный сегментальной подвижностью цепей (для ПУ-каучука при 20° , ПУ на основе простого ПЭ — при -10° и ПУ на основе сложного ПЭ — при 35°), а также процесс при более высоких температурах, который представляет для полиуретановых систем осо-

Таблица 2
Значения энергий активации для полиуретанов

Наименование	Данные ЯМР, ккал/моль			Диэлектрические данные, ккал/моль	
	движение групп	движение сегментов	движение узлов	<i>a</i> -процесс	<i>b</i> -процесс
ПУ-каучук	—	5,95	—	15,0	—
ПУ на основе простого ПЭ	0,8	4,38	—	8,24	13,25
ПУ на основе сложного ПЭ	1,1	2,05	4,3	18,8	21,0

бый интерес. Если для ПУ-каучука (рис. 3, а, кривая 1) этого перехода не наблюдается, то уже для ПУ на основе простого ПЭ (кривая 2) существует перегиб — не явно выраженный минимум релаксации — который уже очень хорошо проявляется для ПУ на основе сложного ПЭ (кривая 3). Энергия активации этого процесса в два раза превышает энергию активации для сегментального движения и составляет 4,29 ккал/моль (табл. 2). Процесс может быть обусловлен перераспределением межмолекулярных связей, т. е. подвижностью узлов физической трехмерной сетки. Это можно представить следующим образом: при повышении температуры в поле наложенных возмущающих нагрузок часть сегментов цепей, связанных узлами трехмерной физической сетки, освобождается, вследствие чего образуются новые узлы и, как следствие этого, развивается подвижность достаточно больших структурных единиц.

По-видимому, этот процесс нельзя отнести к разрушению или возможной перестройке [16] биуретовых, аллофанатных и мочевинных групп, так как, во-первых, для их перестройки требуется энергия активации от 20 до 50 ккал/моль, а во-вторых, было найдено [17], что диссоциация биуретов становится заметной лишь при 120° , а аллофанатов — при 106° . Биуреты реагируют с аминами при 150° [18]. Данные по диэлектрической релаксации (рис. 3, б) показывают, что проявление процесса релаксации узлов физической трехмерной сетки на частоте 100 Гц происходит при 40 — 50° (кривая 2) для ПУ на основе простого ПЭ и 45 — 75° (кривая 3) для ПУ на основе сложного ПЭ, не проявляясь для ПУ-каучука (кривая 1).

Как видно из вышеизложенного, существование процесса релаксации узлов сетки в первую очередь вытекает из данных ЯМР (рис. 3, а), а диэлектрические измерения (рис. 3, б) хорошо коррелируют с ними и подтверждают наличие этого релаксационного процесса, связанного, как мы предполагаем на основании данных о структуре и подвижности сетки физических связей [19], с релаксацией узлов физической трехмерной сетки.

Из рис. 3, б видно, что для ПУ-каучука (кривая 1) наблюдается два процесса диэлектрической релаксации: дипольно-сегментальный при -20°

и дипольно-групповой при -95° . Из работ [20–22] известно, что область релаксации сегментов и цепей (α -поглощение) для ПЭ проявляется примерно при -40° . Как видно, при переходе от ПЭ к соответствующему полиуретану наблюдается смещение области диэлектрической релаксации в сторону положительных температур (в данном случае $\sim 20^\circ$). Аналогичная картина наблюдается для спин-решеточной релаксации ПУ-каучука (рис. 3, а, кривая 1, рис. 1, кривая 2); смещение составляет 31° . Для спицких ПУ также наблюдается смещение процесса спин-решеточной релаксации сегментов в сторону высоких температур по отношению к переходу для ПЭ, но это смещение не превышает намного температуры релаксации высокотемпературного релаксационного процесса аддукта (табл. 3).

Таблица 3

Смещение минимумов спин-решеточных релаксационных процессов при переходе от ПЭ к соответствующему ПУ

Наименование	T_{\min} , $^{\circ}\text{C}$	T_{\min} , $^{\circ}\text{K}$	Смещение, градусы	α -переход аддукта	Смещение по отношению аддукта, градусы
Простой ПЭ ПУ на основе простого ПЭ	-25,5 -10	247,5 263	15,5	—	80
Сложный ПЭ ПУ на основе сложного ПЭ	-8 35	265 308	— 43	70° С (343° К)	— 35
ПУ каучук	23	296	31	—	—

На основании вышеизложенного можно сделать вывод, что релаксация сегментов в ПУ проявляется при температурах, превышающих температуру релаксации соответствующих исходных ПЭ, и не превышает температуры высокотемпературного релаксационного процесса аддукта. Это связано с уменьшением подвижности за счет спшивания гибких олигомерных цепей жесткими ассоциатами аддукта, с изменением величины кинетического сегмента, в основном за счет образования структурной физической сетки, так как смещение для ПУ на основе сложного ПЭ почти в три раза больше смещения для ПУ на основе простого ПЭ (табл. 3). Все это приводит к уменьшению теплового движения решетки (к увеличению вязкости среды).

На основании этого, рассматривая теперь процессы диэлектрической релаксации для спицких ПУ (рис. 3, б, кривые 2 и 3), можно сказать, что дипольно-сегментальный процесс должен проявиться в области температур выше -40° . Плохо выраженный этот процесс на частоте 100 Гц будет, по-видимому, проявляться при более низких частотах. Рассматривая дипольно-групповое движение (α -процесс) видно, что для ПУ-каучука переход наблюдается при -95° , для ПУ на основе простого ПЭ — при -120° и для ПУ на основе сложного ПЭ — при -108° . Кроме того, для спицких ПУ наблюдается переход (β -процесс), при -65° на основе простого ПЭ, и при -75° на основе сложного ПЭ; этот процесс можно объяснить движением кинетических единиц больших, чем те, которые ответственны за дипольно-групповое движение, но меньших, чем сегменты цепей.

Итак, если для ПУ-каучука, как и для других линейных некристаллизующихся полимеров, наблюдается только два процесса диэлектрической релаксации, то в спицких их количество увеличивается вследствие наличия в них более широкого спектра кинетических единиц.

На рис. 4 представлены зависимости $\lg \tau_c = \varphi(1/T)$ исследуемых ПУ для спин-решеточной релаксации сегментов. Наклон их уменьшается при переходе от вулканизата к спицкому ПУ на основе сложного ПЭ. Уменьшение энергии активации (табл. 2) можно объяснить расширением спектра времен релаксации кинетических единиц в спицких ПУ, а значит

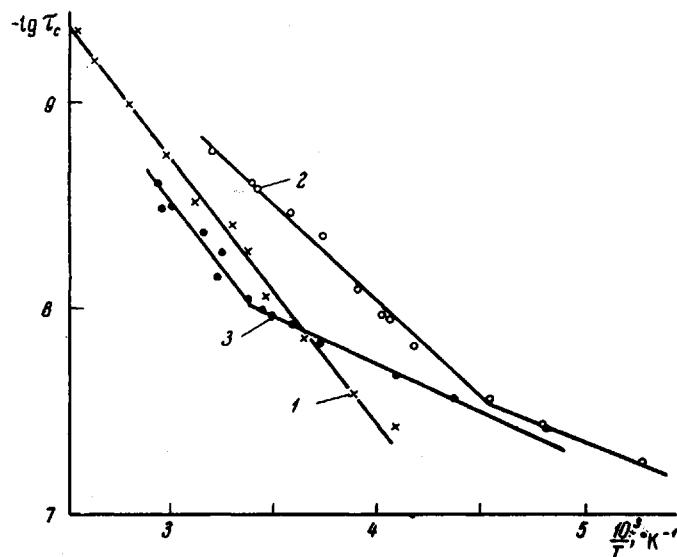


Рис. 4. Зависимость $\lg \tau_c$ от $1/T$ сегментального движения спин-решеточной релаксации. Обозначения те же, что и на рис. 3

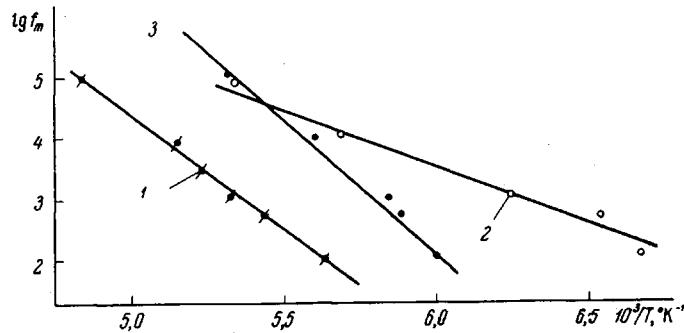


Рис. 5. Зависимость $\lg f_m$ от $1/T$ для α -процесса. Обозначения те же, что и на рис. 3

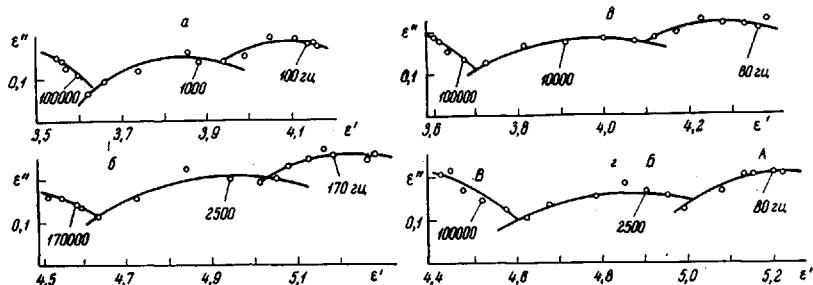


Рис. 6. Круговые диаграммы Коле-Коле обобщенной диэлектрической проницаемости образцов ПУ:

a — чистый ПУ на основе простого ПЭ, 19,5°; *b* — с содержанием 14,8% немодифицированного аэросила, 22°; *c* — чистый ПУ на основе сложного ПЭ, 21,5°; *d* — с содержанием 13,3% аэросила, 22°

уменьшением энергетического барьера активации. На рис. 5 представлены также зависимости $\lg f_m = \phi(1/T)$ для α -процесса диэлектрической релаксации. Расчетные данные по энергиям активации даны в табл. 2.

Расчет времени корреляции τ_c производился, исходя из видоизмененного соотношения Кубо — Томита [23] без учета спектра времен корре-

ляции

$$\frac{T_{1 \text{ мин}}}{T_1} = 0,7017 \left[\frac{\omega \tau_c}{1 + (\omega \tau_c^2)} + \frac{4\omega \tau_c}{1 + 4(\omega \tau_c^2)} \right],$$

где $T_{1 \text{ мин}}$ — минимальное время спин-решеточной релаксации, ω — круговая резонансная частота. Наивероятное время корреляции при температуре минимума T_1 находилось из условия $\omega \tau_c = 0,6158$. Энергии активации определялись по наклону зависимостей $\lg \tau_c = \varphi(1/T)$ при $\tau_c = \tau_0 \exp(U/RT)$.

При расчете энергий активации не учтен широкий спектр времен релаксации, наличие которого вытекает из данных, что в основу расчетов времен корреляции бралось вышеупомянутое уравнение Кубо — Томита, которое не учитывает спектр времен корреляции, и в связи с тем, что в литературе еще нет достаточно обоснованных методов учета спектра при расчете из данных ЯМР [24, 25].

Для процесса реориентации диполей энергии активации рассчитывали по наклону зависимостей $\lg f_m = \varphi(1/T)$ при $f_m = f_0 \exp(U/RT)$.

Релаксационные процессы в поверхностных слоях. Температурные зависимости времени спин-решеточной релаксации T_1 для различных олигомеров с содержанием немодифицированного и модифицированного аэросила представлены на рис. 7. Минимум T_1 образцов, содержащих одинаковое количество мелкодисперсных частиц как немодифицированного, так и модифицированного аэросила (28,8% по весу), смещается в сторону высоких температур и достигает для образцов олигоокситетраметиленгликоля 14,5°, а для образцов олигодиэтиленгликольадипината 11,5°. Как отмечалось ранее, подвижность цепей простого ПЭ больше, чем у сложного. Поэтому ограничение подвижности молекул простого полиэфира проявляется лучше, чем у сложного, что и следует из большего температурного смещения.

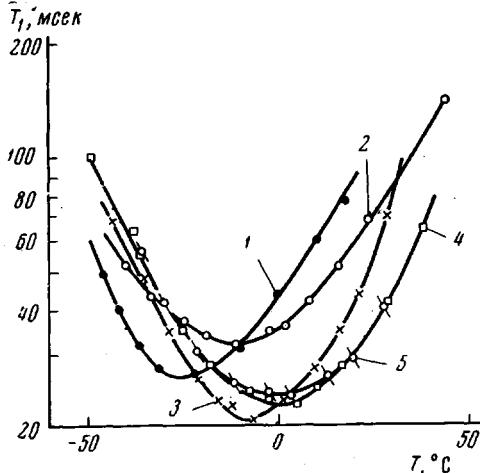


Рис. 7. Температурные зависимости времени спин-решеточной релаксации для различных олигомеров:

чистый олигоокситетраметиленгликоль (1) и с содержанием 28,8% аэросила (2); чистый олигодиэтиленгликольадипинат (3), с содержанием 28,8% немодифицированного аэросила (4) и модифицированного аэросила (5)

Таблица 4
Энергии активации в исследуемых системах, содержащих аэросил (по данным ЯМР)

Содержание аэросила, %		Энергии активации, ккал/моль					
		релаксация сегментов				релаксация узлов ПУ на основе сложного ПЭ	
немодифицированного	модифицированного	простой ПЭ	сложный ПЭ	ПУ на основе ПЭ		релаксация узлов ПУ на основе сложного ПЭ	
		простого	сложного	простого	сложного		
0,0	0,0	6,1	7,34	—	—	—	
28,8	—	5,2	6,47	—	—	—	
	28,8	—	6,47	—	—	—	
0,0	0,0	—	—	4,38	2,0	4,3	
13,3	—	—	—	3,8	1,8	5,7	
	13,3	—	—	—	1,8	6,0	

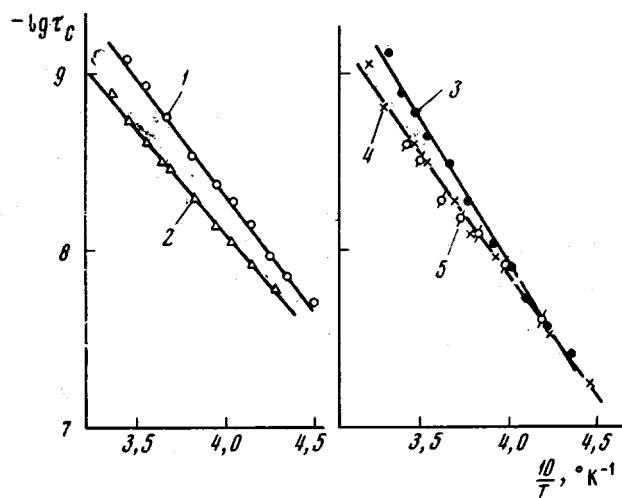


Рис. 8. Зависимость $\lg \tau_c$ от $1/T$. Обозначения те же, что на рис. 7

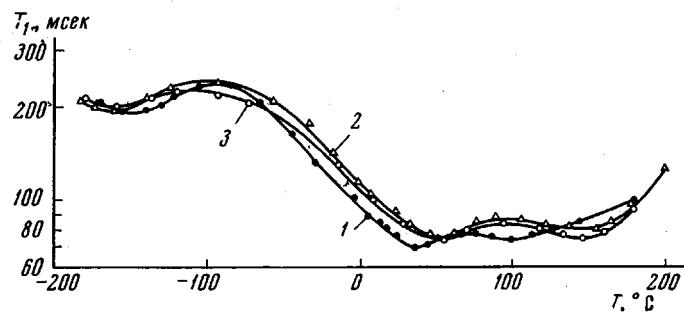


Рис. 9. Температурная зависимость T_1 для ПУ на основе сложного ПЭ:

1 — чистый полиуретан; 2 — полиуретан с содержанием 13,3% немодифицированного аэросила и 3 — 13,3% модифицированного аэросила

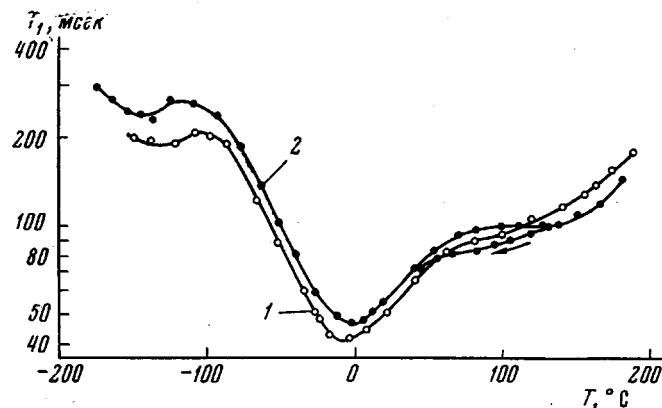


Рис. 10. Температурная зависимость T_1 для ПУ на основе простого ПЭ: 1 — чистый полиуретан; 2 — с содержанием 14,8% немодифицированного аэросила

На рис. 8 представлены зависимости $\lg \tau_c = \phi(1/T)$ для полиэфиров, содержащих аэросил, по наклону которых определены энергии активации (табл. 4). При одинаковом содержании аэросила как модифицированного, так и немодифицированного температурные смещения на границе раздела равны (рис. 7), уменьшения наклона также одинаковые (рис. 8). Энергии активации в ПЭ, содержащих аэросил, уменьшаются.

Из температурных зависимостей T_1 наполненных образцов ПУ на основе сложного ПЭ (рис. 9) и ПУ на основе простого ПЭ (рис. 10) видно, что в образцах, содержащих немодифицированный и модифицированный

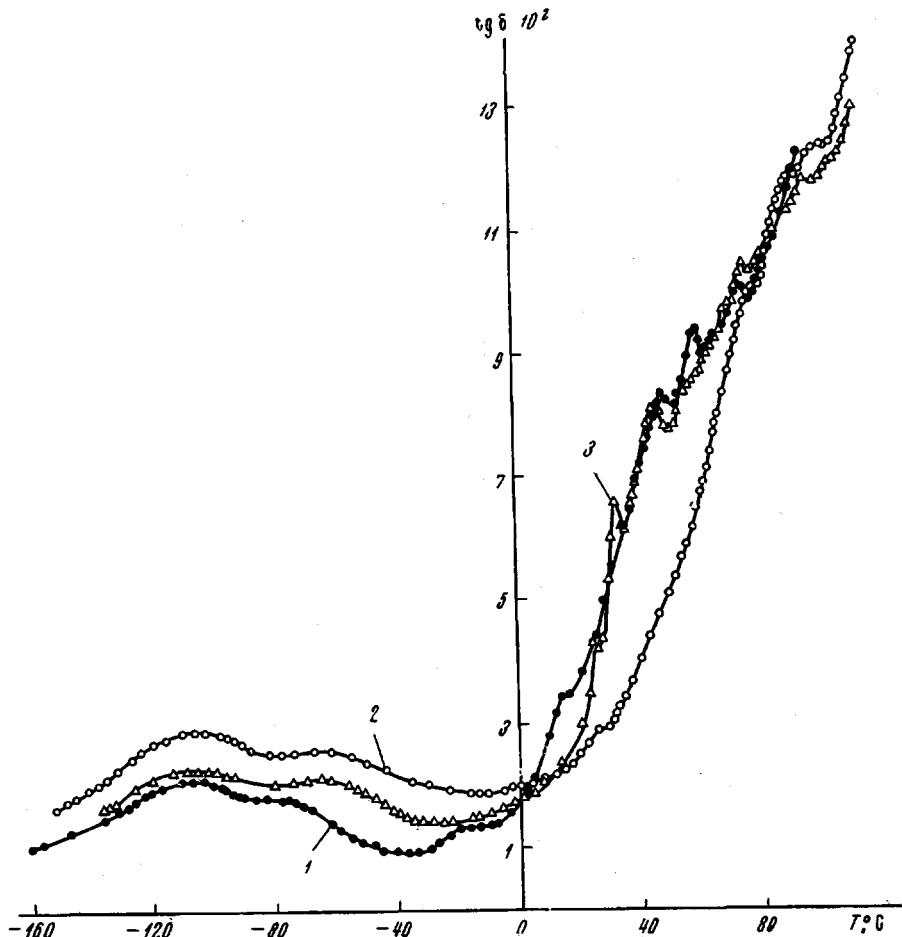


Рис. 11. Температурная зависимость $\tg \delta$ для ПУ на основе сложного ПЭ:
1 — чистый полиуретан; 2 — с содержанием 13,3% немодифицированного аэросила; 3 — с содержанием 13,3% модифицированного аэросила

аэросил, наблюдаются смещения минимумов релаксации, которые мы приписываем движению сегментов и узлов трехмерной физической сетки, в сторону высоких температур, причем для ПУ на основе сложного ПЭ смещения больше. Это свидетельствует о том, что в трехмерном полиуретане на основе сложного ПЭ больше проявляется увеличения эффективной плотности шивки при взаимодействии с твердой подложкой, а также сильнее ограничивается подвижность сегментов. Ограничение подвижности сегментов характерно не только для поверхностных сегментов цепей — сегментов связанных твердой поверхностью наполнителя, а для всего набора сегментов цепей макромолекул поверхностного слоя, влияние поверхности на которые оказывается через сегменты, взаимодействующие

с границей раздела. Изменение свойств граничных слоев от их толщины (концентрации наполнителя или величины общей удельной поверхности частиц) приведено в работах [2–5].

Наблюдаемый гистерезис (рис. 10, кривая 2), петля которого практически замыкается, в противоположность подобным эффектам в кристаллизующихся полимерах, говорит о высокой подвижности физической трехмерной сетки, ее способности к перестройке при повышении температуры и возврату в исходное состояние при понижении, т. е. наблюдается сравнительная легкость разрушения и восстановления сетки.

Вышеизложенные результаты исследования ПУ систем методом ЯМР подтверждаются данными диэлектрической релаксации для исследуемых

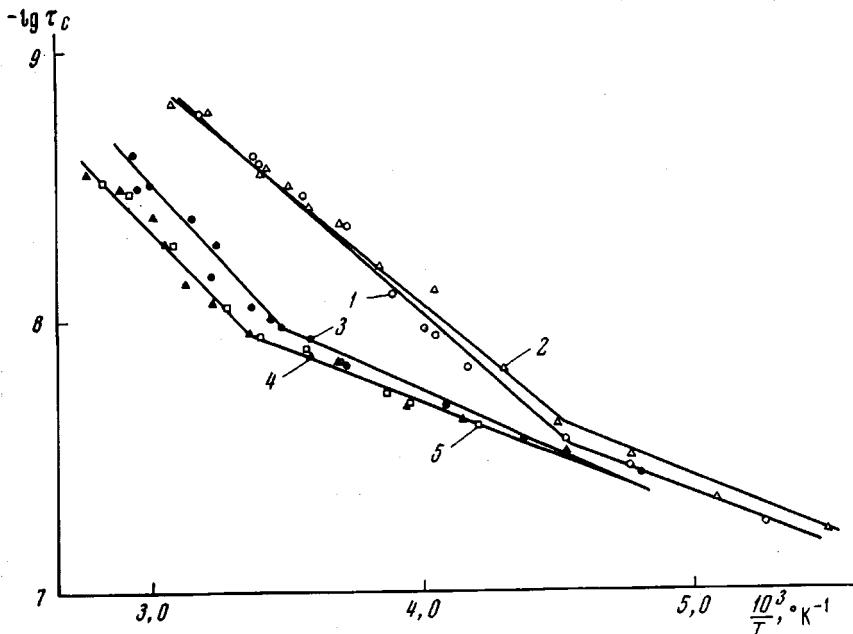


Рис. 12. Зависимость $\lg T_1$ от $1/T$ для спин-решеточной релаксации сегментов ПУ:

1 — чистый ПУ на основе простого ПЭ; 2 — с содержанием 14,8% немодифицированного аэросила; 3 — чистый ПУ на основе сложного ПЭ; 4 — с содержанием 13,3% немодифицированного аэросила и 5 — 13,3% модифицированного аэросила

нами трехмерных ПУ (рис. 11). Если максимум дипольно-группового процесса (a -процесс) незначительно смещается в сторону низких температур, то для b -процесса и процесса релаксации узлов сетки максимум $\text{tg } \delta$ смещается в поверхностных слоях в сторону высоких температур и достигает 13–26°. Следует заметить, что для ПУ с содержанием модифицированного аэросила (рис. 11, кривая 3) наблюдается большое разнообразие в проявлении движений узлов физической сетки от достаточно подвижных, проявляющихся уже при 32°, до малоподвижных; при этом наблюдается тенденция к меньшим температурным смещениям на поверхности модифицированного аэросила, чем на поверхности немодифицированного (рис. 11), что также заметно и из температурной зависимости времени спин-решеточной релаксации T_1 (рис. 9).

Эффект неоднородности среды (эффект Максвелла-Вагнера) в диэлектрической дисперсии, который характерен для объектов с наличными проводящими и непроводящими областями [26], для исследуемых нами систем должен отсутствовать, так как в наших объектах не может быть областей различной проводимости. С другой стороны, данные по смещению области диэлектрической дисперсии в поверхностных слоях столь

хорошо соответствуют данным ЯМР, что указанные температуры смешения не могут быть связаны с эффектом Максвелла-Вагнера.

Исходя из зависимостей $\lg \tau_c = \phi(1/T)$ (рис. 12), определены энергии активации процессов спин-решеточной релаксации образцов ПУ, содержащих аэросил (табл. 4). Как видно, энергии активации в поверхностных слоях ПУ уменьшаются при заторможенном движении соответствующих кинетических единиц. Это объясняется тем, что ограничение подвижностей релаксаторов сопровождается расширением спектра времен релаксации, приводит к возрастанию неоднородности релаксаторов и их разнообразию. Что касается подвижности больших кинетических единиц — структурных молекулярных организаций полиуретанов, то здесь релаксационные спектры не дают столь заметного влияния, и энергия активации увеличивается при заторможенном движении. Это видно из зависимости $\lg \tau_c = \phi(1/T)$ (рис. 13) для подвижности узлов трехмерной физической сетки, а также значений энергии активации, которые увеличиваются в образцах, содержащих частицы аэросила, по сравнению с чистым ПУ (табл. 4). Эти результаты согласуются с данными по энергиям активации работы [27].

Охарактеризовать изменения свойств на границе раздела по сравнению с объемом можно, исходя из характера распределения спектра времен релаксации, который описывается параметром распределения α (рис. 14). Некоторые круговые диаграммы Коле-Коле [28] обобщенной диэлектрической проницаемости $\epsilon'' = \phi(\epsilon')$ для разных образцов полиуретанов приведены на рис. 6. На рисунке видно достаточно четкое разделение в заданном частотном интервале измерений по крайней мере трех процессов: *A* — при более низких частотах; *B* — в среднем диапазоне и *C* — в более высоком частотном диапазоне. Это также говорит о том, что, в противоположность простым линейным некристаллизующимся полимерам, в полиуретановых системах существует больше, чем два релаксационных процесса, что также вытекает из температурных зависимостей T_1 (рис. 3, *a* и *b*) и ясно из их обсуждения.

Так как произвести разделение этих круговых диаграмм Коле-Коле на соответствующие процессы по методу, предложенному в работе [29] достаточно трудно, мы будем характеризовать расширение спектра в поверхностных слоях «кажущимся» параметром $\alpha_{\text{к.д.}}^{\text{K}}$, определенным по окружностям диаграмм Коле-Коле (рис. 6). Наблюдается уменьшение кажущегося параметра распределения спектра времен релаксации в наполненных системах (рис. 14). Как следует из работы [30], увеличение значения α свидетельствует о том, что полимер более однороден по строению. Следовательно, уменьшение кажущегося параметра распределения $\alpha_{\text{к.д.}}^{\text{K}}$ в ПУ системах, содержащих аэросил, говорит о расширении спектра релаксации как олигомерных блоков с собственной гибкостью, так и всей молекулы и ее ответвлений, создавая большее количество релаксаторов, а также о разнообразии узлов трехмерной сетки.

Следует заметить, что, как видно из рис. 14, не наблюдается единого монотонного характера изменения параметра распределения спектра времен релаксации с изменением температуры. При низких температурах с

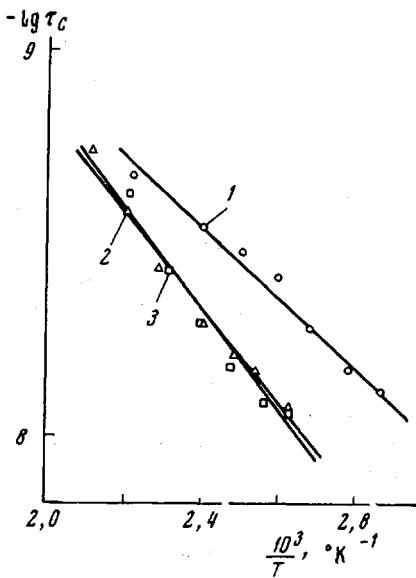


Рис. 13. Зависимость $\lg \tau_c$ от $1/T$ релаксации узлов трехмерной физической сетки. Обозначения те же, что на рис. 11

увеличением температуры существующий спектр распределения времен релаксации незначительно сужается, в то время как при высоких (выше температуры стеклования) спектр сужается достаточно заметно.

Как видно из изложенных результатов исследований полиуретанов, ограничения подвижностей цепей на границе раздела фактически одинаковые как на немодифицированном, так и на модифицированном аэросиле при тенденции к меньшим температурным смещениям на невзаимодействующей поверхности (смещения минимумов T_1 (рис. 9, 10) и максимумов $\text{tg } \delta$ (рис. 11) достаточно мало отличаются). Это говорит о том, что, даже для полимеров с сильно взаимодействующими функциональными группами,

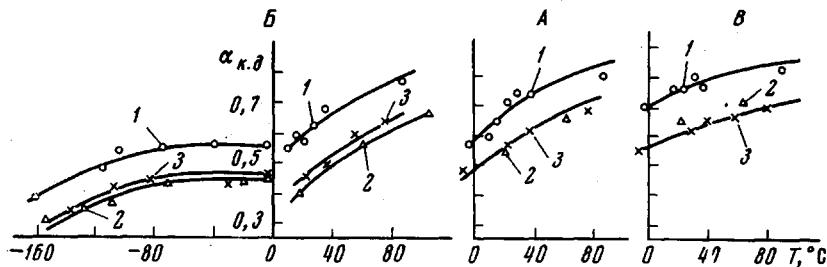


Рис. 14. Температурная зависимость параметров распределения времен релаксации для образцов ПУ. Обозначения те же, что на рис. 11. А, Б и В — см. текст

ми, изменение подвижности в поверхностных слоях относительно мало зависит от того, взаимодействует ли полимер энергетически с поверхностью, а значит изменение молекулярной подвижности на границе раздела определяется преимущественно уменьшением числа возможных конформаций, которые макромолекула может принять на границе раздела. Это соответствует данным работ [2—5].

В заключение авторы выражают благодарность В. А. Шевелеву за предоставленную возможность снять данные на импульсном спектрометре ЯМР и помочь в работе.

Выводы

1. Исследована протонная спин-решеточная и диэлектрическая релаксация полиуретанов различной природы, а также исходных продуктов их получения. Показано существование одного релаксационного процесса T_1 , как для простого, так и сложного полизифиров, обусловленного движением молекулярных цепей полизифиров и их сегментов, причем подвижность их для простого ПЭ больше, чем для сложного полизифира. Установлено, что в трехмерных полиуретанах наряду с релаксацией сегментов цепей и групп, существует переход T_1 и $\text{tg } \delta$ при более высоких температурах, связанный вероятно, с подвижностью узлов физической трехмерной сетки.

2. Показано, что в тонких слоях олигомеров по сравнению с полимерами в объеме наблюдается смещение минимума T_1 в сторону более высоких температур.

3. Установлено, что для полиуретановых систем, содержащих мелкодисперсные частицы как модифицированного, так и немодифицированного аэросила наблюдается смещение минимумов T_1 и максимумов $\text{tg } \delta$ процессов релаксации в сторону высоких температур. Температурные смещения минимума T_1 и максимума $\text{tg } \delta$ релаксации групп, в сторону более низких температур, незначительны.

4. Из зависимостей $\lg \tau_c = \varphi(1/T)$ и $\lg f_m = \varphi(1/T)$ определены энергии активации. Для спин-решеточной и диэлектрической релаксации узлов трехмерной физической сетки энергии активации увеличиваются в поверхностных слоях ПУ, а для процессов релаксации групп и сегментов цепей

полиуретанов и исходных олигомеров — уменьшаются по сравнению с объемом.

5. Исходя из круговых диаграмм Коле-Коле, рассчитан параметр распределения спектра времен релаксации и построены зависимости $\alpha = \phi(T^\circ C)$, анализ которых также позволил показать, что в системах, содержащих аэросил, спектр релаксации расширяется для всех кинетических единиц, ответственных за соответствующие релаксационные переходы.

6. Установлено, что ограничения подвижностей цепей на границе раздела примерно одинаковы как на модифицированном, так и на немодифицированном аэросиле, т. е. изменение молекулярной подвижности в поверхностных слоях даже для полимеров с сильно взаимодействующими функциональными группами относительно мало зависит от того, взаимодействует ли полимер энергетически с поверхностью. На этом основании можно сделать вывод о том, что изменение молекулярной подвижности на границе раздела определяется преимущественно уменьшением числа возможных конформаций, которые макромолекула может принять на границе раздела.

Институт химии
высокомолекулярных соединений
АН УССР

Поступила в редакцию
8 XII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Липатов, Физико-химия наполненных полимеров, изд-во «Наукова думка», 1967.
2. Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., А9, 1430, 1965.
3. Ю. С. Липатов, Ф. Г. Фабуляк, Высокомолек. соед., А10, 1605, 1968.
4. Ю. С. Липатов, Ф. Г. Фабуляк, Поверхностные явления в полимерах, изд-во «Наукова думка», 1970.
5. Ю. С. Липатов, Ф. Г. Фабуляк, Высокомолек. соед., А11, 708, 1969.
6. Л. М. Сергеева, Ю. С. Липатов, Н. И. Бинькевич, Высокомолек. соед., А9, 2672, 1967.
7. W. P. Slichter, J. Polymer Sci., C14, 42, 1966.
8. H. Y. Cargé, E. M. Purkell, Phys. Rev., 94, 630, 1954.
9. В. А. Шевелев, Приборы и техника эксперимента, 3, 135, 1965.
10. А. Е. Несторов, Ю. С. Липатов, Н. А. Пилигина, Высокомолек. соед., Б9, 695, 1967.
11. A. Lösche, J. Phys. Chem., 202, 95, 1953.
12. A. Lösche, Z. phys. Chem., 201, 302, 1952.
13. G. Breigleb, Zwischenmolekulare Kräfte, Karlsruhe, 1948.
14. П. М. Бородин, Е. Н. Светницкий, Сб. Ядерный магнитный резонанс, вып. 2, Изд-во ЛГУ, 1968, стр. 54.
15. П. М. Бородин, Е. Н. Светницкий, Сб. Ядерный магнитный резонанс, вып. 4, Изд-во ЛГУ, 1965, стр. 76.
16. Дж. Х. Саундерс, К. К. Фриш, Химия полиуретанов, изд-во «Химия», 1968.
17. J. C. Rodon, J. Organ. Chem., 23, 1594, 1958; 24, 83, 1959.
18. B. Reillys, M. Orgchin, Paper presented at the American Chemical Society Meeting, Atlantic City, Sept. 1956.
19. Л. М. Сергеева, Ю. С. Липатов, Н. И. Бинькевич, Синтез и физико-химия полиуретанов, изд-во «Наукова думка», 1967, стр. 131.
20. И. М. Эрлих, Н. П. Апухтина, Л. Я. Раппопорт, Промышленность синтетического каучука, 1966, вып. 3, 53.
21. J. Ihid, M. Ito, M. Tagaupauji, J. Polymer Sci., 3, 87, 1965.
22. G. Ichida, Kolloid-Z., 49, 200, 1964.
23. R. Kubo, K. Tomita, J. Phys. Soc., Japan, 9, 888, 1954.
24. Г. П. Михайлов, В. А. Шевелев, Высокомолек. соед., 8, 763, 1542, 1966.
25. Г. П. Михайлов, В. А. Шевелев, Высокомолек. соед., А9, 2442, 1967.
26. В. Браун, Диэлектрики, Изд-во иностр. лит., 1961, стр. 265.
27. Ю. С. Липатов, Т. Э. Геллер, Высокомолек. соед., А9, 222, 1967.
28. K. S. Cole, R. H. Cole, J. Chem. Phys., 2, 314, 1941.
29. R. H. Cole, D. W. Davidson, J. Chem. Phys., 20, 1389, 1952.
30. Ю. В. Зеленев, Г. М. Бартенев, Укр. физич. ж., 12, 888, 1967.

MOLECULAR MOTION IN POLYURETHANE SURFACE LAYER

F. G. Fabulyak, Yu. S. Lipatov

Summary

Molecular motion in polyurethanes of different nature and in their initial products has been studied by means of NMR and dielectric methods. In the oligoethers and oligoesters one relaxation process is observed (T_1) related to molecular motion of the oligomer chains and segments. In three dimensional polyurethanes there is also transition (T_1 and $\text{tg } \delta$) at higher temperatures probably related to the motion of the network knots. The oligomeric and polyurethane systems containing modified and unmodified aerosil show shift of minima of T_1 and maxima of $\text{tg } \delta$ into the higher temperatures. Temperature shifts of T_1 minima and $\text{tg } \delta$ maxima into the lower temperatures are minor. Activation energies of relaxation of the physical network knots are higher in the surface layers, the ones for the other processes are decreased. Coming from the fact that modified and unmodified aerosils show similar effects on the molecular motion, it has been proposed that changing in molecular motion on the interphase is due to decrease of number of possible conformations which can be attained by the macromolecule on the interphase.
