

УДК 541.64:539.199

## РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В СМЕСЯХ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

© 1995 г. В. И. Суровцев, В. А. Виленский, Н. М. Зеленская-Суровцева, Т. Н. Безуглая

Киевский университет им. Т. Шевченко  
252017 Киев, ул. Владимирская, 64

Поступила в редакцию 16.03.94 г.

Методами релаксационной спектрометрии изучены аморфные смеси ПЭТФ с добавками поливинилбутираля и сегментированных полиуретанов, содержащих гибкие и жесткие блоки различной длины и разную концентрацию полярных групп. Проведено компьютерное разделение максимумов диэлектрических и механических потерь, а также кривых релаксации напряжения, в результате чего установлена селективность влияния добавок на подвижность кинетических единиц разных типов. Экспериментальные данные интерпретированы с учетом возможной структурной неоднородности аморфизованного ПЭТФ и перераспределения полимера между микрообластями с различной степенью упорядоченности вследствие пластифицирующего воздействия добавок.

Релаксационные свойства полимер-полимерных композиций определяются рядом факторов, такими как особенности релаксационного поведения каждого компонента, гомо- или гетерогенность системы, характер распределения компонентов, возможное изменение структуры каждого из компонентов в случае гетерогенности смеси. Для разделения этих факторов нами изучены релаксационные свойства полимерных смесей при малых содержаниях одного из компонентов. Это позволяет исключить вклады релаксационных переходов компонента-добавки, а также особенностей структуры композиции за счет гетерогенности. Такой подход позволяет рассматривать компонент, присутствующий в малых количествах, как модификатор основного полимера и интерпретировать изменение релаксационного поведения композиции как результата изменения структуры и свойств только модифицируемого полимера.

В качестве модифицируемого полимера нами использован аморфизованный ПЭТФ, релаксационное поведение которого характеризуется проявлением нескольких типов молекулярной подвижности. Кроме наиболее низкотемпературного перехода, обусловленного изменением подвижности концевых групп, в ПЭТФ регистрируются переходы, связанные с изменением подвижности этиленовых фрагментов, кинетических групп типа карбонил-фенил, сегментов. Регистрируя влияние модификаторов на разные типы молекулярной подвижности, мы получаем возможность оценить селективность их воздействия на различные уровни структурной иерархии ПЭТФ. Кроме того, особенностью ПЭТФ, ПК и подобных полимеров в стеклообразном состоянии является их структурная неоднородность, заключающаяся в на-

личии микрообластей с разной плотностью упаковки макромолекул.

В качестве полимеров-модификаторов использованы поливинилбутираль (ПВБ) и сегментированные полиуретаны. Выбор ПВБ продиктован тем, что он имеет более низкие температуры релаксационных переходов, в результате чего его пластифицирующее влияние на ПЭТФ возможно в области температур от  $T_c$  ПВБ до  $T_g$  ПЭТФ. Полиуретаны также имеют более низкие температуры переходов по сравнению с ПЭТФ, но характер взаимодействия их с ПЭТФ должен быть существенно иным, поскольку он диктуется как соотношением между параметрами полярности блоков, так и возможной избирательностью взаимодействия этих блоков с фрагментами макромолекул ПЭТФ.

### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе использовали промышленный ПЭТФ с  $M = 3.3 \times 10^4$ , переосажденный из раствора в кипящем нитробензоле с последующим отмыванием нитробензола ацетоном. После этого порошок сушили при комнатной температуре, затем при 315 - 320 К в вакууме в течение 1 сут.

Поливинилбутираль марки ПШ с  $M = 1.8 \times 10^5$  имел плотность 1.102 т/м<sup>3</sup>; температура стеклования, определенная термомеханическим методом, составила 357 К.

Полиуретаны получали по двустадийной методике: на первой стадии получали макродиизоцианат на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата (ДФМДИ) и олиготетраметиленгликоля с  $M = 1054$  (ПУПФ) или олигобутиленгликольдицианата с  $M = 2000$  (ПУБГ). На второй стадии осуществляли

удлинение жестких сегментов 1,4-бутандиолом. Композиционные образцы получали, вводя в 5%-ный раствор полиуретана в ДМФА при перемешивании порошкообразный ПЭТФ в рассчитанных количествах. Композиции сушили при 298 К, затем при 438 К до постоянной массы. Образцы прессовали при 555 К с последующим быстрым охлаждением. Исследовали образцы, имеющие одинаковую температурную и временную предысторию.

Для определения параметров молекулярной подвижности в композициях использованы методы релаксационной спектрометрии – диэлектрический (частотный диапазон 0.4 - 10.0 кГц, температурный интервал 100 - 500 К), низкочастотный динамический механический (частота 1.0 - 2.0 Гц), метод релаксации напряжения при постоянной деформации [1] с  $\varepsilon = 3\%$  для ПЭТФ и  $\varepsilon = 10\%$  для полимерных композиций.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из диэлектрических данных (рис. 1) следует, что для аморфованного ПЭТФ в диапазоне 170 - 420 К характерны следующие релаксационные области: 190 - 270 К ( $\gamma$ -релаксация), при 280 - 310 К регистрируется  $\beta$ -релаксационный процесс и два типа релаксации реализуются в области 330 - 420 К. Согласно работам [2, 3], в низкотемпературной  $\gamma$ -области проявляется размеживание подвижности этиленовых фрагментов;  $\beta$ -область отражает изменение подвижности карбонильных групп с вовлечением в движение соседних фенильных ядер. Сложные по форме максимумы потерь при 340 - 417 К относятся к  $\alpha$ -релаксации; машинное разделение их свидетельствует о мультиплетности этого процесса,

связанной со структурной неоднородностью стеклообразного ПЭТФ.

Неоднородность структуры стеклообразного ПЭТФ, возможность ее значительных изменений установлена рядом исследователей [4 - 7]. Данные этих работ позволяют также заключить, что общее разупорядочение структуры стеклообразного ПЭТФ может сопровождаться повышением упорядоченности некоторой доли макромолекул в локальных областях. В таком случае, как и для других аморфизованных полимеров [8], более низкотемпературный  $\alpha'$ -максимум потерь при 363 К характеризует стеклование полимера в неупорядоченных областях, а расположенный при 385 К  $\alpha$ -максимум относится к стеклованию ПЭТФ в микрообластях с большей плотностью упаковки макромолекул. Машинное разделение максимумов (рис. 2) позволило оценить вклады соответствующих максимумов потерь (75 и 25% соответственно). Следовательно, в аморфованном ПЭТФ большая часть макромолекул находится в неупорядоченных микрообластях и меньшая часть – в микрообластях с большей плотностью упаковки, т.е. в более упорядоченном состоянии.

Все использованные в настоящей работе модификаторы оказывают на ПЭТФ пластифицирующее воздействие, однако особенно эффективен в этом отношении ПВБ. Как видно из свойств композиций ПЭТФ-ПВБ (табл. 1), при спвб до 3% добавка приводит к снижению температур переходов, увеличению высоты и площади максимумов потерь, уширению спектра времен релаксации, другим изменениям параметров релаксации в соответствии с известными представлениями о механизме пластификации аморфных полимеров. Однако начиная с  $c_{\text{ПВБ}} = 3\%$ , в ПЭТФ возникает

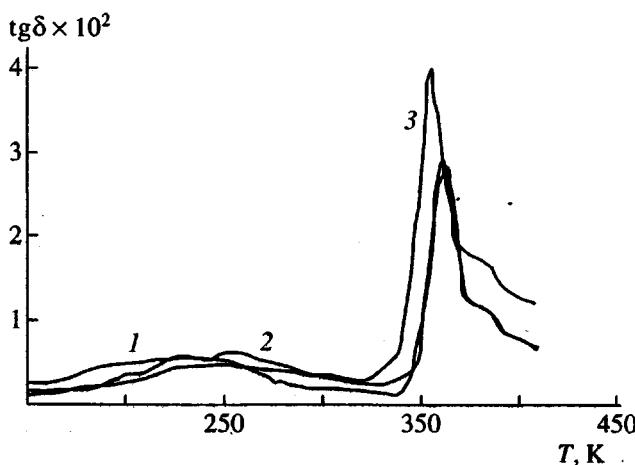


Рис. 1. Температурная зависимость  $\text{tg}\delta_{\text{диэл}}$  (1 кГц) для аморфованного ПЭТФ (1) и его композиций с 1% ПУПФ (2) и 1% ПУБГ (3).

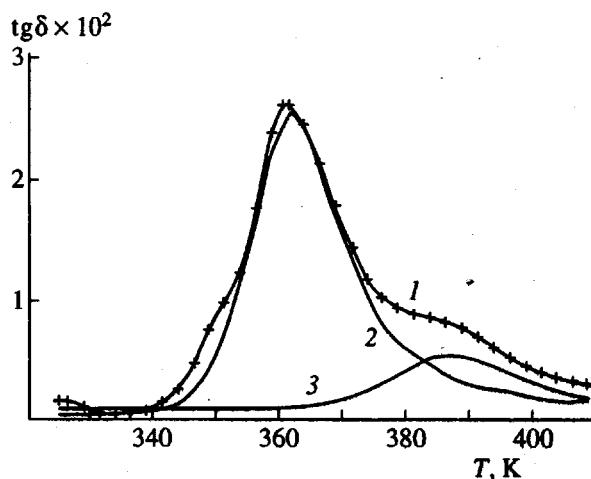


Рис. 2. Температурная зависимость  $\text{tg}\delta_{\text{диэл}}$  (1 кГц) аморфового ПЭТФ в области стеклования. 1 – экспериментальная кривая, 2, 3 – индивидуализированные кривые для  $\alpha'$ - (2) и  $\alpha$ -релаксаций (3).

Таблица 1. Характеристики образцов и параметры диэлектрической релаксации системы ПЭТФ–ПВБ

Содержание ПВБ, %	$\alpha_{kp}$ , %	$\rho$ , т/м <sup>3</sup>	Параметры $\alpha$ -перехода				
			$T_\alpha$ , К	$\epsilon''_{max}$	$\Delta T(\epsilon''/2)$ , К	$S_\alpha$ , усл. ед.	$\Delta U$ , кДж/моль
0	0	1.366	371	0.74	36	27.41	268
0.5	6	1.371	363	1.2	52	47.24	270
1	8	1.372	367	1.45	41	52.23	290
3	33	1.386	365	0.6	36	22.35	311
5	60	1.399	352	0.69	19	14.36	329
7	69	1.403	358	0.76	19	15.5	360
12	71	1.379	353	0.68	29	17.6	400

кристалличность, степень которой постепенно достигает 70%. Это означает, что ПВБ оказывает на расплав ПЭТФ настолько сильное пластифицирующее влияние, что даже при достаточно высоких скоростях охлаждения, когда индивидуальный ПЭТФ и его композиции с меньшими концентрациями ПВБ формируются аморфизованными, в рассматриваемых образцах кристаллизация идет с большой скоростью. Как следствие, наблюдается закономерное уменьшение площади максимума потерь, отвечающего изменению сегментальной подвижности ПЭТФ, его высоты и некоторых других экстенсивных свойств аморфного ПЭТФ в области стеклования.

Однако кристаллизация основного полимера приводит к перераспределению модификатора в системе и повышению его концентрации в аморфной составляющей ПЭТФ. Поэтому при дальнейшем повышении  $c_{PVB}$  его пластифицирующий эффект еще более усиливается по отношению к параметрам релаксации ПЭТФ в аморфной составляющей, преодолевая при этом естественное затруднение сегментальной подвижности из-за продолжающегося роста степени кристалличности. Это вполне объяснимо с учетом того, что, например, при  $c_{PVB} = 12\%$  и степени кристалличности 70% концентрация модификатора в аморфной составляющей может достигать 40%.

ПУБГ и ПУПФ как пластификаторы ПЭТФ менее эффективны по отношению к процессам кристаллизации: при всех исследованных концентрациях добавок образцы получали аморфизованными. Однако происходящие в присутствии этих модификаторов изменения параметров релаксации таковы, что свидетельствуют о структурных изменениях, происходящих в ПЭТФ без возникновения кристалличности. Например, в присутствии 1% ПУПФ в ПЭТФ регистрируется (рис. 1) некоторое затормаживание сегментальной подвижности, выражющееся в понижении общей интенсивности потерь и небольшом повышении температур  $\alpha'$ - и  $\alpha$ -максимумов, хотя измерение плотности и рентгенографические данные сви-

детельствуют об аморфности образцов. Введение 5% ПУПФ приводит к сильному смещению обоих максимумов потерь в области стеклования к низким температурам, а также к перераспределению площадей этих максимумов. Если в исходном ПЭТФ площадь  $\alpha$ -максимума составляла около 25% площади обобщенного максимума, то в присутствии 5% ПУПФ она равна 70%. Вероятно, в присутствии ПУПФ в ПЭТФ формируется аморфная, но в среднем более упорядоченная структура, причем при повышенных концентрациях добавки это явление выражено более явно. Отметим, что по данным кинетики изотермической кристаллизации ПЭТФ из высокоэластического состояния скорость кристаллизации повышается даже при  $c_{PUPF} = 1\%$ .

Индивидуализация низкотемпературных максимумов диэлектрических и динамических механических потерь и их совместный анализ показал, что наиболее информативными являются максимумы, температуры которых при 1 кГц (диэлектрический метод) равны 220 и 252 К, а при 1 Гц (маятник) – 197 и 227 К соответственно. Отметим, что площадь более высокотемпературного максимума диэлектрических потерь составляет 20–25% от суммарной площади рассматриваемых пиков. Это согласуется с соотношениями площадей  $\alpha$ - и  $\alpha'$ -максимумов потерь и позволяет отнести низкотемпературные релаксационные области при данных температурах к размораживанию подвижности коротких фрагментов цепей, расположенных в микрообластях с различной степенью упорядоченности, обозначив их соответственно как  $\beta$ - и  $\beta'$ -переходы. Влияние модификаторов на параметры этих переходов по данным диэлектрических и вязкоупругих измерений аналогично тому, которое они оказывают на  $\alpha$ - и  $\alpha'$ -процессы. Добавки ПУПФ вызывают сильное, пропорциональное  $c_{PUPF}$ , увеличение вклада процесса, обусловленного  $\beta$ -релаксацией полимера в упорядоченных областях (рис. 3).

Добавки ПУБГ также, по данным, полученным обоими методами (рис. 1), способствуют

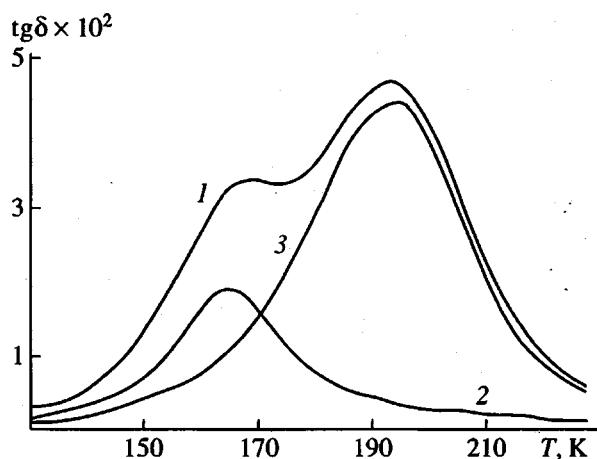


Рис. 3. Температурная зависимость  $\text{tg} \delta_{\text{мех}}$  (1 Гц) для композиции ПЭТФ + 5% ПУПФ. 1 – экспериментальная кривая, 2, 3 – индивидуализированные кривые для  $\beta$ - (2) и  $\beta'$ -релаксаций (3).

перераспределению ПЭТФ между более и менее упорядоченными микрообластями, приводя к общему упорядочению полимера в пределах стеклообразного состояния. Однако при  $c_{\text{ПУБГ}} \geq 4\%$  доля ПЭТФ в упорядоченном состоянии понижается и вклад  $\alpha$ -максимума уменьшается с 85% при 1% ПУБГ до 50% при  $c_{\text{ПУБГ}} = 4\%$ . На сложный характер концентрационной зависимости структуры стеклообразного ПЭТФ в композициях с ПУБГ указывают и данные диффузионных измерений. В частности, параметр растворимости азота в композициях постепенно понижается до  $c_{\text{ПУБГ}} = 3.5\%$ , после чего увеличивается.

Селективность влияния высокомолекулярных модификаторов на подвижность различных кинетических групп наиболее сильно проявляется в экспериментах по релаксации напряжения. Из табл. 2, где представлены результаты машинного разделения экспериментальных релаксационных кривых на составляющие, видно, что в аморфизованном ПЭТФ проявляется подвижность пяти типов релаксаторов, что соответствует выводам, сделанным на основании данных диэлектричес-

кой релаксации и калориметрических исследований. Индивидуальные релаксаторы сильно различаются по временам релаксации  $\tau_i$  и модулям упругости  $E_i$ , из чего можно заключить, что эти параметры отражают релаксационные процессы как на молекулярном, так и надмолекулярном уровнях. Под этим следует понимать, что элементами структуры могут быть алифатические или арильные фрагменты цепи ПЭТФ, его кинетические сегменты, аморфные области и диспергированные в них флуктуации плотности различной степени упорядоченности. Исходя из данного набора, эти элементы структуры ПЭТФ, обладающие к тому же различными характеристиками (подвижность, плотность упаковки упорядоченных и неупорядоченных областей, распределение масс полимера между этими областями), будут определять вклад индивидуальных релаксаторов в процесс перестройки системы под влиянием механических и иных воздействий. Из табл. 2 также следует, что подвижность трех основных элементов структуры, которым соответствуют времена релаксации порядка  $10^2$ ,  $3 \times 10^1$ ,  $5 \times 10^0$  мин, проявляется во всем исследованном температурном интервале. Индивидуальные релаксаторы с временами релаксации  $2 \times 10^{-1}$  мин при 333 К увеличивают свою подвижность настолько, что соответствующие им времена релаксации выходят за границы регистрации.

То, что результаты исследования ПЭТФ методами релаксационной спектрометрии выделяют (в сочетании с известными калориметрическими данными) три стабильных элемента структуры ПЭТФ, дает основание сделать их отнесение. Мы предполагаем, что  $\tau_i$  характеризует скорость реакции аморфной матрицы на деформацию растяжения, при этом большие величины  $\tau_i$  будут определяться как элементами морфологии, характерными для стеклообразного состояния, так и пространственными зацеплениями макромолекул. Элементами, которые не претерпевают заметных структурных изменений в этой температурной области, являются наиболее упорядоченные флуктуации плотности (потенциальные зародыши

Таблица 2. Параметры релаксации напряжения в ПЭТФ при различных температурах

T, К	Параметры релаксации для процессов									
	I		II		III		IV		V	
	$E_1$ , МПа	$\tau_1$ , мин	$E_2$ , МПа	$\tau_2$ , мин	$E_3$ , МПа	$\tau_3$ , мин	$E_4$ , МПа	$\tau_4$ , мин	$E_5$ , МПа	$\tau_5$ , мин
298	5.17	396.81	0.02	29.67	1.63	5.86	6.05	0.88	1.54	0.21
333	2.12	114.43	1.55	0.17	–	–	–	–	–	–
343	1.09	100.56	0.61	6.34	0.54	1.15	1.38	0.22	–	–
353	0.66	87.46	0.66	4.77	0.27	2.13	0.53	0.19	–	–
393	0.54	117.48	0.61	2.86	0.76	0.22	–	–	–	–

Таблица 3. Параметры релаксации напряжения в ПЭТФ и в композициях на его основе.  $T = 298$  К

Композиции	Параметры релаксации для процессов							
	I		II		III		IV	
	$E_1$ , МПа	$\tau_1$ , мин	$E_2$ , МПа	$\tau_2$ , мин	$E_3$ , МПа	$\tau_3$ , мин	$E_4$ , МПа	$\tau_4$ , мин
ПЭТФ	5.17	396.81	0.02	29.67	1.63	5.86	6.05	0.88
ПЭТФ + 1% ПУПФ	0.88	204.71	3.51	3.15	6.17	0.67	—	—
ПЭТФ + 3% ПУПФ	4.06	252.36	1.45	8.68	3.11	1.66	2.47	0.33
ПЭТФ + 5% ПУПФ	3.03	264.35	0.91	10.96	3.48	1.61	1.51	0.51
ПЭТФ + 10% ПУПФ	3.57	261.09	2.09	12.28	3.09	1.25	1.62	0.27
ПЭТФ + 1% ПУБГ	5.56	532.19	1.22	13.13	2.41	1.54	2.35	0.27
ПЭТФ + 2% ПУБГ	4.21	666.95	2.11	10.05	3.85	1.29	1.76	0.25
ПЭТФ + 4% ПУБГ	3.65	678.52	1.77	9.97	3.74	1.01	1.15	0.21

кристаллизации). Высокая энергия когезии и плотность упаковки макромолекул в них предопределяют высокий модуль упругости  $E_4$  и малые времена релаксации  $\tau_4$ . Третьим стабильным элементом структуры ПЭТФ, ответственным за существование одного из зарегистрированных процессов релаксации напряжения, можно предположить флуктуации плотности, в которых высока концентрация дефектов и которые поэтому принципиально не могут стать зародышами кристаллизации. Именно их существование определяет стабильность релаксаторов с  $\tau_3$  около  $5 \times 10^0$  мин. Влияние температуры на упругие характеристики релаксирующего тела заключается в естественном понижении величин  $E_i$  с температурой в пределах стеклообразного состояния и переходной области и более сложном виде зависимости  $E(T)$  при более высоких температурах вследствие кристаллизации полимера из высокоэластического состояния. В то же время температурная зависимость соответствующих времен релаксации описывается экспонентой, что позволило определить их энергию активации.

В присутствии малых количеств ПУБГ для процессов с временами релаксации  $\tau_2$ ,  $\tau_3$  и  $\tau_4$  эти времена уменьшаются (табл. 3), свидетельствуя о пластифицирующем воздействии добавки. Что касается первого, наиболее медленного процесса, то его время релаксации напротив, увеличивается в присутствии модификатора (рис. 4). Это обусловлено, вероятно, тем, что олигоэфирный блок (ОБГА-2000) обладает большим взаимодействием с полярными группами полимера-матрицы и это приводит к повышению вязкости той неупорядоченной составляющей, в которой этот модификатор находится.

Характер влияния ПУПФ на параметры релаксации напряжения выглядит гораздо сложнее и неоднозначнее по сравнению с ПУБГ. Прежде всего можно отметить, что малые добавки ПУПФ

оказывают более эффективное пластифицирующее воздействие, чем ПУБГ. Вследствие этого уже при  $c_{\text{ПУПФ}} = 1\%$  наблюдается такое сильное уменьшение времен релаксации, что соответствующие релаксационные процессы не регистрируются. При повышении концентрации ПУПФ его модифицирующее влияние становится ближе к влиянию ПУБГ. Выявленные различия в модифицирующем действии полиуретанов подтверждают предположение, сделанное нами на основании расчетов параметров взаимодействия компонентов исследованных систем, проведенных по методике [9], что ПУПФ менее совместим с ПЭТФ. Действительно, при малом, порядка 1%, содержании ПУПФ модификатор эффективно распределен в полимере-матрице, и его влияние на структуру композиции велико. Повышение содержания ПУПФ в системе приводит к фазовому

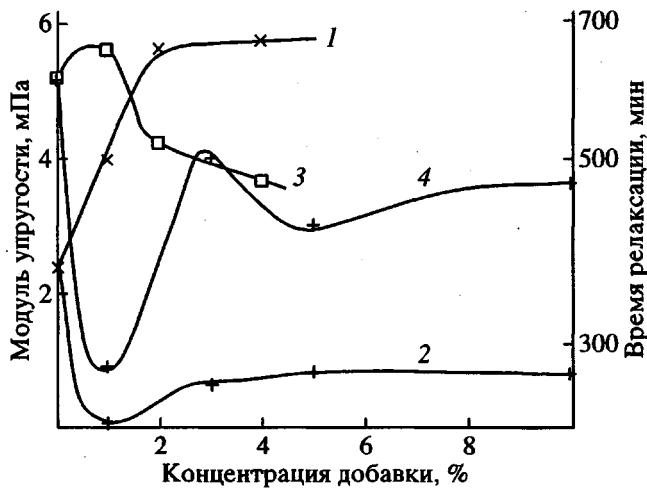


Рис. 4. Концентрационная зависимость параметров релаксации напряжения (процесс I) для систем ПЭТФ-ПУБГ (1, 3) и ПЭТФ-ПУПФ (2, 4). 1, 2 – модули упругости, 3, 4 – времена релаксации.

разделению компонентов и формированию микрообластей ПУПФ, удельная поверхность контакта которых с основным полимером относительно мала, и это ослабляет влияние полиуретана на молекулярную подвижность ПЭТФ. В полимерных композициях ПЭТФ-ПУБГ процессы перехода от дисперсий к включениям менее выражены, поскольку уменьшение удельной поверхности контактов ПУБГ-ПЭТФ компенсируется увеличением количества водородных связей между полярными группами ПЭТФ и таковыми гибких и жестких блоков ПУБГ.

Таким образом, структурная неоднородность аморфизованных медленно кристаллизующихся полимеров типа ПЭТФ, ПК делает возможным селективное модифицирование их добавками с пластифицирующим эффектом, что открывает пути более эффективного регулирования структурно-чувствительных свойств таких материалов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Виленский В.А., Файнерман А.В., Керча Ю.Ю. Физические методы исследования полимеров. Киев: Наукова думка, 1981. С. 71.
2. Лущайкин Г.А., Войтешонок Л.И. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 2. С. 429.
3. Coburg J.C., Boyd R.H. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 8. P. 2238.
4. Monserra S. // An. fis. Real soc. esp. fis. 1987. B. 83. № 2. P. 87.
5. Trznadel M., Pakuta T., Kryszewski M. // Polymer. 1988. V. 29. № 4. P. 619.
6. Zhang Angiu, Jiang Hao // Text. Res. J. 1985. V. 55. № 7. P. 387.
7. Gupta V.B., Kumar S. IUPAC Macro. Int. Symp. Macromol. Pisa, 1980. Prepr. V. 3. P. 120.
8. Перепечко И.И., Проказов А.В. // Механика полимеров. 1977. № 4. С. 749.
9. Полимерные смеси / Под ред. Поля Д., Ньюемена С. М.: Мир, 1981. Т. 1. С. 62.

## Relaxation Phenomena in Polymer Blends Based on Poly(ethylene terephthalate)

V. I. Surovtsev, V. A. Vilenskii, N. M. Zelenskaya-Surovtseva, and T. N. Bezuglaya

*Shevchenko State University of Kiev  
ul. Vladimirskaya 64, Kiev, 252017 Ukraine*

**Abstract** – Amorphous blends of PET with additives based on polyvinylbutyral and segmented polyurethanes containing soft and hard blocks of different lengths and different concentrations of polar groups were studied by relaxation spectrometry. Computer resolution of maxima of dielectric and mechanical loss tangents, as well as of stress relaxation curves, was carried out, and the preferential character of the effect of additives on the mobility of kinetic units of different types was established. Experimental evidence was interpreted with account of possible structural heterogeneity in amorphous PET and polymer redistribution between microregions with different degrees of ordering as a result of plasticizing action of the additives.