

УДК 541.64:539.3

## ВЛИЯНИЕ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ НА ФИЗИЧЕСКОЕ СТАРЕНИЕ ПОЛИУРЕТАНОВ

© 1999 г. Ю. С. Липатов, Н. В. Козак, Ю. Н. Низельский, В. Ф. Росовицкий,  
Н. В. Бабкина, Л. Ф. Косянчук, А. Е. Файнерман

Институт химии высокомолекулярных соединений Национальной академии наук Украины  
253160 Киев, Харьковское ш., 48

Поступила в редакцию 17.09.98 г.

Принята в печать 04.11.98 г.

Изучено физическое старение полиуретанов, содержащих ионы металлов, введенных различными способами (в составе активного наполнителя либо химическим связыванием с полиуретановыми цепями). Изменение свойств полиуретанов с течением времени изучалось с помощью методов ЭПР, динамической механической спектроскопии, а также измерением поверхностного натяжения пленок. Показано, что способ введения ионов металла в полиуретаны влияет на их характеристики не только непосредственно после синтеза, но и на изменение свойств со временем, в частности на проявление эффекта, названного "старением поверхности". В рассмотренных полиуретанах процесс физического старения связан с изменением во времени содержания различного типа структур, образованных за счет межмолекулярных взаимодействий, в которых определяющую роль играют ионы металлов.

### ВВЕДЕНИЕ

Необходимость установить, как сохраняются во времени свойства полимерных материалов, не претерпевающих химических превращений, обусловила интерес к изучению процессов их физического старения. Твердые полимерные системы являются зачастую существенно неравновесными вследствие значительного превышения скорости формования полимера над скоростями релаксационных процессов в нем, а также в результате внешних воздействий во время формования, таких как влияние подложки или силовых полей различной природы.

При физическом старении полимера происходит медленная релаксация материала от начального неравновесного состояния к равновесному, т.е. "замороженные" в процессе формования характеристики (энталпия, объем, конформации полимерных цепей) претерпевают существенные изменения.

Физическому старению аморфных полимеров посвящена монография [1], а физическому старению отдельных полимеров и полимерных композиций – работы [2–5]. В то же время в литературе отсутствуют данные по исследованию физического старения полимеров, которые содержат со-

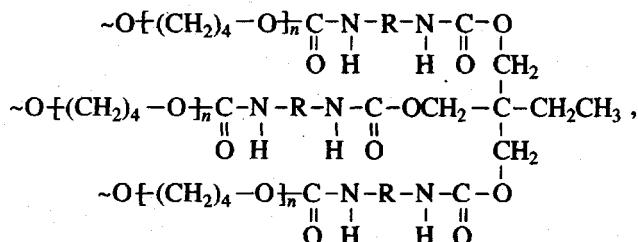
единения металлов (это могут быть гомогенные катализаторы, различные добавки, стабилизаторы) или ионы металлов, специально введенные в полимерную цепь.

Представляет интерес определить влияние ионов металлов на процесс физического старения ПУ, в которые введены соединения металлов или в которых ионы металлов связаны с полимерными цепями ионными связями. Априори можно ожидать влияние металла на степень гетерогенности ПУ и образование ими ассоциатов с полярными группами макролигандов, какими являются сами макромолекулы ПУ, и, как следствие, влияние металла на релаксационные процессы, проходящие в них с течением времени.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили ПУ на основе олиготетраметиленгликоля (ОТМГ) с  $M=1000$  или олигопропиленгликоля (ОПГ) с  $M=1000$  и смеси 2,4- и 2,6-толуилендиизоцианата (ТДИ) в соотношении 65 : 35, в которые металлы были введены тремя различными способами: в виде активного наполнителя (I), в качестве ионного узла сшивки (II), а также в виде ионного удлинителя цепи (III).

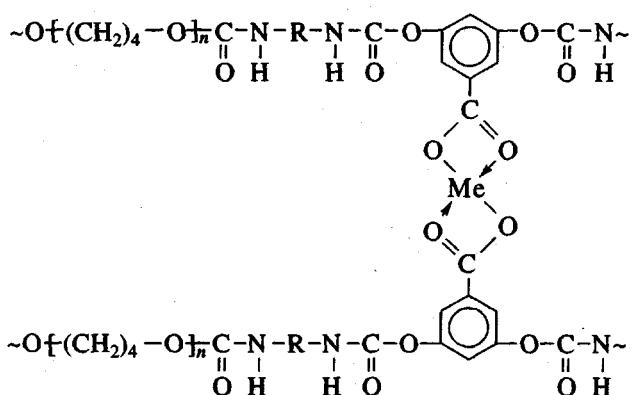
I. Наполненные соединениями металла ПУ-сетки получали из макродиизоцианатов на основе ОТМГ или ОПГ и ТДИ с триметилолпропаном (ТМП) в качестве сшивателя, в которые вводили на стадии сшивания 1 мас. % хелата металла – ацетилацетоната хрома, этилацетоацетата меди. В таких ПУ соединения металлов выполняют роль активного наполнителя и катализатора и не входят в структуру цепи



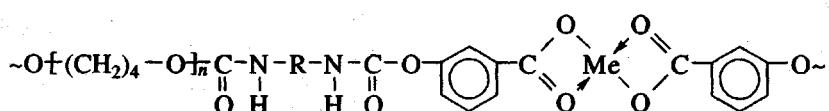
где  $R =$

## II. ПУ, содержащие ионы металла в качестве узлов сшивки, получали взаимодействием макро-

дизоцианата на основе ОТМГ и ТДИ с диокси-бензойной кислотой (ДОБК), которые затем сшивали реакцией полученного карбоксилсодержащего линейного ПУ с ацетатом металла:



III. ПУ, содержащие ионы металла в качестве удлинителя цепи, получали взаимодействием макродиизоцианата на основе ОТМГ и ТДИ с окси-бензойной кислотой (**ОБК**). Продукт реакции удлиняли взаимодействием с ацетатом металла:



Детально синтез всех этих ПУ описан в работе [6]. Пленки ПУ синтезировали в 1992 г., они сохранились в изолированных ампулах при комнатной температуре. Сшитые ПУ имеют две температуры стеклования  $T_{g1}$  в области 0°C и  $T_{g2}$  в области 100°C благодаря микрогетерогенности, обусловленной сегрегацией гибких и жестких фрагментов сетки. Физическое старение изученных ПУ проходило при температуре  $T_{g1} < T < T_{g2}$ , т.е. ниже температуры стеклования жестких фрагментов.

Исследование проведено методом ЭПР, методом динамической механической спектроскопии (ДМС) и измерением поверхностного натяжения.

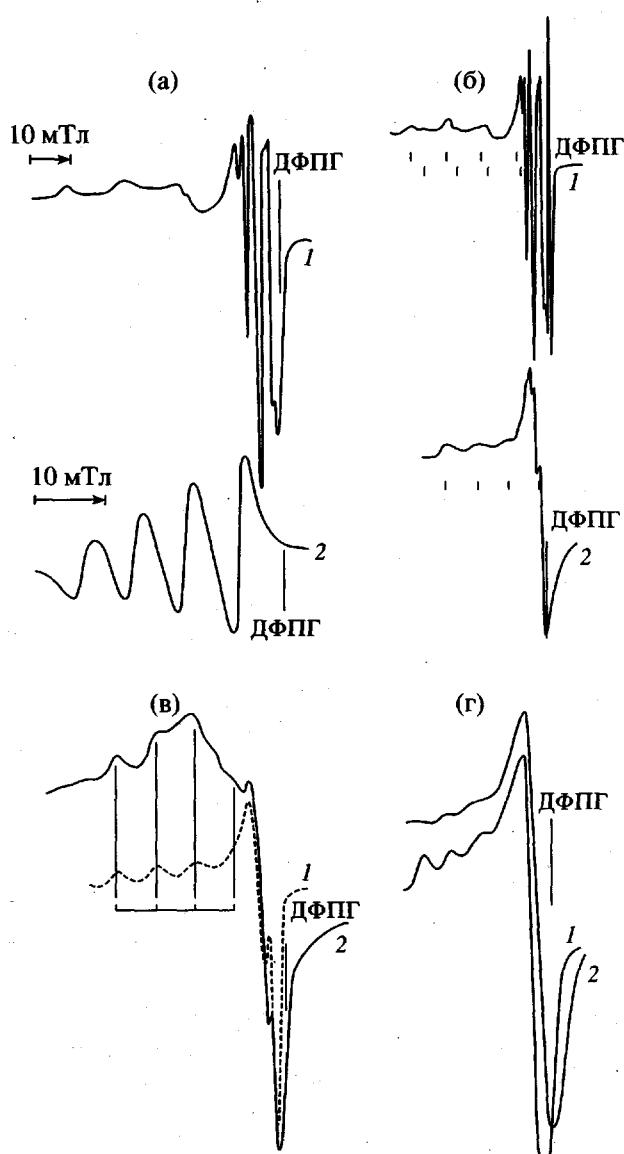
Методом ЭПР изучали образцы, содержащие парамагнитные центры. Образцы без металлов исследовали с помощью парамагнитного зонда, в качестве которого использовали этилацетоатят  $\text{Cu}^{2+}$ .

Обычно спиновыми зондами служат стабильные (например, нитроксильные) радикалы; известно также использование ионов переходных металлов и их комплексов [7]. Применение хелата  $\text{Cu}^{2+}$  в качестве парамагнитного зонда обусловлено в данном исследовании следующими факторами. Спектры ЭПР этих соединений детально изучены,

имеется обширная литература, посвященная определению параметров спектров в различных матрицах, при различных температурах и в разнообразных комплексах [8–13]. Характерной особенностью спектров ЭПР хелатов меди является анизотропия *g*-фактора, величина которой, а также других параметров спектров чувствительны к симметрии и химической природе окружения зонда. Поэтому ЭПР-спектры хелатов меди в полимерной матрице позволяют получать информацию не только о подвижности полимерных цепей, но и о функциональных группах, взаимодействующих с парамагнитным зондом. Подобная информация недоступна при использовании в качестве зондов стабильных (например, нитроксильных) радикалов.

Измерение ЭПР проводили на радиоспектрометре РЭ-1306 при комнатной температуре.

Динамические механические характеристики ПУ получали методом вынужденных продольных колебаний при частоте 100 Гц в диапазоне температур  $-100\dots+200^{\circ}\text{C}$ . Определяли температурную зависимость тангенса угла механических потерь  $\text{tg}\delta$ , модуля упругости  $E$  и модуля потерь  $E''$ . Использовали установку, описанную в работе



**Рис. 1.** Спектры ЭПР: а – бис-этилацетоацетат меди при 20°C в матрице полиуретана из ОПГ–ТДИ–ТМП (1) и в растворе смеси хлороформ–толуол (2); б – полиуретановая пленка из ОТМГ–ТДИ–ТМП, синтезирована в присутствии бис-этилацетоацетата меди, записаны в 1992 (1) и в 1997 г. (2); в – спитый полиуретан из ОТМГ–ТДИ–ТМП с введенным бис-этилацетоацетатом меди (1), после термообработки при 120°C (2); г – полиуретановая пленка из ОТМГ–ТДИ–ДОБК–Cu<sup>2+</sup>, записаны в 1992 (1) и в 1997 г. (2).

[14]. В недавно опубликованном обзоре [4] показано, что ДМС является информативным методом в изучении процессов физического старения полимерных систем.

Оценку величины поверхностного натяжения ПУ-пленок на границе раздела твердое тело–газ

$\gamma_{tr}$  проводили по методу Вильгельми при смачивании водой, согласно методике [6].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Анализ ЭПР-спектров ПУ, наполненных соединениями металлов

Наличие хелатов металлов в ПУ приводит к образованию сетки физических связей, в которой хелат металла выступает координационным сшивателем системы, благодаря кооперативному взаимодействию центрального иона и хелатных колец, с одной стороны, и функциональными группами макромолекул  $-N(H)-C(O)-$ ,  $-O-$ ,  $Ph-$ , с другой.

На рис. 1а приведен спектр ЭПР полиуретановой пленки на основе ОПГ–ТДИ–ТМП с введенным в нее бис-этилацетоацетатом меди, записанный при комнатной температуре. Для сравнения приведен спектр бис-этилацетоацетата меди в растворе смеси хлороформ–толуол при этой же температуре. Как видим, спектр ЭПР хелата меди, находящегося в ПУ-матрице, необычен: вместо четырех компонент проявляется сверхтонкая структура с четкими линиями в параллельной и перпендикулярной ориентациях  $g$ -фактора подобно спектру, записанному при  $-196^{\circ}\text{C}$  в стеклюющейся смеси хлороформ–толуол [12]. Такой вид спектра ЭПР является тестом на то, что ПУ находится в аморфном состоянии, а также свидетельствует об их взаимодействии с хелатом. Обращает на себя внимание уширение линий в параллельной и перпендикулярной ориентациях  $g$ -фактора  $\beta$ -дикетоната меди, находящегося в ПУ-матрице, по сравнению со спектром ЭПР хелата при  $-196^{\circ}\text{C}$  в смеси хлороформ–толуол. Параметры спектров ЭПР бис-этилацетоацетата меди ( $g_{\parallel}$  и  $A_{\parallel} \times 10^4$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) в смеси хлороформ–толуол при  $-196^{\circ}\text{C}$  и в матрице ПУ при 25°C имеют значения 2.276 и 187, 2.295 и 176 соответственно. Увеличение  $g_{\parallel}$  и уменьшение величины  $A_{\parallel}$  свидетельствуют о межмолекулярном взаимодействии бис-этилацетоацетата меди с ПУ-матрицей [12].

Эти соображения не противоречат выводам, которые были сделаны по результатам исследования спитых металлоксодержащих ПУ методом ДМС в работе [15], где было показано, что металл находится в жестком блоке и способствует формированию большого рыхлого блока (узла координационного сшивания), в который за счет донорно-акцепторных связей частично “втянут” и гибкий блок.

На рис. 1б приведены спектры ЭПР наполненных ПУ, снятые в разные годы. Спектр 1 – это спектр ПУ пленки на основе ОТМГ–ТДИ–ТМП и

бис-этилацетоацетата меди, снятый непосредственно после синтеза в 1992 г. В нем нетрудно выделить линии параллельной ориентации  $g$ -фактора от двух комплексов с параметрами  $g_{\parallel}^1 = 2.251$ ,

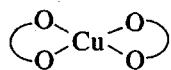
$A_{\parallel}^1 = 170 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ,  $g_{\parallel}^2 = 2.277$ ,  $A_{\parallel}^2 = 179 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ , которые возникают в ПУ-системе. Однозначно разделить линии перпендикулярной ориентации для каждого из комплексов сложно, поскольку они сильно перекрываются. Этот спектр отражает "замороженную" структуру матрицы сразу после синтеза ПУ-сетки. Линии, сильно сдвинутые в малые поля, можно отнести к комплексу бис-этилацетоацетата меди с NH-группами матрицы. Комpleксы, образованные за счет связей  $\text{Cu} \leftarrow \text{N}$  имеют величину  $g$ -фактора больше, чем величина  $g$ -фактора для комплексов типа  $\text{Cu} \leftarrow \text{O}$  [8].

Спектр ЭПР этой же пленки, записанный через 5 лет (рис. 1б, спектр 2), имеет совсем другой вид: сохраняется анизотропия спектра, но можно выделить компоненты только одного комплекса в параллельной ориентации  $g$ -фактора с параметрами  $g_{\parallel} = 2.238$ ,  $A_{\parallel} = 183 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ . Определить же компоненты перпендикулярной ориентации  $g$ -фактора трудно, потому что компоненты комплекса сильно уширены, перекрываются в одну компоненту, которая к тому же перекрывается с пиком дополнительного поглощения [13]. Линии в параллельной ориентации сильно уширены, что указывает на взаимодействие матрицы и хелата, но характер этого взаимодействия отличается от того, который наблюдался сразу после синтеза. Характер изменения спектров для ПУ пленки на основе ОТМГ, ТДИ, ТМП, бис-этилацетоацетата меди в процессе старения аналогичен.

Уширение как параллельной, так и перпендикулярной компонент  $g$ -фактора и упрощение тонкой структуры спектров состаренных образцов наполненных ионами меди ПУ указывает на увеличение подвижности зонда [10] в полимерной матрице, которое может быть вызвано ростом подвижности полимерных цепей. С другой стороны, возросшая подвижность зонда может быть обусловлена изменением взаимодействия зонда с матрицей, т.е. перераспределением донорно-акцепторных и координационных связей в физической сетке. Обе причины могут влиять на подвижность зонда в наполненной ПУ-матрице, поскольку упрощение структуры спектра в процессе старения сопровождается исчезновением резонансного поглощения от нескольких типов комплексов и изменением параметров спектра, чувствительных к комплексообразованию зонда.

### Спектры ЭПР металлокомплексов ПУ с химически связанными ионами металла

В случае ПУ, синтезированных из систем, содержащих ОБК и ДОБК ионы металлов входят в структуру цепи в качестве удлинителя или сшивателя. Соответствующие структуры III и II имеют сходное строение в том смысле, что ион металла химически и координационно связан с полимерной матрицей. При этом неполярные группы гибкой компоненты формируют экранную оболочку около полярной зоны. Химическая структура узла сшивки или удлинения имеет вид



В силу стерических причин и жесткости ТДИ, ОБК и ДОБК координационные связи иона меди в таком узле также будут возникать преимущественно с атомами кислорода. Спектры ЭПР образцов ОТМГ-ТДИ-ДОБК- $\text{Cu}^{2+}$  подтверждают это, поскольку содержат характерные компоненты для окружения симметрии  $D_{2h}$  (плоский квадрат) [8].

На рис. 1г приведены спектры ионносшитых ПУ, снятые в разные годы. Для этих образцов также наблюдается тенденция к упрощению сверхтонкой структуры в процессе старения. Однако в отличие от просто наполненного соединениями меди образца данный спектр характеризуется значительным увеличением анизотропии  $g$ -фактора при практически не изменившихся значениях его параллельной компоненты.

Существенное увеличение анизотропии  $g$ -фактора (величины  $\Delta g = g_{\parallel} - g_{\perp}$ ) указывает на изменение симметрии плоского квадрата в окружении иона металла, а сохранение значений параметров спектра  $g_{\parallel} = 2.320$ ,  $A_{\parallel} = 152 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$  характеризуют неизменность химического окружения бис-этилацетоацетата меди. Иными словами, кислородное окружение  $\text{Cu}^{2+}$  в таких образцах сохраняется, однако происходит искажение его геометрии за счет возросшей подвижности полимерной матрицы и дополнительных донорно-акцепторных связей с полярными группами макромолекул.

### Данные ДМС

Обсуждение вязкоупругого поведения металлокомплексов ПУ мы проведем по трем направлениям: влияние наполнения соединениями металла на релаксационные переходы и молекулярную

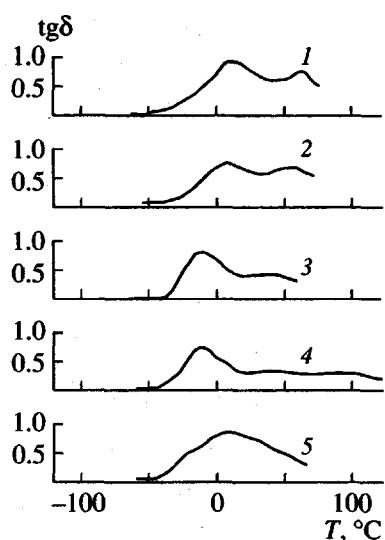


Рис. 2. Температурные зависимости  $\text{tg}\delta$  для образцов полиуретанов состава ОТМГ-ТДИ-ТМП: 1 – синтезирован в присутствии бис-этилацетоацетата меди; 2 – синтезирован в присутствии ацетилацетоната хрома; 3 – после старения в течение 5 лет; 4 – с введенным зондом бис-этилацетоацетатом меди; 5 – исходный.

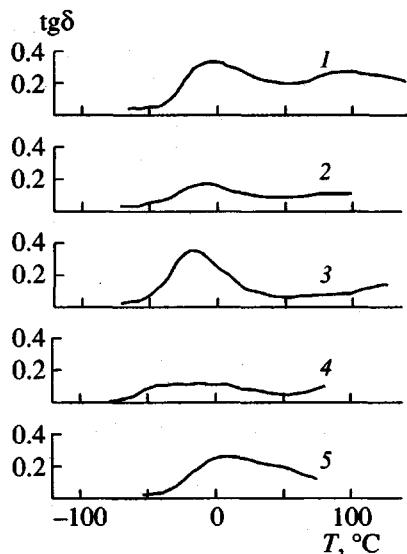


Рис. 3. Температурные зависимости  $\text{tg}\delta$  для образцов полиуретанов состава: ОТМГ-ТДИ-ОБК (1), ОТМГ-ТДИ-ОБК- $\text{Cu}^{2+}$  (2), ОТМГ-ТДИ-ДОБК (3), ОТМГ-ТДИ-ДОБК- $\text{Cu}^{2+}$  после старения в течение 5 лет (4) и исходного ОТМГ-ТДИ-ДОБК- $\text{Cu}^{2+}$  (5).

подвижность в ПУ; вклад химически связанных с макромолекулой ионов металлов на структуру сетки; особенности вязкоупругого поведения рассматриваемых ПУ в процессе старения.

Из рис. 2, на котором приведены температурные зависимости механических потерь ПУ наполненных бис-этилацетоацетатом меди и ацетилацетонатом хрома, следует, что при выбранном способе наполнения наблюдается существенный сдвиг  $T_g$  полиэфирной компоненты в область высоких температур. Для хромсодержащего ПУ  $T_g$  меняется от  $-12$  до  $+2^\circ\text{C}$  (кривая 2) и для медьюсодержащего – от  $-12$  до  $+15^\circ\text{C}$  (кривая 1). Отметим, что столь существенный сдвиг температуры стеклования при 1 мас. % наполнения значительно превышает подобный эффект для традиционных наполнителей [16]. Для наполненных образцов характерно проявление максимума  $\text{tg}\delta$  в области  $40$ – $70^\circ\text{C}$  с увеличением его интенсивности при наполнении. Этот переход обычно связывают с распадом значительной доли водородных связей между полиэфирной и изоцианатной составляющей ПУ [17]. По-видимому, присутствие наполнителя способствует образованию дополнительных физических связей и интенсивность этого перехода повышается.

На рис. 2 (кривая 1) наблюдается также плеcho механических потерь при  $-30^\circ\text{C}$ , т.е. в области стеклования гликоловой компоненты образца, не содержащего металла. Его появление мы объясняем тем, что некоторая доля полиэфирной компоненты в процессе образования ПУ не связывается с наполнителем. Различия температурной зависимости  $\text{tg}\delta$  в этой области для образцов медью- и хромсодержащих ПУ может быть объяснено различиями химического и пространственного строения хелатов этих металлов. Ион хрома стерически экранирован хелатными кольцами и недоступен для образования координационных связей с ПУ. В то же время этерат меди способен образовывать такие связи, но содержит меньшее количество хелатных колец.

На рис. 3 представлены температурные зависимости механических потерь для ПУ, содержащих химически связанные с макроцепями ионы  $\text{Cu}^{2+}$ . Как и в случае наполненных ПУ, наблюдается ограничение молекулярной подвижности полиэфирной составляющей ПУ. Для образца линейного ПУ, содержащего ион  $\text{Cu}^{2+}$ , сдвиг температуры стеклования незначителен по сравнению с безметалльным ПУ (кривые 1 и 2), а в случае сшитого ионами меди ПУ наблюдается сдвиг  $T_g$  с  $-18$  до  $0^\circ\text{C}$  (кривые 3 и 5). Подробно эффекты влияния  $\text{Cu}^{2+}$  на молекулярную подвижность ПУ описаны в работе [18]. Как видно, сдвиг температуры стеклования полиэфирной компоненты в сшитых ионами меди ПУ менее заметен по сравнению с наполненными ПУ.

На рис. 2 и 3 приведены зависимости  $\operatorname{tg} \delta = f(T)$  как для исходных образцов ПУ, так и для состаренных в течение 5 лет. В процессе физического старения заметно увеличивается молекулярная подвижность полиэфирной компоненты в ПУ: в образце, сшитом триметилолпропаном,  $T_g$  падает с +10 до  $-18^{\circ}\text{C}$  (рис. 2, кривые 5 и 3), а в сшитом ионами меди — с 0 до  $-12^{\circ}\text{C}$  при размытом максимуме тангенса механических потерь (рис. 3, кривые 5 и 4). Вместе с тем по температурным зависимостям  $E' = f(T)$ , полученным в этих же экспериментах, можно судить об отсутствии изменений, которые бы указывали на деструкцию ПУ-сетки. Повышение молекулярной подвижности ПУ, содержащих ионы меди, полностью согласуются с результатами ЭПР-исследований, изложенными выше.

#### *Роль комплексообразования в процессах физического старения металлосодержащих ПУ*

Изменения спектров ЭПР, которые наблюдаются для всех изученных ПУ, содержащих ионы меди независимо от типа гликоля или способа введения металла, отражают структурно-физические изменения в полимерной матрице в процессе физического старения. Нет оснований говорить о химических превращениях образцов, например о деструкции или гидролизе, поскольку образцы со временем не потеряли механические свойства или прозрачность. Оцененные в рамках метода ДМС температурные зависимости динамического модуля упругости для только что синтезированных и состаренных образцов не имеют отличий, которые могут свидетельствовать о деструкции химической сетки.

Результаты ДМС отмечают падение подвижности гибких блоков в только что синтезированных ПУ, содержащих соединения металлов, по сравнению с системами, не содержащими металлов. Это объясняется частичным связыванием гибкого блока ПУ благодаря комплексообразованию с хелатом либо ионом металла.

Процентное содержание эфирного кислорода в изученных образцах почти на 1 порядок выше, чем содержание уретановых групп. Например, для макродиизоцианатов на основе ОТМГ-1000 данное соотношение составляет 14 : 2. Поэтому физическая сетка только что синтезированных ПУ будет содержать значительную долю комплексов типа  $O \rightarrow$  хелат металла. Энергетически более выгодные и более прочные комплексы  $(-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{H})-) \rightarrow$  хелат металла могут и не пре-

обладать в такой ситуации. В процессе физического старения происходит перераспределение связей физической сетки таким образом, что равновесие сдвигается в сторону более устойчивых комплексов  $(-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{H})-) \rightarrow$  хелат металла. При этом высвобождаются эфирные кислороды гликолевой компоненты, которая в условиях эксперимента ( $T > T_{g1}$ ) находится в высокоэластическом состоянии и имеет возможность установления оптимальной (равновесной) при данных условиях конформации. Результатом таких последовательных кооперативных процессов, возможно, является увеличение подвижности цепей ПУ и усиление взаимодействия соединения металла с изоцианатной компонентой ПУ за счет образования более прочных комплексов. Такие выводы согласуются с результатами ЭПР для металлонаполненных ПУ, отмечающих возрастание подвижности зонда в полимерной матрице, исчезновение резонансного поглощения от нескольких комплексов и изменение параметров  $g_{\parallel}$  и  $A_{\parallel}$ , т.е. образование новых комплексов.

Химически связанные с полимерной матрицей ионы металла в ПУ, имеющих структуру II и III, не только менее подвижны, чем в наполненных ПУ, но и стерически менее доступны для несоседних с узлом сшивки цепей ПУ. Поэтому увеличение подвижности полимерных цепей при  $T > T_{g1}$  не может существенно изменить типы комплексов ПУ  $\rightarrow$  ион металла, однако способно исказить геометрию узла сшивки. Такие выводы согласуются с результатами ЭПР, отмечающими изменение симметрии  $D_{2h}$  ионного узла сшивки при практически неизменных параметрах  $g_{\parallel}$  и  $A_{\parallel}$ , а также с результатами ДМС.

Дополнительную информацию можно получить из эксперимента по тепловой обработке состаренного безметалльного образца, в который введен бис-этилацетоацетат меди (парамагнитный зонд) с помощью набухания. Режим тепловой обработки представлял собой нагревание со скоростью 1 град/мин до температуры выше  $T_{g2}$  ( $120^{\circ}\text{C}$ ) и естественное охлаждение до комнатной температуры. Отметим, что введение зонда не влияет на вид спектра ДМС.

Спектр ЭПР зонда в не содержащем металла образце из ОТМГ-ТДИ-ТМП имеет анизотропную структуру с выраженной СТС в параллельной компоненте с параметрами  $g_{\parallel} = 2.278$  и  $A_{\parallel} = 171 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ . Вид спектра указывает на существование одного типа комплекса в матрице, которая уже отрелаксировала (рис. 1в, спектр 1). Таким комплексом является комплекс зонда с

## Поверхностное натяжение полиуретановых пленок при смачивании водой

Состав полиуретана	Содержание металла, мас. %	$\gamma_{\text{тр}}$ , мН/м	
		синтезированные образцы	состаренные образцы
ОПГ-ТДИ-ТМП-Cu	0.24	45.0	30.6
ОТМГ-ТДИ-ТМП,	—	41.2	32.4
ОТМГ-ТДИ-ТМП-Cu	0.24	45.4	32.9
ОТМГ-ТДИ-ТМП-Cr	0.18	49.0	33.3
ОТМГ-ТДИ-ОБК	—	39.9	—
ОТМГ-ТДИ-ОБК-Cu	4.7	38.2	35.3
ОТМГ-ТДИ-ОБК-Mn	4.1	41.8	40.4

функциональной группой гибкого блока. Нагревание ПУ-образца в указанном режиме сопровождается размораживанием дополнительных степеней свободы в жестком блоке, и система стремится к равновесию при данной температуре. Охлаждение в присутствии комплексообразователя позволяет зафиксировать это состояние, которое при обычных условиях не является равновесным. Спектр зонда представляет собой суперпозицию ЭПР-сигналов от разных комплексов (рис. 1в, спектр 2) и соответствует равновесному состоянию ПУ-сетки при  $T > T_{g2}$ . Изучая изменение во времени спектра ЭПР образца, прошедшего тепловую обработку, можно моделировать релаксационные процессы в данной системе в зависимости от различных параметров (скорости охлаждения, наличия внешних воздействий и т.п.).

#### Результаты изучения поверхностного натяжения

В результате физического старения можно ожидать изменения и поверхностных свойств ПУ. Это особенно существенно для учета адгезионных свойств отрелаксировавших ПУ.

Измерение поверхностного натяжения  $\gamma_{\text{тр}}$  полиуретановых пленок при их смачивании водой дает возможность установить те изменения, которые происходят с поверхностными свойствами пленок в результате старения образцов. Полученные данные (таблица) позволили впервые установить явление, которое мы назвали "поверхностным старением". Видно, что в результате физического старения величина  $\gamma_{\text{тр}}$  наполненных ПУ падает.

При этом, чем больше влияние иона металла на изменение величин  $\gamma_{\text{тр}}$  свежеприготовленных ПУ-пленок, тем большим является падение поверхностного натяжения пленки вследствие старения.

Падение поверхностного натяжения ПУ-пленок может быть связано с несколькими процессами: с химической деструкцией сетки, с увеличением доли неполярных компонентов ПУ на поверхности пленки, с выпотеванием низкомолекулярных соединений на поверхность пленки (остатки растворителя, сшивателя и др.). Результаты ДМС свидетельствуют о неизменности величин  $M_c$  состаренных пленок, поэтому вкладом первого процесса можно пренебречь.

Вывод о предпочтительном увеличении подвижности гибкой компоненты наполненных ПУ, сделанный на основании результатов ЭПР, подтверждается падением  $\gamma_{\text{тр}}$  таких образцов. Поскольку гибкий блок содержит неполярные фрагменты, уменьшение величин  $\gamma_{\text{тр}}$  вследствие их выхода на поверхность, является наиболее вероятным процессом. На предпочтительный выход на поверхность пленок неполярных фрагментов сетки в результате физического старения образцов указывает также корреляция значений изменений величин  $\gamma_{\text{тр}}$  вследствие старения и введения в пленки соединений металлов.

Если имеет место выход на поверхность пленок низкомолекулярных веществ, то их количество незначительно, поэтому вклад данного процесса в изменение  $\gamma_{\text{тр}}$  будет малым. Кроме того, падение величины поверхностного натяжения вследствие указанной выше причины не должно

отличаться для ПУ, содержащих ионы различных металлов. Измерения величины  $\gamma_{tr}$  отмечают обратное.

Величина  $\gamma_{tr}$  для состаренных пленок, содержащих структуры типа II и III, не испытывает столь значительных изменений как в случае просто наполненных соединениями металлов ПУ. Принимая во внимание особенности "экранирования" ионов металла полимерными цепями [6], а также результаты ЭПР о неизменности типов комплексов ПУ — ион металла можно предположить, что структура таких ПУ в процессе старения меняется незначительно. Возросшая подвижность полимерных цепей в пленках такого типа может приводить к искажению геометрии узла сшивки и, возможно, других объемных характеристик, однако незначительно влиять на поверхностные свойства матрицы.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Straik L.C.E. Physical Aging in Amorphous Polymers and Other Materials.* Amsterdam: Elsevier, 1978.
2. *McGowan C.B., Kim D.Y., Blumstein R.B. // Macromolecules.* 1992. V. 25. № 18. P. 4658.
3. *Bartoš V., Szöcs F., Klimová M., Müller J. // Polymer.* 1992. V. 33. № 16. P. 3536.
4. *Perez J. // Высокомолек. соед. А.* 1998. Т. 40. № 1. С. 102.
5. *Козлов Г.В., Белошенко В.А., Газаев М.А., Липатов Ю.С. // Высокомолек. соед. А.* 1996. Т. 38. № 8. С. 1423.
6. *Lipatov Yu.S., Kosyanchuk L.F., Kozak N.V., Nizel'skii Yu.N., Fainerman A.E. // J. Polym. Mater.* 1997. V. 14. № 3. P. 263.
7. *Вассерман А.М., Коварский А.Л. Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров.* М.: Наука, 1986.
8. *Шкляев А.А., Ануфриенко В.Ф. // Журн. структур. химии.* 1975. Т. 16. № 6. С. 1082.
9. *Шкляев А.А., Ануфриенко В.Ф., Огородников В.Д. // Журн. структур. химии.* 1973. Т. 14. № 6. С. 994.
10. *Низельский Ю.Н., Ищенко С.С. // Теорет. и эксперим. химия.* 1987. Т. 23. № 1. С. 40.
11. *Низельский Ю.Н. Катализитические свойства β-дикетонатов металлов.* Киев: Наукова думка, 1982.
12. *Низельский Ю.Н., Косенко Л.А., Ищенко С.С. // Докл. АН УССР. Б.* 1988. № 3. С. 51.
13. *Плахутин Б.Н., Жидомиров Г.М., Замараев К.И. // Журн. структур. химии.* 1983. Т. 24. № 2. С. 3.
14. *Росовицкий В.Ф., Шифрин В.В. // Физические методы исследования полимеров.* Киев: Наукова думка, 1981. С. 85.
15. *Липатов Ю.С., Косянчук Л.Ф., Косенко Л.Ф., Низельский Ю.Н., Росовицкий В.Ф. // Высокомолек. соед. А.* 1992. Т. 34. № 1. С. 129.
16. *Липатов Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров.* М.: Химия, 1991.
17. *Шелковникова Л.А., Керча Ю.Ю., Росовицкий В.Ф., Олейник С.П., Лебедев А.Ф., Маслак Ю.В. // Композиц. полимер. материалы.* 1986. № 29. С. 7.

### Effect of Metal Compounds on the Physical Aging of Poly(urethanes)

**Yu. S. Lipatov, N. V. Kozak, Yu. N. Nizel'skii, V. F. Rosovitskii, N. V. Babkina,  
L. F. Kosyanchuk, and A. E. Fainerman**

*Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences of the Ukraine,  
Khar'kovskoe Shosse 48, Kiev, 253160 Ukraine*

**Abstract**—The physical aging of poly(urethanes) containing metal ions introduced by different methods (doping with a metal-containing active filler or chemical binding to PU chains) was studied by EPR, dynamic relaxation spectroscopy, and surface tension measurements. The method of introducing metal ions into PU samples affects both their characteristics immediately upon the synthesis and the long-term variation of their properties, including manifestations of the so-called "surface" aging. In the PU samples studied, the process of physical aging is related to a change in the content of various structures formed as a result of the intermolecular interactions controlled by metal ions.