

УДК 541.64 : 543.422 : 539.2

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ  
В ИЗОЦИАНУРАТСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРАХ  
МЕТОДОМ РЕЛАКСАЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ**

**Г. Н. Петров, Г. М. Бартенев, Н. М. Лялина,  
П. А. Савинский**

Методом релаксационной спектрометрии исследован механизм структурообразования в изоциануратсодержащих полимерах. Обнаружено пять релаксационных механизмов. Оценка энергий активации и размиров кинетических единиц элементарных релаксационных процессов позволяет сделать заключение о сложной структуре исследованных систем.

Одной из основных задач физико-химической механики полимеров является создание полимерных материалов с заданными свойствами, определямыми их структурными особенностями [1]. В связи с этим мы исследовали механизм структурообразования в изоциануратсодержащих полимерах, методы получения которых описаны в [2–4]. Вообще процессам структурообразования каучукоподобных полимеров посвящено много работ [5–11].

С целью выяснения механизма этих процессов пользовались методом релаксационной спектрометрии [6, 7, 12–15]. Релаксационная спектрометрия позволяет определять природу и размер структурных элементов (кинетических единиц), основные молекулярно-кинетические характеристики, в первую очередь, времена релаксации, образующие релаксационный спектр.

В полимерах релаксационные процессы состоят из набора различных механизмов быстрой и медленной релаксации. С повышением температуры явление последовательного «включения» все менее подвижных кинетических единиц наблюдается в процессе релаксации напряжения при переходе от малых к большим временам наблюдения [6, 7].

Для изучения быстрых релаксационных процессов релаксационная спектрометрия применяет динамические механические методы, так как период частотных воздействий можно сделать практически сколь угодно малым, сравнимым с тем или иным временем релаксации. Для исследования медленных релаксационных процессов используются статические методы — ползучесть и релаксация напряжения.

Исследование релаксационных процессов изоциануратсодержащих полимеров динамическим методом проводили на частотном релаксометре типа Александрова — Гаева в интервале температур — 100–150°. При этом определяли коэффициент механических потерь при частоте  $\nu = 0,14$  колебаний/мин. Каждый четко выраженный релаксационный процесс, характеризуемый временем релаксации  $\tau_i$  и энергией активации  $U_i$ , проявляется на температурной зависимости коэффициента механических потерь  $\chi$  в виде максимума, причем  $\tau_i$  определяется известной формулой

$$\tau_i = B_i \exp(U_i/kT), \quad (1)$$

где  $U_i$  — энергия активации  $i$ -го процесса релаксации,  $B_i$  — предэкспоненциальный коэффициент,  $k$  — константа Больцмана,  $T$  — абсолютная температура.

На рис. 1 приведена температурная зависимость  $\chi$  исследованных полимеров с различным содержанием 2,4-толуилендиизоцианата (ТДИ). При низких температурах максимум механических потерь для структурированного олигодиена (ОДДИ), не содержащего избыточного ТДИ, имеет место при  $-75^\circ$ ; для полимера с содержанием ТДИ 15% при  $-73^\circ$ ;

с содержанием ТДИ 30% при  $-70^\circ$ ; с 45%-ным содержанием ТДИ при  $-65^\circ$ . (ОДДИ с  $M=4000$  содержал 80% дивинила и 20% изопрена.) Наблюдаемые низкотемпературные процессы связаны с процессом стеклования исследованных систем [7].

Максимум механических потерь наблюдается при  $T_{\max}$  — температуре механического стеклования, зависящей от частоты. При этой температуре имеет место условие [7]

$$\omega\tau=10, \quad (2)$$

где  $\tau$  — время релаксации при  $T=T_{\max}$ ,  $\omega$  — круговая частота.

Рис. 1. Температурная зависимость  $\chi$  изоциануратсодержащих полимеров при избытке ТДИ, равном 0 (1), 15 (2), 30 (3) и 45 вес.% (4)

Механизм процесса стеклования эластомеров можно представить себе как процесс, обусловленный подвижностью свободных сегментов. Для сегмента  $B_1=5 \cdot 10^{-12}$  сек. Учитывая, что при  $T_{\max} \tau_1=6,7 \cdot 10^2$  сек., получим, что для структурированного ОДДИ энергия активации процесса стеклования  $U_1$  составляет 13,1 ккал/моль, в то время как для материала с содержанием ТДИ 45 вес.% она составляет 13,6 ккал/моль. При этом время релаксации  $\tau_1$  процесса стеклования при  $20^\circ$  (если не учитывать температурную зависимость энергии активации  $U_1$ ) изменяется от  $3 \cdot 10^{-3}$  до  $9 \cdot 10^{-3}$  сек.

Следует отметить, что введение ТДИ в исходную систему резко снижает фон механических потерь, однако дальнейшее увеличение содержания ТДИ приводит к повышению коэффициента механических потерь.

Для всех исследованных нами систем при  $T=-10^\circ$  наблюдается слабый максимум механических потерь. Кроме того, для образца, содержащего 15 вес.% ТДИ, наблюдается максимум потерь при  $40^\circ$ . При  $80-90^\circ$  и  $115-120^\circ$  обнаружены две высокотемпературные области релаксации (рис. 1). На природе вышеуказанных релаксационных процессов остановимся ниже.

Таким образом, для исследованных нами систем наблюдаются две низкотемпературные и две высокотемпературные области релаксации. Кроме того, для образца с 15%-ным содержанием ТДИ наблюдается третий высокотемпературный максимум механических потерь.

Как было показано в серии работ [6, 7, 12-14], процесс релаксации напряжения определяется набором различных релаксационных механизмов и при заданной деформации  $\varepsilon=\text{const}$  может быть выражен суммой экспонент

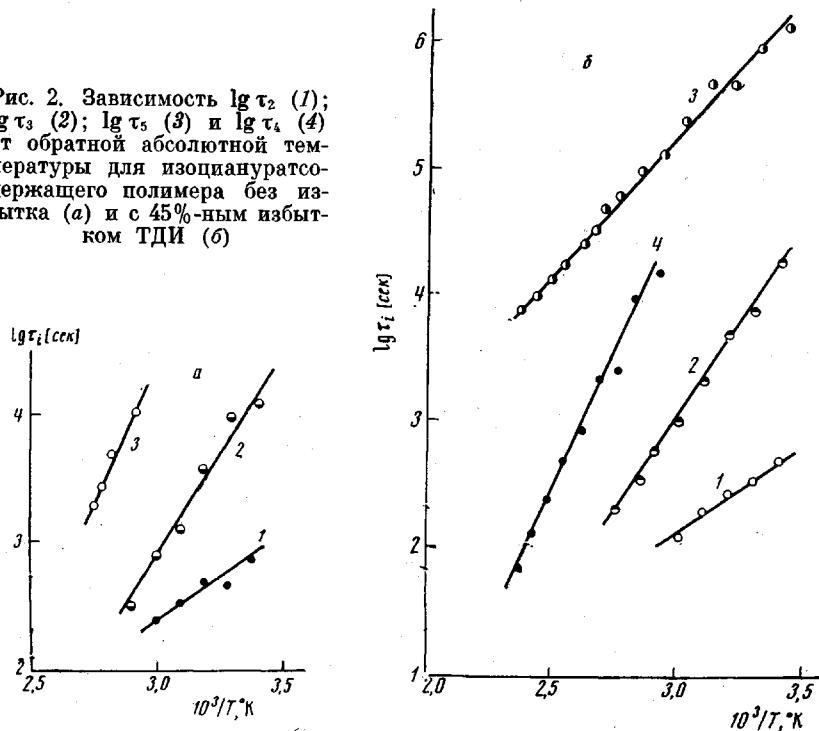
$$\sigma(t)=\varepsilon E(t)=\varepsilon \sum_{i=1}^n E_i e^{-t/\tau_i}, \quad (3)$$

где  $E(t)$  — релаксирующий модуль;  $E_i$  — коэффициент с размерностью модуля упругости, величина которого указывает на относительный вклад  $i$ -го релаксационного процесса. Каждый из релаксационных механизмов более строго следует характеризовать непрерывным спектром времен релаксации, распределенным преимущественно около  $\tau_i$ .

Кривые релаксации напряжения для исследованных полимеров снимали при  $\epsilon=20\%$  в интервале температур  $20-150^\circ$ . Обработку экспериментальных данных по релаксации напряжения проводили графоаналитическим методом релаксационной спектрометрии [6, 7, 12-14].

Для полимера, не содержащего ТДИ в избытке, процесс релаксации напряжения характеризуется тремя дискретными временами релаксации, в то время как для полимеров с избыточным содержанием ТДИ кривая релаксации напряжения характеризуется четырьмя временами релаксации.

Рис. 2. Зависимость  $\lg \tau_2$  (1);  $\lg \tau_3$  (2);  $\lg \tau_5$  (3) и  $\lg \tau_4$  (4) от обратной абсолютной температуры для изоциануратодержащего полимера без избытка (а) и с 45%-ным избытком ТДИ (б)



Для определения природы релаксационных механизмов мы попытались оценить  $U_i$  элементарных процессов релаксации напряжения. При этом необходимо знать коэффициент  $B_i$ . Так как  $B_i$  неизвестен для медленных процессов, мы определяли температурный коэффициент времени релаксации  $\alpha_i = d \ln \tau_i / d(1/kT)$ . Если в рассматриваемом температурном интервале энергия активации не зависит от температуры, то температурный коэффициент  $\alpha_i$  совпадает по величине с энергией активации  $U_i$ .  $\alpha_i$  отдельных процессов релаксации определяли из угла наклона зависимостей  $\lg \tau_i$  от обратной абсолютной температуры с использованием формулы (2).

Для полимера, не содержащего ТДИ в избытке, медленная стадия физической релаксации характеризуется двумя релаксационными механизмами ( $\tau_2 \sim 10^3$  сек. и  $\tau_3 \sim 10^4$  сек. при  $20^\circ$ ) с  $\alpha_2=7$  и  $\alpha_3=14$  ккал/моль, причем  $B_i$  (формула (2)) равны  $B_2=10^{-3}$  сек. и  $B_3=10^{-8}$  сек. соответственно (рис. 2, а). При температурах выше  $70^\circ$  начинает проявляться более медленный релаксационный процесс с  $\alpha_4=21$  ккал/моль. Следует отметить, что структурированный ОДДИ имел слабую пространственную сетку с равновесным модулем  $E_\infty=6$  кГ/см<sup>2</sup>.

При введении избыточного количества ТДИ проявляется релаксационный процесс (рис. 2, б) с  $\alpha_4=10$  ккал/моль ( $\tau_4 \sim 10^6$  сек. при  $20^\circ$ ). Этот процесс не наблюдается в структурированном ОДДИ. При избыточном содержании ТДИ так же, как и в исходном структурированном ОДДИ, наблюдаются релаксационные процессы с  $\alpha_2=7$  и  $\alpha_3=14$  ккал/моль и более медленный процесс с  $\alpha_5=21$  ккал/моль.

Нами была проведена оценка размеров кинетических единиц элементарных релаксационных процессов [6, 15], согласно следующей формуле для объема  $\omega_i$  кинетической единицы:

$$\omega_i = [B_i^3 (6kT/\rho)^3]^{1/5}, \quad (4)$$

где  $\rho$  — плотность полимера;  $\omega_i \approx a_i^3$ ,  $a_i$  — линейный размер кинетических единиц. Размеры кинетических единиц для полимера с избыточным содержанием ТДИ (45 вес. %) приведены в таблице. Оказалось, что увеличение

**Релаксационные характеристики изоциануратсодержащего полимера**  
(При избытке ТДИ, 45 вес. %)

$i$	$\alpha_i$ , ккал/моль	$B_i$ , сек.	$\omega_i$ , см <sup>3</sup>	$a_i$ , см
1	13,6	$5 \cdot 10^{-12}$	$1 \cdot 10^{-21}$	$1 \cdot 10^{-7}$
2	7	$1 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-12}$	$2 \cdot 10^{-4}$
3	14	$2 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-15}$	$2 \cdot 10^{-5}$
4	10	$5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-12}$	$8 \cdot 10^{-4}$
5	24	$1 \cdot 10^{-9}$	$4 \cdot 10^{-19}$	$8 \cdot 10^{-7}$

содержания ТДИ в основном существенно сказывается на размерах кинетических единиц четвертого процесса релаксации ( $i=4$ ), не проявляющемся в отсутствие ТДИ. Так, при содержании ТДИ 15, 30 и 45 вес. % коэффициент  $B_4$  соответственно равен:  $B_4' = 2 \cdot 10^{-4}$  сек.,  $B_4'' = 10^{-2}$  сек.,  $B_4''' = 5 \cdot 10^{-2}$  сек. и  $a_4' = 10^{-4}$  см,  $a_4'' = 5 \cdot 10^{-4}$  см и  $a_4''' = 8 \cdot 10^{-4}$  см. Размеры кинетических единиц четвертого релаксационного процесса практически совпадают с данными оптической микроскопии (рис. 3).

Анализ значений температурных коэффициентов времени релаксации второго процесса  $\alpha_2$  показывает, что величина  $\alpha_2$  близка по значению к энергии активации вязкого течения и медленной стадии физической релаксации дивинилового каучука (5–7 ккал/моль). В то же время значение коэффициента  $B_2 = 10^{-3}$  сек. значительно больше  $B_1$  для сегмента ( $B_1 = 5 \cdot 10^{-12}$  сек.). Учитывая, что исследуемые полимеры содержат олигодиен с преимущественным содержанием дивинила, можно предположить, что второй релаксационный механизм ( $i=2$ ) связан с перестройкой структуры микроблоков (доменов), содержащих преимущественно звенья дивинила. Для упорядоченных микроблоков (доменов) надмолекулярной структуры, если их считать кинетическими единицами процесса релаксации, энергия активации должна быть на два-три порядка выше вследствие их громоздкости. Поэтому следует предположить, как и в случае вязкого течения, что разрушение и образование доменов происходит путем индивидуального отрыва или прилипания сегментов как отдельных кинетических единиц. Так как этот процесс многократный, то время жизни упорядоченных микроблоков велико по сравнению с временем «оседлой» жизни свободных сегментов.

Следующий релаксационный процесс с  $\alpha_3 = 14$  ккал/моль, по-видимому, связан с перестройкой надмолекулярной структуры олигодиеновых участков. Этому процессу соответствует первый релаксационный процесс ( $i=1$ ), обусловленный изменением подвижности свободных сегментов в процессе стеклования олигодиеновых участков.

Четвертый процесс обусловлен перегруппировкой частиц тримеризованного ТДИ, имеющих коллоидные размеры. Самый медленный процесс релаксации ( $i=5$ ) связан, по-видимому, с разрушением водородных связей, так как величина  $\alpha_5$  совпадает с энергией активации разрыва водородных связей [14, 16, 17].

Представляло интерес оценить температуру проявления релаксационных механизмов, обнаруженных методом релаксации напряжения, на тем-

пературной зависимости коэффициента механических потерь, исходя из условия (2) и зная  $B_i$  и  $\alpha_i$  указанных механизмов.

Оказалось, что второй релаксационный механизм, характеризуемый  $\alpha_2=7 \text{ ккал/моль}$  и  $B_2=10^{-3} \text{ сек.}$ , должен проявляться при  $-10^\circ$ , третий релаксационный механизм ( $\alpha_3=14 \text{ ккал/моль}$  и  $B_3=10^{-6} \text{ сек.}$ ) — при  $90^\circ$ ;

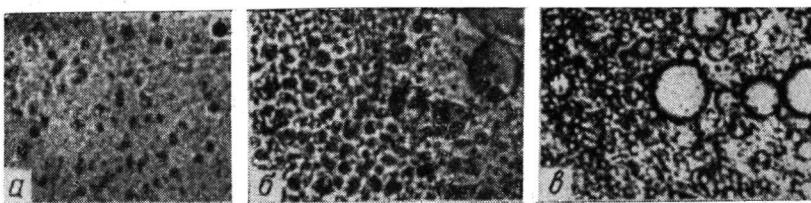


Рис. 3. Микрофотографии изоциануратсодержащих полимеров с избытком ТДИ, равным 15 (a), 30 (b) и 45 вес.% (c);  $\times 400$

четвертый релаксационный механизм ( $\alpha_4=10 \text{ ккал/моль}$ ), обнаруживающийся только при избыточном содержании ТДИ, должен проявляться в случае 15, 30 и 45 вес.% ТДИ при  $40^\circ$  ( $B_4'=2 \cdot 10^{-4} \text{ сек.}$ ),  $180^\circ$  ( $B_4''=10^{-2} \text{ сек.}$ ) и при  $200^\circ$  ( $B_4'''=5 \cdot 10^{-2} \text{ сек.}$ ) соответственно. Пятый механизм релаксации ( $\alpha_5=21 \text{ ккал/моль}$ ,  $B_5=10^{-9} \text{ сек.}$ ) должен проявляться при  $115^\circ$ .

Из рис. 1 видно, что получено хорошее соответствие расчетных и экспериментальных данных для максимумов коэффициента механических потерь.  $T_{\max}=180$  и  $200^\circ$  лежат за пределами исследованного температурного интервала.

Таким образом, в изоциануратсодержащих полимерах методом релаксационной спектрометрии обнаружено пять релаксационных механизмов.

Первый релаксационный механизм связан с подвижностью свободных сегментов в процессе стеклования олигодиеновых участков; второй — с перестройкой надмолекулярной структуры эластичных блоков, содержащих преимущественно звенья дивинила. Низкотемпературный максимум механических потерь, обусловленный изменением сегментальной подвижности в процессе стеклования участков, содержащих звенья дивинила, должен проявляться при более низких температурах, чем первый релаксационный процесс, и поэтому не был нами обнаружен. Третий релаксационный механизм связан с перестройкой надмолекулярной структуры олигодиеновых блоков. Четвертый — проявляется только для систем, содержащих ТДИ в избытке, и связан с образованием включений триизоциануратных циклов коллоидных размеров ( $1-8 \text{ мкм}$ ). Ввиду только частичной совместимости олигодиеновых блоков с триизоциануратными, размеры последних возрастают с увеличением содержания ТДИ. Пятый релаксационный механизм, обнаруженный для всех исследованных систем, связан, по-видимому, с перестройкой сетки, образованной водородными связями.

Таким образом, метод релаксационной спектрометрии позволяет сделать заключение о сложной микрогетерогенной структуре изоциануратсодержащих полимеров. Эти полимеры содержат эластичные домены, состоящие преимущественно из звеньев дивинила ( $U_2=7 \text{ ккал/моль}$ ), эластичные олигодиеновые домены ( $U_3=14 \text{ ккал/моль}$ ) и жесткие изоциануратные домены коллоидных размеров ( $U_4=10 \text{ ккал/моль}$ ). Следует отметить важную роль водородных связей ( $U_5=21 \text{ ккал/моль}$ ) в этих системах: их концентрация возрастает с увеличением содержания ТДИ, что приводит к упрочнению переходных слоев на границе раздела фаз эластичных и жестких блоков.

## ЛИТЕРАТУРА

1. П. А. Ребиндер, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 8, 162, 1963; Сб. Физико-химическая механика дисперсных структур, «Наука», 1966, стр. 3.
2. П. А. Савинский, И. М. Эрлих, Г. Н. Петров, Л. Я. Раппопорт, Ф. С. Коган, Пласт. массы, 1971, № 9, 48.
3. И. Б. Белов, П. А. Савинский, О. М. Шибанова, Каучук и резина, 1971, № 2, 35.
4. Г. К. Романовский, Л. Я. Раппопорт, Н. Г. Павлов, Г. Н. Петров, Высокомолек. соед., A14, 2241, 1972.
5. А. С. Кузьминский, А. А. Берлин, С. Н. Аркина, Сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1973, стр. 239.
6. Г. М. Бартенев, Н. М. Лялина, Высокомолек. соед., A12, 368, 922, 1970; Докл. АН СССР, 201, 1130, 1971.
7. Г. М. Бартенев, Н. М. Лялина, В. М. Стороженко, Высокомолек. соед., A15, 1450, 1973.
8. В. А. Каргин, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский, Коллоидн. ж., 19, 131, 1957.
9. Ю. К. Овчинников, Г. С. Маркова, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 170, 1308, 1966; Высокомолек. соед., A11, 329, 1969.
10. Г. М. Бартенев, Л. Г. Глухаткина, Высокомолек. соед., A10, 400, 1968.
11. С. А. Аржаков, Н. Ф. Бакеев, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A15, 1154, 1973.
12. Г. М. Бартенев, А. В. Брюханов, Уч. зап. МГПИ, 56, 109, 1960.
13. А. В. Тобольский, K. Murakami, J. Polymer Sci., 40, 443, 1959.
14. А. В. Тобольский, Свойства и структура полимеров, «Химия», 1964.
15. Г. М. Бартенев, Н. В. Ермилова, Сб. Физико-химическая механика дисперсных структур, «Наука», 1966, стр. 378.
16. Дж. Х. Саундрес, К. К. Фриш, Химия полиуретанов, «Химия», 1968.
17. Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, Л. М. Сергеева, Структура и свойства полиуретанов, «Наукова думка», 1970.