

© 1990 г. И. И. Перепечко, А. В. Максимов, У. К. Стирна

## ДИНАМИЧЕСКИЕ ВЯЗКОУПРУГИЕ СВОЙСТВА ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИЭФИРУРЕТАНА

На низкочастотном акустическом спектрометре в интервале 77–520 К измерены динамический модуль сдвига, тангенс угла механических потерь и скорость низкочастотных сдвиговых волн в полиэфируретане пластифицированном *трист-(β-хлорэтил)fosфатом* (TXЭФ). При его концентрациях <0,03 весовых долей наблюдается эффект антипластификации. При температурах 77–113 К при содержании TXЭФ от 0 до 0,2 весовых долей имеет место аномальная зависимость динамического модуля сдвига от концентрации TXЭФ: модуль возрастает при увеличении концентрации пластификатора.

Одними из наиболее широко используемых в промышленности теплоизоляторов являются вспененные ПУ. Для повышения огнестойкости пенополиуретанов в их состав в качестве антипирена довольно часто включают *трист-(β-хлорэтил)fosфат* (TXЭФ) [1]. Обнаружено, что TXЭФ существенно изменяет механические свойства пенополиуретанов, являясь для них эффективным пластификатором [2]. Однако непосредственное изучение влияния TXЭФ на механические свойства пенополиуретанов затруднено, поскольку эти свойства в значительной степени зависят также от морфологической структуры пенопласта, т. е. от размера и количества закрытых ячеек и их ориентации [3–5]. В связи с этим предпринято исследование влияния TXЭФ на динамические механические свойства невспененных композиций, представляющих собой сплавы полиэфируретаны (ПЭУ).

Использовали ПЭУ, полученные из смеси гидроксилсодержащих соединений (ГСС) (глициероформиат, оксиэтилированный ксилит и оксиэтилированный этилендиамин в массовых соотношениях 6 : 3 : 1 соответственно) и полиизоцианата. Пластификатор TXЭФ смешивали совместно с исходными ГСС и полиизоцианатом до полимеризации, и пластификацию осуществляли в процессе образования спшитого полимера; при этом TXЭФ выполнял функции общего растворителя и способствовал протеканию реакции ГСС и полиизоцианата в гомогенной фазе [6]. Концентрация с пластификатора в смеси менялась от 0 до 0,2 вес. долей. После выдержки в течение 24 ч при 293 К образцы термоотверждали в следующем режиме: 308 К – 24 ч; 328 К – 24 ч; 338 К – 24 ч; 368 К – 96 ч, а затем охлаждали со скоростью 1 К/мин.

На низкочастотном акустическом спектрометре [7] в интервале температур 77–520 К измеряли динамический модуль упругости при сдвиге  $G'$ , тангенс угла механических потерь  $\operatorname{tg} \delta$  и скорость сдвиговых волн  $C_s$  в системе ПЭУ – TXЭФ.

Температурные зависимости измеренных динамических характеристик дают важную информацию о структуре системы ПЭУ – TXЭФ и характере релаксационных процессов. Обычно о размораживании молекулярной подвижности того или иного типа судят по появлению пиков потерь на температурной зависимости  $\operatorname{tg} \delta(T)$ . Для системы ПЭУ – TXЭФ обнаружены четыре пика потерь (рис. 1). Наиболее интенсивный из них  $\alpha$ -пик. Введение TXЭФ приводит к уширению данного пика и смещению его в сторону более низких температур. При этом температура  $\alpha$ -пика ( $T_\alpha$ ) меняется линейно от 439 К для чистого ПЭУ до 381 К для системы ПЭУ – TXЭФ, содержащей 0,2 вес. доли TXЭФ.

При  $T_\alpha=348$  К на зависимости  $\operatorname{tg} \delta(T)$  обнаружен  $\alpha'$ -пик, положение которого не меняется при увеличении концентрации TXЭФ от 0 до 0,2 вес. долей, при этом, однако, из-за смещения  $\alpha$ -пика происходит частичное наложение  $\alpha$ - и  $\alpha'$ -пиков, приводящее к общему уширению пика потерь

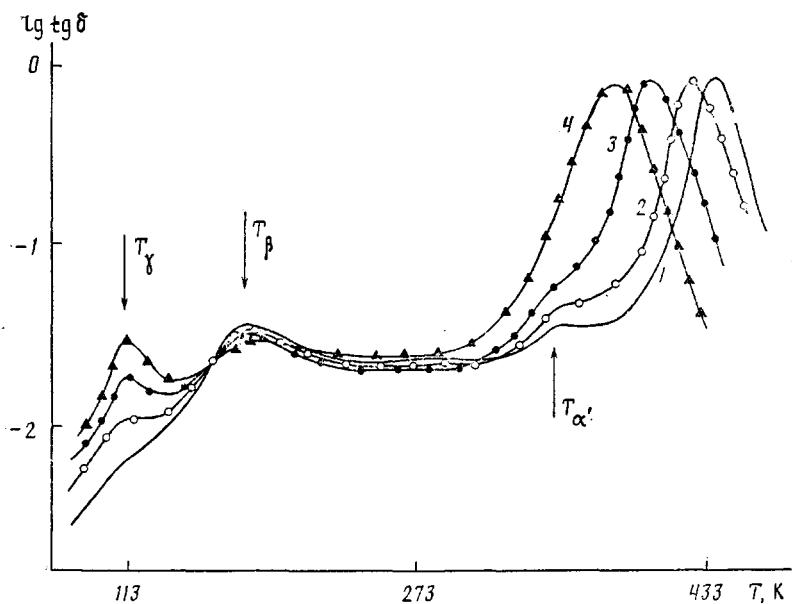


Рис. 1. Температурные зависимости тангенса угла механических потерь образцов ПЭУ с различным содержанием ТХЭФ. Здесь и на рис. 2 и 4 содержание ТХЭФ 0 (1); 0,06 (2); 0,16 (3) и 0,2 (4)

в главной релаксационной области (рис. 1). Существование обнаруженного нами релаксационного  $\alpha'$ -процесса подтверждается результатами дилатометрических исследований системы ПЭУ – ТХЭФ [6]. Авторами работы [6] при  $T_{\alpha'} = 328$  К обнаружен переход, положение которого также не меняется при увеличении  $c$  от 0 до 0,2 вес. долей. Имеющееся различие между  $T_{\alpha'}$  и  $T_{\alpha'^*}$  обусловлено тем, что эти значения получены в принципиально различных измерениях:  $T_{\alpha'}$  – в динамических, а  $T_{\alpha'^*}$  – в статических; при этом  $T_{\alpha'}$ , как и следовало ожидать, оказывается несколько выше  $T_{\alpha'^*}$ .

Заметим, что появление  $\alpha'$ -пика, предшествующего пику стеклования, наблюдается у целого ряда полимеров [8, 9]. Как нам представляется, такое поведение аморфных полимеров в главной релаксационной области является достаточно общим. Близость значений  $T_{\alpha}$  и  $T_{\alpha'}$  указывает на то, что в  $\alpha$ - и  $\alpha'$ -процессах участвуют кинетические элементы одного типа – сегменты, при этом в отличие от  $\alpha$ -процесса,  $\alpha'$ -процесс является некооперативным [8]. Поскольку исследуемый ПЭУ является густосшитым (ММ между узлами разветвления равна 520), плотная упаковка полимерных цепей в стеклообразном состоянии при  $T \leq T_{\alpha}$  затруднительна. По-видимому, ниже температуры  $\alpha$ -перехода, когда заморожено сегментальное движение кооперативного типа, в системе ПЭУ – ТХЭФ еще имеется свободный объем, достаточный для сегментального движения некооперативного типа. Замораживание подвижности этого типа и приводит к появлению  $\alpha'$ -пика на температурной зависимости  $\text{tg } \delta$  (рис. 1).

При  $T_{\beta} = 180$  К в системе ПЭУ – ТХЭФ обнаружен вторичный  $\beta$ -пик потерь (рис. 1). Положение  $\beta$ -пика практически не зависит от концентрации ТХЭФ, а интенсивность подчиняется общей закономерности для термодинамически совместимых пластифицированных систем – увеличение  $c$  приводит к уменьшению интенсивности  $\beta$ -процесса. Наличие этого пика потерь, вероятно, обусловлено подвижностью фенильных групп и, может быть, подвижностью боковых или концевых фрагментов полимерной цепи.

Введение ТХЭФ в ПЭУ приводит к появлению дополнительного пика потерь, отсутствующего в чистом ПЭУ. Температура этого пика равна  $T_{\gamma} = 113$  К и практически не меняется при увеличении  $c$ , в то время как

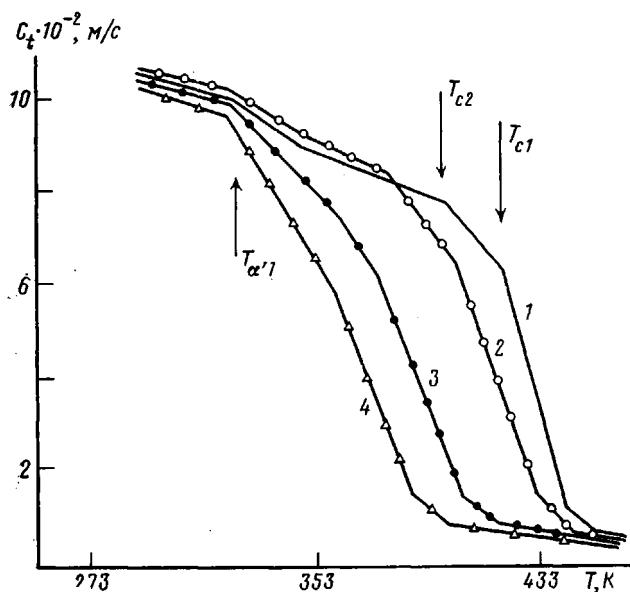


Рис. 2. Температурные зависимости скорости сдвиговых волн в области стеклования в образцах ПЭУ с различным содержанием ТХЭФ

интенсивность данного релаксационного процесса значительно возрастает (рис. 1). Аналогичный пик потерь появляется при увеличении в ПЭУ числа боковых метиленформиатных групп, а также при возрастании длины боковых сложноэфирных группировок. Заметим, что в обоих случаях увеличивается число метиленовых групп. Это дает основание считать, что пик потерь при  $T_\gamma$  обусловлен подвижностью метиленовых групп, содержащихся в ТХЭФ и ПЭУ.

Известно, что о наличии релаксационных переходов в полимерах можно судить также по изломам на температурной зависимости скорости сдвиговых волн  $C_t(T)$  [10]. Поскольку точность определения  $C_t(T)$ , как правило, существенно выше точности определения  $\text{tg } \delta(T)$ , зачастую анализ зависимостей  $C_t(T)$  дает дополнительную информацию о количестве и положении релаксационных переходов в исследуемом материале. Так, в системе ПЭУ – ТХЭФ в главной релаксационной области на зависимости  $C_t(T)$  обнаружены три излома при  $T_{\alpha'1}$ ,  $T_{c1}$ ,  $T_{c2}$  (рис. 2). При  $T_{\alpha'1}=323$  К начинается размораживание подвижности кинетических элементов, ответственных за  $\alpha'$ -процесс. Значение  $T_{\alpha'1}=323$  К хорошо коррелирует с  $T_{\alpha'}=328$  К [6], причем  $T_{\alpha'1}$ , как и  $T_{\alpha'}$ , практически не зависит от  $c$  (рис. 2).

Два других излома при  $T_{c1}$  и  $T_{c2}$  соответствуют началам двух релаксационных переходов, образующих  $\alpha$ -процесс. Интерпретация этих переходов как эффектов, связанных с размораживанием сегментальной подвижности кооперативного типа в областях с различной степенью упорядоченности [10], позволяет сделать вывод о существенной гетерогенности системы ПЭУ – ТХЭФ. При  $T_{c2}$  начинается размораживание сегментальной подвижности кооперативного типа в относительно рыхлых, а при  $T_{c1}$  в плотноупакованных областях системы ПЭУ – ТХЭФ. В работе [10] показано, что температуру стеклования в динамических измерениях наиболее корректно определять как температуру, соответствующую максимальному скачку на зависимости  $dC(T)/dT$ . Согласно этому критерию, за температуру стеклования системы ПЭУ – ТХЭФ следует принять  $T_{c1}$ . В диапазоне с 0–0,2 вес. долей  $T_{c1}$  линейно зависит от  $c$  (рис. 3, кривая 1).

Из рис. 2 видно, что в интервале с 0–0,06 вес. долей скорость сдвиговых волн в пластифицированной системе, находящейся в стеклообразном состоянии, оказывается выше скорости сдвиговых волн в чистом ПЭУ.

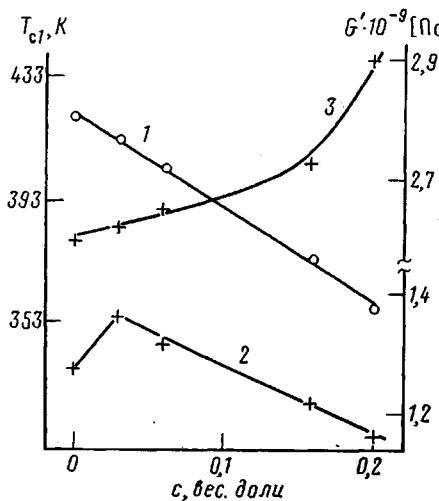


Рис. 3

Рис. 3. Концентрационные зависимости  $T_{c1}$  (1),  $G'$  при 323 (2) и 93 К (3)

Рис. 4. Температурные зависимости модуля упругости образцов с различным содержанием ТХЭФ

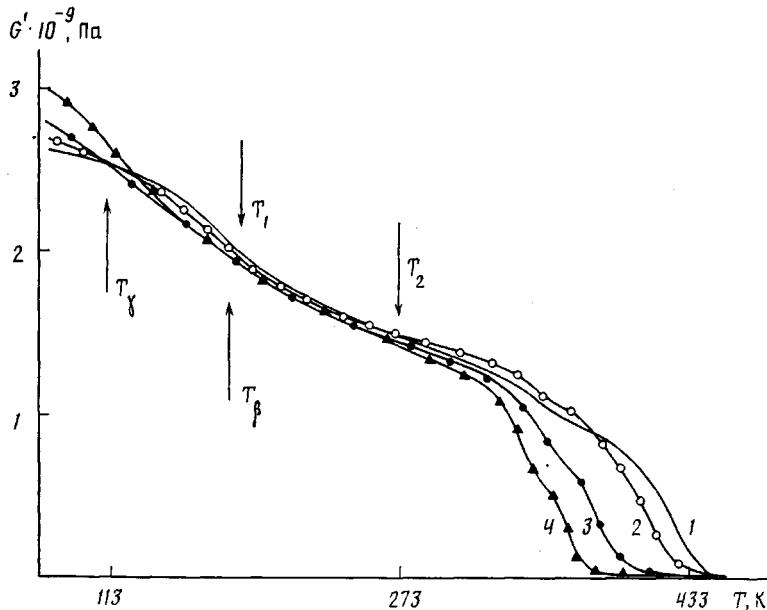


Рис. 4

Подобная аномалия наблюдается и для значений модуля  $G'$  в интервале 268—379 К (рис. 4). Аномальная зависимость статического модуля упругости  $E$  системы ПЭУ — ТХЭФ от концентрации ТХЭФ наблюдалась также авторами работы [2].

Как показано в работе [10], сравнение модулей упругости пластифицированных систем должно проводиться в условиях, когда эти системы находятся в физически одинаковых состояниях, например при  $T_{c1}$  или  $T_{c1} - 50$  К. Очевидно, что в качестве температуры сравнения может быть взята температура, соответствующая началу любого релаксационного процесса, определенная по излому на температурной зависимости  $C_t(T)$ . Поскольку температура начала  $\alpha'$ -процесса не зависит от  $c$ , естественно взять в качестве температуры сравнения  $T_{\alpha'} = 323$  К. Концентрационная зависимость  $G'(c)$  при  $T_{\alpha'}$  приведена на рис. 3, откуда видно, что в интервале

$c=0-0,03$  вес. долей ТХЭФ в системе ПЭУ – ТХЭФ наблюдается антипластификация (увеличение  $c$  приводит к повышению  $G'$  системы в стеклообразном состоянии).

Заметим, что зависимость  $G'(c)$  имеет экстремальный характер с максимумом при  $c=0,03$ . В работе [6] показано, что зависимость доли флюктуационного свободного объема системы ПЭУ – ТХЭФ при  $T_c$  (где  $T_c$  – температура стеклования, определенная из дилатометрических измерений) от концентрации ТХЭФ также экстремальна. Максимальная доля флюктуационного свободного объема достигается при  $c=0,03$ . Следует отметить также, что последний отжиг исследуемых образцов проводился при 368 К, т. е. при температуре, лежащей на 30–50 К ниже  $T_c$  образцов с  $c \leq 0,03$ . Это позволяет предположить, что эффект антипластификации, наблюдающийся при  $c \leq 0,03$  в системе ПЭУ – ТХЭФ, имеет кинетическую природу и связан с дополнительной упаковкой полимерных цепей. Избыточный флюктуационный свободный объем при  $T_c$  у образцов с  $c \leq 0,03$  позволяет достичь более равновесного (более плотноупакованного) состояния в процессе охлаждения и, как следствие этого, более высоких значений модуля  $G'$  в стеклообразном состоянии. Дальнейшее увеличение концентрации приводит к тому, что при  $c > 0,03$  громоздкие молекулы ТХЭФ начинают разрывать полимерную матрицу ПЭУ, и модуль упругости  $G'$  системы ПЭУ – ТХЭФ, находящейся в стеклообразном состоянии при  $T_{\alpha'}$ , снижается (рис. 3, кривая 2).

В интервале от  $T_1=184$  К до  $T_2=268$  К модуль  $G'$  исследованной системы ПЭУ – ТХЭФ практически не зависит от концентрации ТХЭФ (рис. 4). Нижней границе  $T_1=184$  К соответствует значение модуля 1,94 ГПа, что близко к значению 2 ГПа, которое было получено в работе [11] для ряда каучуков при низких температурах, когда выморожен весь участок релаксационного спектра, связанный с крупномасштабным движением. Подобное совпадение наводит на мысль о том, что в исследуемой системе ПЭУ – ТХЭФ в интервале температур 184–268 К также выморожен участок релаксационного спектра, связанный с крупномасштабным (сегментальным) движением.

При охлаждении системы ПЭУ – ТХЭФ ниже  $T_\gamma=113$  К было обнаружено, что вид зависимости  $G'(c)$  радикально меняется. Значения  $G'$  возрастают с увеличением  $c$  во всем исследованном диапазоне  $c$  – от 0 до 0,2 (рис. 3, кривая 3). По-видимому, это связано с тем, что в стеклообразном состоянии при  $T \leq T_\beta$  громоздкие молекулы ТХЭФ несколько ухудшают условия упаковки соседних полимерных цепей, образующих пространственную сетку ТХЭФ (модуль  $G'$  несколько падает с ростом  $c$  в интервале  $T_\gamma \leq T \leq T_\beta$  (рис. 4)). Тем самым облегчается подвижность локального типа – подвижность метиленовых групп в ПЭУ и ТХЭФ. Увеличение концентрации ТХЭФ приводит к увеличению свободного объема, приходящегося на долю  $\text{CH}_2$ -групп в стеклообразном состоянии при  $T_\gamma \leq T \leq T_\beta$ , что облегчает более плотную упаковку фрагментов цепи ПЭУ, содержащих  $\text{CH}_2$ -группы, при охлаждении ниже  $T_\gamma$  – температуры релаксационного  $\gamma$ -перехода, связанного с подвижностью этих групп. Подобная дополнительная упаковка при  $T \leq T_\gamma$  может быть причиной возрастания модуля  $G'$  с ростом  $c$ .

Проведенные температурные измерения динамических механических характеристик системы ПЭУ – ТХЭФ позволяют оценить границу термодинамической совместимости этой системы. Обычно о границе совместимости системы полимер – пластификатор судят по изменению характера концентрационной зависимости температуры стеклования системы  $T_c(c)$ . Границей совместимости считается концентрация пластификатора, при которой происходит резкое изменение наклона кривой  $T_c(c)$ . Согласно этому критерию, система ПЭУ – ТХЭФ совместима по меньшей мере вплоть до концентраций  $c=0,2$ , поскольку линейный характер зависимости  $T_{c1}(c)$  сохраняется во всем исследованном диапазоне концентраций.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Берлин А. А., Шутов Ф. А. Пенополимеры на основе реакционноспособных олигоэфиров. М., 1978. 295 с.
2. Якушин В. А., Жмудь Н. П., Стирна У. К., Тукумс П. С. // Механика композит-материалов. 1986. № 1. С. 174.
3. Берлин А. А., Шутов Ф. А. Химия и технология газонаполненных высокополимеров. М., 1980. 503 с.
4. Renz R. Zum zügigen und züklischen vervormungsverhalten polymerer Hartschaumstoffe. Stuttgart, 1977. 139 s.
5. Schneider M. C. // Plaste und Kautschuk. 1978. № 9. S. 516.
6. Стирна У. К., Тукумс П. С., Гоба Дз. Н. Севастьянова И. В. // Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. 1986. № 4. С. 445.
7. Максимов А. В., Кузьмин В. П., Перепечко И. И. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 9. С. 2012.
8. Кузьмин В. П., Перепечко И. И., Звонкова Е. М. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 1. С. 152.
9. Перепечко И. И., Нижегородов В. В., Натрусов В. И., Кондратьева Е. Л. // Механика композит. материалов. 1986. № 5. С. 776.
10. Перепечко И. И. Акустические методы исследования полимеров. М., 1973. 296 с.
11. Перепечко И. И., Кузьмин В. П. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 5. С. 930.

Московский автомеханический  
институт

Поступила в редакцию  
08.12.89

Институт химии древесины  
АН ЛатвССР

УДК 541.64:539.2

© 1990 г. Ю. Я. Gotlib, Н. Н. Козлович, Г. А. Давыдов,  
И. С. Милевская, Н. В. Лукашева, А. С. Берикетов

## ВЛИЯНИЕ ДЕФЕКТОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ НА ВНУТРЕННЕЕ ВРАЩЕНИЕ И КРУТИЛЬНЫЕ КОЛЕБАНИЯ ФЕНИЛЕНОВЫХ ЦИКЛОВ В ПОЛИ(4,4'-ОКСИДИФЕНИЛЕН)ПИРОМЕЛЛИТИМИДЕ

Исследовано влияние искажений кристаллической решетки, обусловленных локальными флуктуациями плотности, вблизи точечного дефекта (вакансии) на внутреннее вращение и крутильные колебания фениленовых циклов в полимида на основе диангидрида пиромеллитовой кислоты и 4,4'-диаминодифенилового эфира. Расчет проведен в атом-атомном приближении. Рассчитаны значения барьеров внутреннего вращения и амплитуд тепловых колебаний фениленовых циклов для рассмотренного типа дефектных участков полимера.

В работе [1] были рассмотрены возможные крутильно-колебательные движения циклических фрагментов в регулярных кристаллических областях полимида ПМ на основе диангидрида пиромеллитовой кислоты и 4,4'-диаминодифенилового эфира. Изучены одиночные и кооперативные движения пиромеллитимидных ( $\Pi$ ) и фениленовых ( $\Phi$ ) циклов в твердом полимере. Сильные межмолекулярные взаимодействия приводят к тому, что в бездефектных кристаллических областях вращение циклических фрагментов сильно заторможено. Амплитуды тепловых колебаний при 300–500 К не превышают  $4^\circ$  для  $\Pi$ - и  $8^\circ$  для  $\Phi$ -циклов. Повороты на большие углы оказываются невозможными. Наряду с изучением вращения  $\Pi$ - и  $\Phi$ -циклов в идеальной бездефектной кристаллической решетке, проводили анализ условий вращения фрагментов в дефектных областях.

Было исследовано влияние на молекулярную подвижность циклов как континуальных дефектов – локальных искажений регулярной кристал-