

УДК 541.64:539.199

## О ПРИРОДЕ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО РЕЛАКСАЦИОННОГО ПРОЦЕССА В ПОЛИУРЕТАНЕ ПО ДАННЫМ БРИЛЛЮЭНОВСКОГО РАССЕЯНИЯ<sup>1</sup>

© 1998 г. Г. М. Бартенев, Г. М. Синицына, А. Г. Бартенева

Институт физической химии Российской академии наук  
117915 Москва, Ленинский пр., 31

Поступила в редакцию 22.05.97 г.  
Принята в печать 07.07.97 г.

В полиуретановых эластомерах различного химического состава ( $r = [\text{NCO}] : [\text{OH}]$ ) высокочастотный ( $10^8$ – $10^{10}$  Гц) релаксационный переход, наблюдаемый методом бриллюэновского рассеяния, с большой достоверностью можно отнести к  $\beta_{\text{CH}_2}$ -релаксации, связанной с вращательной подвижностью групп  $\text{CH}_2$  в главной цепи полимера. На частотно-температурной диаграмме оба перехода ложатся на единую прямую. Энергия активации этого перехода составила 32–38 кДж/моль. Среди других слабых переходов в ПУ выделяется более интенсивный  $\beta_{\text{C}_6\text{H}_4}$ -переход, связанный с вращательной подвижностью фениленовых групп  $\text{C}_6\text{H}_4$  в главной цепи. Этот переход характерен для ароматических линейных полимеров, имеющих в главных цепях фениленовую группу. Энергия активации перехода 50–60 кДж/моль. При изменении  $r$  от 0 до 1 частота сетки, образованной водородными связями, возрастает, что оказывает существенное влияние на  $\alpha$ -релаксацию (стеклование), но слабо влияет на мелкомасштабные процессы релаксации  $\beta_{\text{CH}_2}$  и  $\beta_{\text{C}_6\text{H}_4}$ .

В настоящее время большое внимание привлекает метод бриллюэновского рассеяния (область частот  $10^8$ – $10^{10}$  Гц) для изучения высокочастотных релаксационных свойств линейных полимеров. В работе [1] приведены результаты измерения бриллюэновского рассеяния для ПУ с  $r = 0$  до 1, где число  $r = [\text{NCO}] : [\text{OH}]$ . Это – уретановые эластомеры, состоящие из гибких и жестких блоков, с температурами стеклования  $T_g$  от  $-60$  до  $-16^\circ\text{C}$ . Между группами NCO и OH соседних цепей возникают водородные связи, которые играют роль физических узлов полимерной сетки. Как видно из рис. 1, температура стеклования, определенная методом ДСК, почти линейно зависит от числа  $r$  или частоты полимерной сетки.

Бриллюэновские частотные спектры получены для ПУ с  $r = 0; 0.3; 0.5$  и 1.0 и по положению максимумов рассеяния света при различных температурах в интервале 25–100°C находили характеристическую частоту  $\omega = 2\pi\nu$  или время релаксации  $\tau = 1/\omega$ . Характеристическая частота  $\omega$  в зависимости от температуры изменялась от  $10^9$  до  $10^{11}$  с<sup>-1</sup>. На частотно-температурной диаграмме

(рис. 2) данные для  $r = 1.0$  представлены участком 1. Обозначим условно этот переход как  $\beta_r$ .

Там же приведены данные различных авторов [2] для ПУ ( $r = 1.0$ ): кривая 2 для  $\alpha$ -релаксации (динамическое стеклование) и прямая 4 для  $\beta$ -релаксации (главный вторичный переход ниже  $T_g$ ) по данным динамической механической спектроскопии, динамическому светорассеянию и методу УЗ-колебаний.

Динамическими методами по максимуму потерь определяется температура динамического стеклования  $T_\alpha$  (кривая 2). Температура структурного стеклования  $T_g$ , определяемая тепловыми методами, зависит от скорости нагревания (охлаждения) и обычно измеряется при скорости, близкой к стандартной, т.е. 2–3 град/мин, что соответствует эквивалентной частоте  $\nu_{\text{экв}} = 5.3 \times 10^{-3}$  Гц [3] (или  $\omega_{\text{экв}} = 3.3 \times 10^{-2}$  с<sup>-1</sup>,  $\lg \omega_{\text{экв}} = -1.48$ ). На кривой 2 эквивалентной частоте соответствует  $T_\alpha \sim 255$  К, что близко к  $T_g = 257$  К для  $r = 1$  по данным работы [1]. При уменьшении  $r$  как  $T_g$ , так и  $T_\alpha$  снижаются, что подтверждается нашими данными для ПУ с  $r = 0.3$  [4]:  $\alpha$ -переход (кривая 3) смешена к

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 97-03-33272).

низким температурам. По нашим данным  $T_g = 228$  К. Соответствующая точка на рис. 1 хорошо ложится на прямую при  $r = 0.3$ .

В нашей работе [4] для ПУ с  $r = 0.3$  ниже  $\alpha$ -максимума на спектре внутреннего трения четко выражены два процесса релаксации –  $\beta$  и  $\beta_{CH_2}$  (рис. 3). Рассмотрим вначале  $\beta$ -релаксацию (рис. 2, прямая 4). На рис. 2 приведены данные работы [2] (прямая 4) для  $r = 1.0$  и наши результаты [4] для  $r = 0.3$ . Эти данные получены по результатам механической релаксации и они практически совпадают, что указывает на слабое влияние частоты сетки на  $\beta$ -релаксацию.

В работе [4]  $\beta$ -релаксацию для ПУ относили к вращательной подвижности фениленовой группы с температурой перехода  $T_\beta = -70^\circ\text{C}$  ( $\nu = 1$  Гц) и с энергией активации  $U_\beta = 50$  кДж/моль, тогда как в работе [1] энергия активации  $U_\beta \sim 60$  кДж/моль (точнее 56 кДж/моль) и  $T_\beta \sim -78^\circ\text{C}$  ( $\nu = 1$  Гц). Подтверждением такой природы  $\beta$ -релаксации являются данные для ряда ароматических линейных полимеров, содержащих в основной цепи фениленовые группы. Например, для поликарбоната [3]  $T_\beta = -78^\circ\text{C}$  ( $\nu = 1$  Гц) и  $U_\beta \sim 50$  кДж/моль. Для ПЭТФ и других ароматических полимеров [5], содержащих фениленовую группу, вывод о природе  $\beta$ -релаксации тот же. Более того, в работе [6] при исследовании эпоксидных полимеров показано, что в полимере на основе олигомера Э-181, не содержащем фениленовых групп, на спектре отсутствует релаксационный  $\beta$ -максимум. Последний проявляется тем сильнее, чем большая доля фениленовых групп находится в композиции. Сделан вывод, что независимо от химической структуры полимера при наличии в цепи фениленовых групп наблюдается  $\beta = \beta_{C_6H_4}$ -переход, характеризующийся энергией активации порядка 50 кДж/моль.

Авторы работы [1] предполагают, что брилюзновский  $\beta_{Br}$ -переход в области высоких частот и температур (выше  $\alpha$ -релаксации) как-то связан с  $\beta_{C_6H_4}$ -релаксацией. Но это вряд ли правильно заключение. Во-первых,  $\beta_{Br}$  слабо, но все же заметно зависит от числа  $r$  и характеризуется малой энергией активации по сравнению с  $\beta_{C_6H_4}$ . При  $r = 1$   $U_{\beta_{Br}} = 38$  кДж/моль, но при  $r = 0.3$  энергия активации снижается до 32 кДж/моль. Отрезок прямой 1 (рис. 2) для  $r = 0.3$  располагается немного выше, чем для  $r = 1$ . Это значит, что время релаксации данного процесса  $\tau$  уменьшается с уменьшением  $r$  и соответственно со снижением частоты сетки и уменьшением межмолекулярных взаимодействий, т.е. ведет себя аналогично

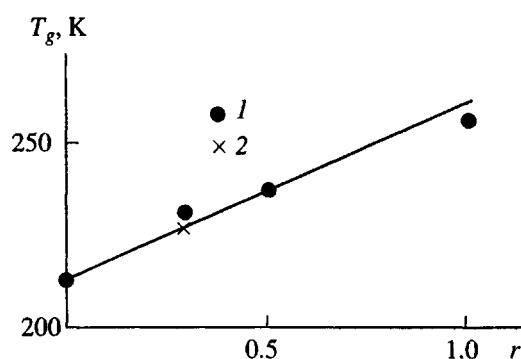


Рис. 1. Зависимость между температурой стеклования  $T_g$  и отношением  $r = [\text{NCO}] : [\text{OH}]$  в ПУ по данным работ [1] (1) и [4] (2).

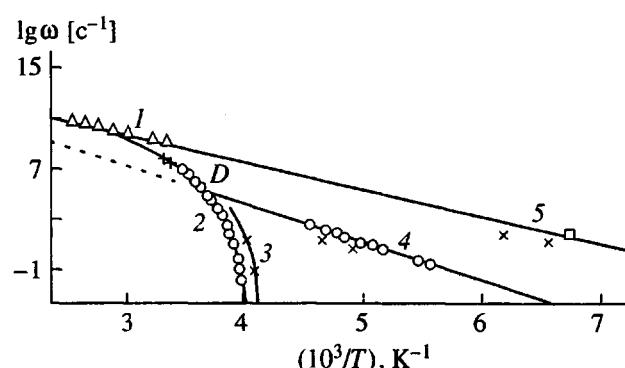


Рис. 2. Частотно-температурные зависимости релаксационных переходов в ПУ: 1 –  $\beta_{Br}$ -переход,  $r = 1$ ; 2 –  $\alpha$ -переход,  $r = 1$ ; 3 –  $\alpha$ -переход для ПУ с  $r = 0.3$ ; 4 –  $\beta = \beta_{C_6H_4}$ -переход,  $r = 1$  (кружки) и с  $r = 0.3$  (крестики); 5 –  $\beta_{CH_2}$ -переход,  $r = 0.8$  (квадрат) и  $r = 0.3$  (крестики) по данным работ [1, 4].

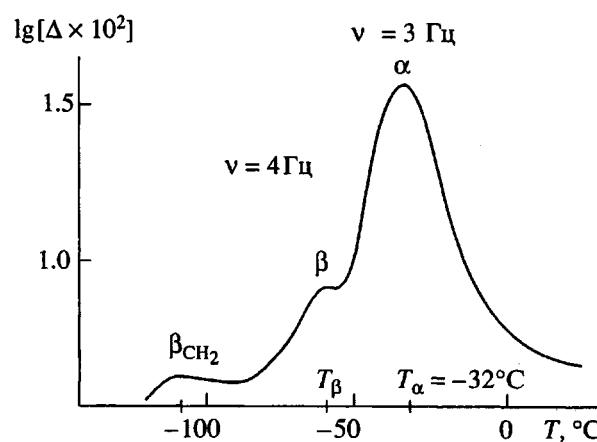
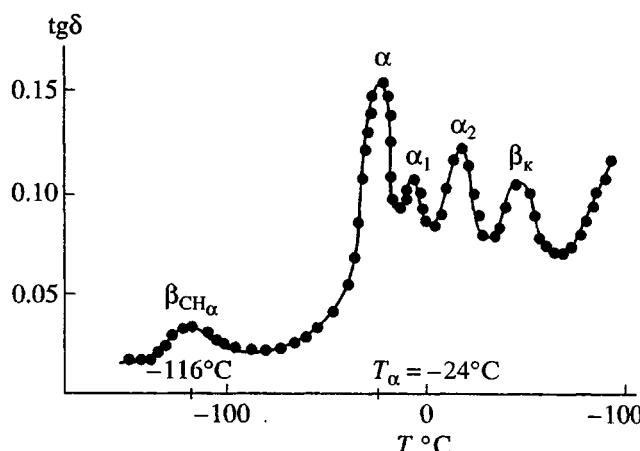


Рис. 3. Спектр внутреннего трения ПУ с  $r = 0.3$  ( $\Delta$  – логарифмический декремент затухания) по данным работы [4].



**Рис. 4.** Спектр внутреннего трения ПЭВП при частоте  $v = 10$  Гц ( $\text{tg}\delta$  – фактор механических потерь): процессы  $\alpha$ ,  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  связаны с сегментальной подвижностью в основной аморфной фазе, в межфазном слое и во внутрилучевой аморфной фазе ПЭ со сферолитной структурой соответственно; процессы  $\beta_{\text{CH}_2}$  и  $\beta_k$  связаны с подвижностью метиленовых групп в аморфной и кристаллической фазах.

изменению  $\alpha$ -релаксации при варьировании  $r$ . Вторых, продолжение отрезка прямой 1 на рис. 2 в область низких температур попадает на участок прямой 5, на котором нанесены точки для другого –  $\beta_{\text{CH}_2}$ -процесса релаксации. Одна из точек получена Дюраном для ПУ с  $r = 0.8$ , а две точки получены для ПУ с  $r = 0.3$  в нашей работе [4]. Максимуму  $\beta_{\text{CH}_2}$  соответствует температура  $-108^\circ\text{C}$  при частоте 4 Гц (рис. 3).

Данные механической релаксации показывают, что эти точки относятся к  $\beta_{\text{CH}_2}$ -релаксации, связанной с шарнирной подвижностью метиленовых групп. В работах [7, 8] было показано, что в полимерах с этиленовыми группами в главных цепях именно эти группы ответственны за  $\beta_{\text{CH}_2}$ -релаксационный процесс в области температур  $-120 \dots -130^\circ\text{C}$  ( $v = 1$  Гц) с энергией активации  $U_{\beta_{\text{CH}_2}} \sim 32 \pm 2$  кДж/моль.

Классический пример  $\beta_{\text{CH}_2}$ -перехода виден из спектра внутреннего трения ПЭВП [3] (рис. 4). В аморфной фазе ПЭ единственным фрагментом цепи, который может совершать мелкомасштабные движения ниже  $T_g$ , является группа  $\text{CH}_2$ . Поэтому на спектре максимум потерь при  $-116^\circ\text{C}$  ( $v = 10$  Гц) может быть однозначно отнесен к  $\beta_{\text{CH}_2}$ -переходу, который характеризуется энергией активации  $30 \pm 2$  кДж/моль.

Обратим теперь внимание на данные, относящиеся к  $\beta_{\text{Br}}$ -переходу. Авторы [1] приводят следующие значения энергии активации. При  $r = 1$  (рис. 2)  $U_{\beta_{\text{Br}}} = 38$  кДж/моль и при  $r = 0.3$   $U_{\beta_{\text{Br}}} = 32$  кДж/моль, что согласуется с данными для других полимеров, содержащих группы  $\text{CH}_2$ .

Таким образом, как высокочастотная, так и низкочастотная части прямой 5 характеризуются одной и той же энергией активации,  $\sim 32 \dots 38$  кДж/моль. В связи с этим можно с большой долей достоверности считать, что обе части прямой 5 принадлежат к единой линейной зависимости, а  $\beta_{\text{Br}}$  – это  $\beta_{\text{CH}_2}$ -процесс релаксации, реализуемый в области высоких частот.

Как и для других полимеров, содержащих группы  $\text{CH}_2$ , в ПУ основным фактором, определяющим сегментальную подвижность и  $\alpha$ -релаксацию, является вращательная подвижность групп  $\text{CH}_2$ , входящих в сегмент. Подвижность групп  $\text{C}_6\text{H}_4$  и  $\beta_{\text{C}_6\text{H}_4}$ -релаксация в ПУ играют лишь вспомогательную роль. Это видно хотя бы из того, что при температурах и частотах выше точки пересечения D (рис. 2)  $\beta_{\text{C}_6\text{H}_4}$ -релаксация наблюдается выше  $\alpha$ -перехода. Что касается  $\beta_{\text{CH}_2}$ -релаксации, то она при высоких частотах сливается с  $\alpha$ -релаксацией, т.е. наблюдается единый  $\alpha\beta$ -процесс релаксации. Этот вопрос специально обсуждался в работе [8].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Levelut C., Scheyer Y., Boissier M., Pelous J., Durand D., Emery J.R. // J. Phys.: Condens. Matter. 1996. V. 8. № 8. P. 941.
2. Tebelloout M., Baillif P.-Y., Randrianatoandro H., Litzinger F., Emery J.R., Nicolai T., Durand D. // Phys. Rev. B. 1995. V. 51. P. 12995.
3. Бартенев Г.М., Бартенева А.Г. Релаксационные свойства полимеров. М.: Химия, 1992.
4. Bartenev G.M., Sinicina G.M., Kipnis Ju.B. // Plaste und Kautschuk. 1989. B. 36. № 6. S. 195.
5. Бартенев Г.М., Аскадский А.А. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 304. № 5. С. 1154.
6. Даниленко Г.Д. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Киев: Киевский гос. ун-т им. Т.Г. Шевченко, 1992.
7. Бартенев Г.М., Бартенева А.Г. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 3. С. 629.
8. Бартенев Г.М., Бартенева А.Г. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 6. С. 993.

# The Nature of High-Frequency Relaxation Processes in Polyurethane Studied by the Brillouin Scattering

G. M. Bartenev, G. M. Sinitzyna, and A. G. Barteneva

*Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences,  
Leninskii pr. 31, Moscow, 117915 Russia*

**Abstract**—A high-frequency ( $10^8$ – $10^{10}$  Hz) relaxation transition was studied by the method of Brillouin scattering in polyurethane elastomers with various chemical compositions (characterized by the ratio  $r = [NCO] : [OH]$ ). This transition can be reliably interpreted as the  $\beta_{CH_2}$ -relaxation related to the rotational mobility of  $CH_2$  groups in the polymer backbone. Both transitions are described by the same straight line on a frequency versus temperature diagram, corresponding to an activation energy of 32–38 kJ/mol. There are other weak transitions in polyurethane, among which the most intense is that related to the rotational mobility of  $C_6H_4$  phenylene groups in the backbone. This process is characteristic of the aromatic linear polymers with phenylene groups in the backbone, and has an activation energy of 50–60 kJ/mole. As the ratio  $r$  varies from 0 to 1, the frequency of the network of hydrogen bonds increases. This frequency growth, while significantly affecting the  $\alpha$ -relaxation (glass transition), only weakly influences the small-scale  $\beta_{CH_2}$ - and  $\beta_{C_6H_4}$ -relaxation processes.