

УДК 541(64+127) : 539.2

Т.Т. Алексеева, Н.В. Бабкіна, С.І. Гришук, Н.В. Ярова, Ю.С. Ліпатов

**ВПЛИВ СТАРІННЯ МОДИФІКОВАНИХ НАПІВ-ВПС (ПУ/ПС) НА ЇХ В'ЯЗКОПРУЖНІ ТА ТЕПЛОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ**

Вплив фізичного старіння на в'язкопружні та теплофізичні властивості було вивчено для вихідних та модифікованих напів-ВПС на основі сітчатого поліуретану та полістиролу після термобробки при температурі 338 К. Монометакрилатетиленгліколь та олігоуретандиметакрилат були використані як суміщуючі добавки. Показано, що структурні зміни, що відбуваються в модифікованих системах, у процесі фізичного старіння суттєво залежать від співвідношення ПУ/ПС.

Процеси фізичного старіння полімерів і полімерних композицій відбуваються в області склоподібного стану макромолекул, які знаходяться в термодинамічно нерівноважному стані в даному діапазоні температур (частот). Молекулярна рухливість в цих умовах дуже низька для проходження релаксаційних процесів до кінця. Однак і в склоподібному стані відбувається встановлення рівноважних характеристик полімерів і полімерних композицій. В деяких роботах [1—3] досліджували фізичне старіння аморфних полімерів і полімерних матеріалів. Встановлено, що у широкому температурному діапазоні нижче температури склування існує універсальна залежність часу релаксації від хімічної структури, термічної передісторії або температури дослідження. Теоретичні роботи у цьому напрямку були зроблені в рамках лінійної теорії в'язкопружності з припущенням існування єдиного закону розділення часів релаксації [3]. Очевидно, що фізичне старіння є типовим для всіх полімерних систем, включаючи суміші і взаємопроникні полімерні сітки (ВПС). Однак для гетерогенних полімерних систем процеси фізичного старіння мають свою специфіку, пов'язану з розділенням на мікрофазы, молекулярна рухливість у яких суттєво відрізняється. Структурні зміни при старінні у таких системах відбуваються незалежно в кожній із фаз і характеризуються різним часом. Особливості старіння проявляються також у тому, що при температурах, вищих за температуру склування, основну роль у зміні властивостей системи відіграють процеси фазового розділення і формування морфології, в той час як при температурах, нижчих за температуру склування, основну роль відіграють про-

цеси перерозподілу міжмолекулярних взаємодій у системі. Для даних систем фізичне старіння — це, перш за все, зміна ступеня мікрофазового розділення у часі в інтервалі температур, нижчих або вищих за температуру склування.

У зв'язку з викладеним вище мало як теоретичний, так і практичний інтерес встановити закономірності процесів фізичного старіння, що відбуваються в гетерогенних системах типу напів-ВПС.

Для даного дослідження були вибрані досить добре вивчені напів-ВПС на основі поліуретану (ПУ) та полістиролу (ПС) складу ПУ/ПС 70/30 та 30/70 % мас., як без добавок, так і модифіковані суміщуючими (компатибілізуючими) добавками — олігоуретандиметакрилатом (ОУДМ) та монометакрилатетиленгліколем (МЕГ). Напів-ВПС отримували методом одночасного формування сітчастого ПУ на основі макродіізоціанату (2,4-,2,6-толуїлендіізоціанат (80/20 % мас.) і поліоксипропіленгліколь ( $M=1000$ )) і триметилпропану в присутності стирулу при 333 К. Концентрація ініціатора і каталізатора складала відповідно  $1.0 \cdot 10^{-2}$  і  $0.3 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Полімери досліджувалися у вигляді плівок. Одержані плівки вихідних напів-ВПС і після термообробки протягом 30 днів при температурі 338 К були вивчені методом динамічного механічного аналізу з використанням частотного релаксометру [4] при частоті вимушених синусоїдальних коливань 100 Гц у температурному інтервалі від 200 до 460 К і диференціальної скануючої калориметрії, використовуючи диференціальний скануючий калориметр (ДСК-Д), в температурному інтервалі від 150 до 413 К. Вибрана температура знахо-

© Т.Т. Алексеева, Н.В. Бабкіна, С.І. Гришук, Н.В. Ярова, Ю.С. Ліпатов, 2006

диться вище, ніж температура склування поліуретанової складової, що дозволяє передбачити можливі суттєві зміни молекулярної рухливості у напів-ВПС при таких умовах термообробки. З температурних залежностей  $C_p = f(t)$  визначали температуру склування  $T_c$  і стрибок теплоємності при ній  $\Delta C_p$ . Показано, що використовуючи рівняння, яке приведене в роботі [5] для багатоконпонентних фазорозділених полімерних систем, можна приблизно оцінити частку міжфазних областей (1-F):

$$F = (\omega_{10}\Delta C_{p1} + \omega_{20}\Delta C_{p2}) / (\omega_{10}\Delta C_{p10} + \omega_{20}\Delta C_{p20}),$$

де  $\omega_{10}$ ,  $\omega_{20}$  — вагові долі полімера 1 і 2 відповідно;  $\Delta C_{p10}$ ,  $\Delta C_{p20}$  і  $\Delta C_{p1}$ ,  $\Delta C_{p2}$  — інкремент теплоємності в області  $T_c$  вихідних полімерів 1, 2 та в суміші відповідно.

З температурних залежностей тангенсів механічних втрат ( $\text{tg}\delta$ ) визначали значення температури склування  $T_c$  (за  $\text{max tg}\delta$ ). У таблиці приведені температури склування та значення максимумів релаксаційних переходів ( $\text{max tg}\delta$ ) для всіх досліджених систем.

Вивчення в'язкопружних властивостей методом ДМА показали, що вихідні напів-ВПС (до старіння) утворюють двофазну полімерну систему при всіх досліджуваних співвідношеннях компонентів (рис. 1, криві 1, 2). На це вказує наявність двох релаксаційних максимумів,

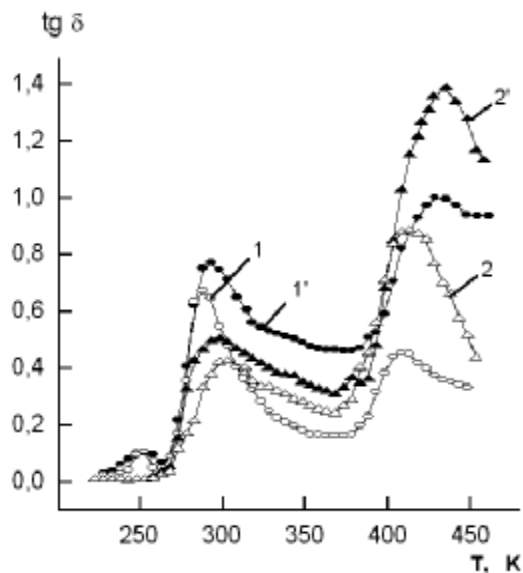


Рис. 1. Температурні залежності механічних втрат для напів-ВПС ПУ/ПС із співвідношенням компонентів 70/30 (1, 1') та 30/70 % мас. (2, 2') до (1, 2) і після (1', 2') фізичного старіння.

що відповідають ПУ та ПС складовим у напів-ВПС. Зсув  $T_c$  та істотна зміна рівня максимумів механічних втрат для складових компонентів (таблиця) свідчать про інверсію фаз при зміні складу в напів-ВПС та утворенні в системі двох фаз різного складу, відмінних за власти-

#### Дані ДМА та ДСК для вихідних та модифікованих напів-ВПС після фізичного старіння

Склад (ПУ/ПС+добавка), % мас.	ДСК					ДМА			
	$T_c$ , К		$\Delta C_p$ , Дж/г·град		1-F	$T_c$ , К		max $\text{tg}\delta$	
	ПУ	ПС	ПУ	ПС		ПУ	ПС	ПУ	ПС
70/30	258	373	0.55	0.37	0.176	288	408	0.67	0.47
70/30 після старіння	267	369	0.57	0.30	0.188	293	428	0.76	1.0
30/70	258	368	0.35	0.35	0.297	303	413	0.43	0.89
30/70 після старіння	256	376	0.27	0.41	0.261	298	433	0.50	1.38
70/30 + 20 % ОУДМ	255		0.60		—	353		0.52	
70/30 + 20 % ОУДМ після старіння	260		0.42		—	288	378	0.19	0.53
30/70 + 20 % ОУДМ	315		0.30		—	373		1.01	
30/70 + 20 % ОУДМ після старіння	263	328	0.18	0.31	0.527	368		1.03	
70/30 + 5 % МEG	265		0.6		—	323		0.84	
70/30 + 5 % МEG після старіння	270		0.63		—	328		0.84	
70/30 + 10 % МEG	283		0.85		—	323		0.94	
70/30 + 10 % МEG після старіння	310		0.9		—	323		1.08	
30/70 + 5 % МEG	330		0.40		—	376		1.33	
30/70 + 5 % МEG після старіння	323		0.30		—	378		1.38	

востями від вихідних компонентів [6].

Результати дослідження температурних залежностей механічних втрат напів-ВПС ПУ/ПС після фізичного старіння вказують на зміну молекулярної рухливості в системі. Про це свідчить підвищення механічних втрат в області склування ПУ-збагаченої фази та значне зростання  $\tan \delta$  для фази, збагаченої ПС (рис. 1, криві 1', 2'). При цьому температура склування ПС-фази зростає майже на 20 градусів (таблиця). На відміну від ПУ/ПС складу 30/70 % мас. для напів-ВПС з співвідношенням компонентів 70/30 % мас. спостерігається значне підвищення рівня механічних втрат в області між двома релаксаційними максимумами, що відповідають ПУ- та ПС-складовим відповідно (крива 1'). Це вказує на збільшення міжфазної області в процесі фізичного старіння для системи, яка містить більше ПУ-складової. Таким чином, напів-ВПС ПУ/ПС є термодинамічно нерівноважною системою, молекулярна рухливість в якій змінюється в процесі тривалої термообробки в результаті постполімеризаційних ефектів.

Виявлено, що введення 20 % мас. ОУДМ у процесі формування напів-ВПС ПУ/ПС приводить до збільшення сумісності компонентів у системі [7]. Для такої модифікованої системи спостерігається один релаксаційний перехід при різних співвідношеннях компонентів ПУ/ПС (таблиця). Однак структурні зміни, що відбуваються в модифікованій олігоуретандиметакрилатом системі в процесі фізичного старіння, суттєво залежать від співвідношення ПУ/ПС. Методом ДМА показано, що для модифікованої 20 % мас. ОУДМ системи з співвідношенням ПУ/ПС 30/70 % мас. після старіння зберігається наявність одного релаксаційного переходу, в той час як для модифікованої системи із співвідношенням ПУ/ПС 70/30 % мас. спостерігаються два релаксаційних переходи (таблиця), що свідчить про зростання в системі фазового розділення в процесі фізичного старіння.

При введенні компатибілізуючої добавки МЕГ в процесі формування напів-ВПС ПУ/ПС утворюється однофазна система (рис. 2, а-в, криві 1) [6, 8]. Дослідження в'язкопружних властивостей показали, що для систем, модифікованих МЕГ, спостерігається один релаксаційний перехід як при введенні різної кількості добавки (рис. 2, а,б), так і при різних співвідношеннях компонентів ПУ/ПС (рис. 2, а,в). Один релаксаційний максимум на температурних залежностях механічних втрат спостерігається також для напів-ВПС,

модифікованих МЕГ, досліджених після старіння (рис. 2, криві 2). Однак якщо для системи ПУ/ПС із співвідношенням 30/70 % мас., що модифікована 5 % мас. МЕГ, термообробка протягом 30 діб практично не впливає на релаксаційні властивості (рис. 2, в, крива 2), то для систем ПУ/ПС із співвідношенням 70/30 % мас., вміщуючих 5 (рис. 2, а, крива 2) та 10 % мас. МЕГ (рис. 2, б, крива 2) після старіння спостерігається суттєве розширення релаксаційного максимуму та підвищення рівня механічних втрат в області температур вище  $T_c$ , що свідчить про зростання неоднорідності структури.

Таким чином, збільшення вмісту ПУ в складі напів-ВПС посилює нерівноважність системи після фізичного старіння як для немодифікованих, так і для модифікованих систем.

Експериментальні дані, отримані методом ДСК, показують, що на кривих теплоємності вихідних напів-ВПС ПУ/ПС складу 70/30 та 30/70 % мас. спостерігаються два стрибки — низько-

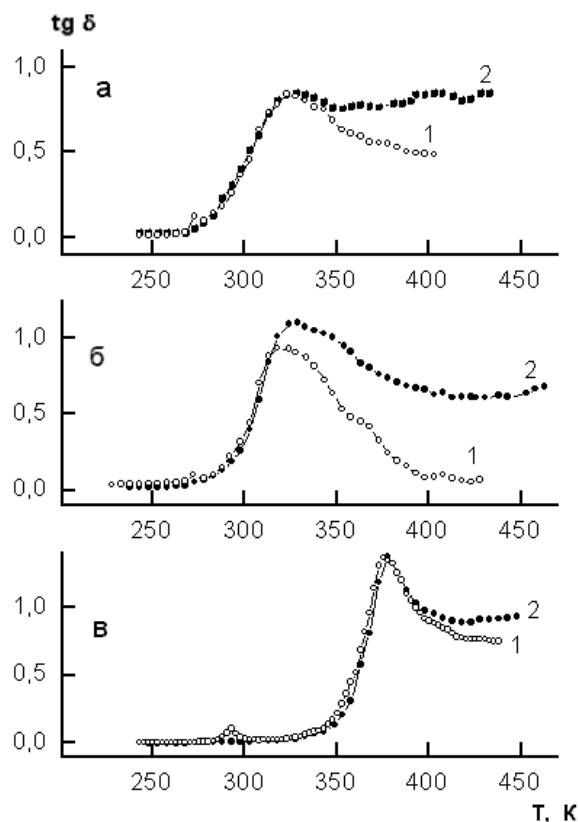


Рис. 2. Температурні залежності механічних втрат для модифікованих напів-ВПС компатибілізуючою добавкою МЕГ в кількості 5 (а,в) та 10 % мас. (б) при співвідношенні компонентів ПУ/ПС 70/30 (а,б) та 30/70 % мас. (в) до (1) та після (2) фізичного старіння.

температурний, пов'язаний з процесом склування олігоєфірного компонента ПУ-сітки в області від 255 до 273 К, і високотемпературний при температурі від 365 до 375 К (таблиця), тобто в температурному діапазоні склування полістиролу [9].

Результати дослідження теплофізичних характеристик вихідних напів-ВПС та після фізичного старіння, в залежності від співвідношення компонентів, вказують на розширення міжфазної області для складу ПУ/ПС 70/30 % мас. та зменшення частки міжфазної області ( $1-F$ ) [10] для напів-ВПС ПУ/ПС складу 30/70 % мас. (таблиця). Збільшення частки міжфазної області вказує на підвищення ступеня сумісності компонентів [10], а зменшення цієї величини характерне для посилення фазового розділення компонентів внаслідок процесів фізичного старіння. При цьому для системи складу 70/30 % мас. спостерігається незначне підвищення  $\Delta C_p$  для ПУ-збагаченої фази і зменшення цього параметру для ПС-збагаченої фази. Разом з тим внаслідок старіння відбувається також зближення температур склування фаз (підвищення першої температури склування та зниження другої) по відношенню до системи, яка не піддавалася старінню. Для напів-ВПС складу 30/70 % мас. після старіння спостерігається підвищення як температури склування, так і стрибка теплоємності для ПС-складової, у той час як для ПУ-складової  $\Delta C_p$  зменшується, а значення  $T_c$  майже не змінюється (таблиця). Такі зміни вказують на перерозподіл молекулярної рухливості в складових напів-ВПС після фізичного старіння протягом 30 діб та нерівноважність вихідних систем напів-ВПС різного складу. Результати, отримані для вихідних напів-ВПС методами ДМА та ДСК, співпадають.

Введення суміщючих добавок значно впливає на теплофізичні характеристики вихідних напів-ВПС. При введенні 20 % мас. ОУДМ спостерігається тільки один стрибок теплоємності, що вказує на підвищення сумісності компонентів. Після термообробки протягом 30 діб спостерігаються значні зміни в релаксаційних переходах у модифікованих напів-ВПС різного складу (таблиця, рис. 3, а, б). Так, для системи складу ПУ/ПС 70/30 % мас. з 20 % мас. ОУДМ також проявляється один низькотемпературний стрибок в області 255 К, характерний для ПУ-компоненти, але при цьому значно зменшується  $\Delta C_p$ , що вказує на обмеження сегментальної рухливості фрагментів між вузлами ПУ-сітки, а процес розкловування ПС-фази практично не фіксується, на відміну від даних ДМА (таблиця). Для напів-ВПС

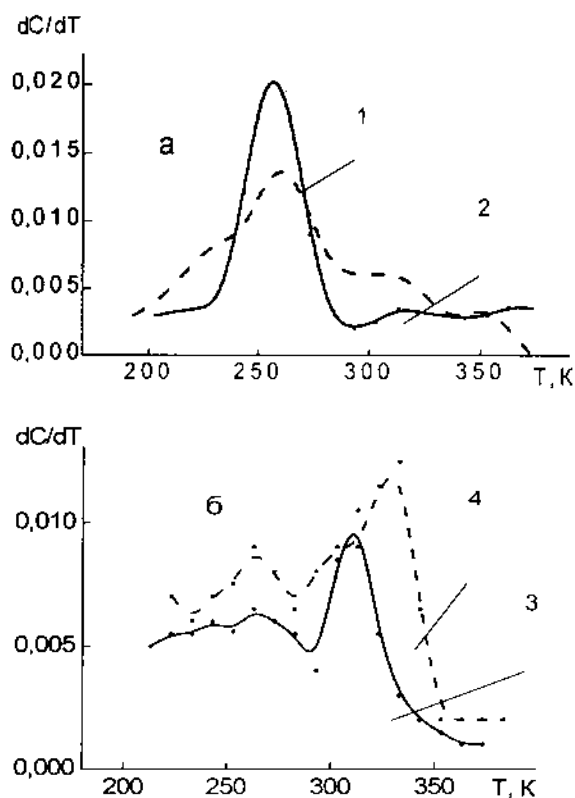


Рис. 3. Залежності  $dC_p/dT$  для напів-ВПС ПУ/ПС у присутності 20 % мас. ОУДМ складу 70/30 (а) та 30/70 % мас. (б) до (1, 3) і після (2, 4) фізичного старіння.

складу ПУ/ПС 30/70 % мас. з 20 % мас. ОУДМ після фізичного старіння проявляються два стрибки теплоємності в області температур склування, характерних для ПУ- та ПС-складових (таблиця; рис. 3, а, б, криві 1–4), на відміну від результатів, отриманих методом ДМА (таблиця). Це дає змогу оцінити частку міжфазної області в цій системі. Як видно із даних таблиці, в результаті старіння системи ПУ/ПС 30/70 % мас., модифікованої 20 % мас. ОУДМ, значення  $(1-F)$  падає від  $\approx 1$  до 0.527. Отже сумісна на початку система розділилася майже на 50 % внаслідок перегрупування компонентів напів-ВПС при старінні.

Відмінності методів в результатах ДСК і ДМА можуть пояснюватися різними масштабними рівняннями детектування та різними процесами, що фіксуються цими методами. Різниця в даних, одержаних двома різними методами, пов'язана з відмінностями в частотних режимах, властивих різним методам [11]. Докладно це питання обговорено в роботі [6].

Таким чином, отримані результати показують, що незважаючи на значне підвищення рух-

ливості ПУ-компоненти (ПС-складова перебуває у склоподібному стані), тепловий рух в умовах старіння визначає суттєву перебудову структури напів-ВПС і збільшує ступінь мікрофазового розділення в них.

Вплив різної кількості МЕГ (5 і 10 % мас.) на теплофізичні властивості напів-ВПС вивчено на прикладі полімерної системи з різним співвідношенням компонентів. Як показують експериментальні дані для системи ПУ/ПС 70/30 % мас., спостерігається тільки один стрибок теплоємності в інтервалі температур від 265 до 283 К в залежності від вмісту МЕГ; величини  $T_c$  і  $\Delta C_p$  збільшуються з ростом вмісту МЕГ (таблиця). В зв'язку з тим, що система, в яку вводиться МЕГ, містить 70 % мас. ПУ-компоненти, зміни параметрів фазових переходів спостерігаються в температурній області, близькій до температури склування ПУ-складової напів-ВПС.

При зменшенні вмісту ПУ в складі напів-ВПС до 30 % мас. значення  $T_c$  зсувається в область більш високих температур (таблиця), однак у всіх випадках утворюється сумісна система з однією температурою склування.

Для напів-ВПС складу ПУ/ПС 70/30 % мас., модифікованих МЕГ, фізичне старіння мало впливає на релаксаційні переходи на відміну від системи складу ПУ/ПС 30/70 % мас. (таблиця). Для напів-ВПС складу ПУ/ПС 30/70 % мас. після фізичного старіння зменшується значення як  $T_c$ , так і  $\Delta C_p$  (таблиця), при цьому також утворюється сумісна система. Це, ймовірно, вказує на утворення системи з вищою впорядкованістю, що нашоєхує на думку про більш регулярний перерозподіл вільного об'єму, коли зменшується частка малих і великих "дірок", але збільшується кількість "дірок" середнього, але достатнього для сегментальної рухливості розміру.

Таким чином, дослідження структури напів-ВПС на основі ПУ і ПС показали, що в основі фізичного старіння таких нерівноважних систем лежить процес мікрофазового розділення термодинамічно несумісних компонентів, який може проявлятися і для вимушено сумісних систем після тривалої термообробки. Очевидно, гетерогенні системи типу ВПС настільки нерівноважні,

що релаксаційні процеси можуть проходити в них протягом значного періоду часу.

**РЕЗЮМЕ.** Влияние физического старения на вязкоупругие и теплофизические свойства было изучено для исходных и модифицированных полу-ВПС на основе сетчатого полиуретана и полистирола после термообработки при температуре 338 К. Монометакрилатэтиленгликоль и олигоуретандиметакрилат были использованы как совмещающие компатибилизирующие добавки. Показано, что структурные изменения, происходящие в системах, модифицированных олигоуретандиметакрилатом, в процессе физического старения существенно зависят от соотношения ПУ/ПС.

**SUMMARY.** The effect of physical ageing on viscoelastic and thermophysical properties has been studied for starting and modified semi-interpenetrating networks based on cross-linked polyurethane and polystyrene after heat treatment at 338 K. Monomethacrylateethylene glycol and oligourethanedimethacrylate were used as compatibilizing additives. It has been shown that the structural changes that take place in oligourethanedimethacrylate-modified systems during physical ageing depend strongly on the PU/PS ratio.

1. *Struik L.C.* Physical aging in amorphous polymers and other materials. -Elsevire: Amsterdam, 1978.
2. *Kobayashi N., Zheng W., Meyer E.F. et al.* // *Macromolecules.* -1989. -**22**, № 9. -P. 2302—2306.
3. *Vieeshouwers S., Jamieson A.M., Simha R.* // *Polym. Eng. and Sci.* -1989. -**29**. -P. 662—670.
4. *Росовицкий В.Ф., Шифрин В.В.* // *Физические методы исследования полимеров.* -К.: Наук. думка, 1981. -С. 82—91.
5. *Beckman E.J., Karasz F.E., Porter R.S. et al.* // *Macromolecules.* -1988. -**21**, № 4. -P. 1193.
6. *Алексеева Т.Т., Гришук С.И., Липатов Ю.С. и др.* // *Высокомолекуляр. соединения. А.* -2003. -**45**, № 8. -С. 1237—1245.
7. *Гришук С.И., Липатов Ю.С., Алексеева Т.Т. та ін.* // *Вопросы химии и хим. технол.* -2002. -№ 4. -С. 72—79.
8. *Гришук С.И., Алексеева Т.Т., Липатов Ю.С. и др.* // *Там же.* -2002. -№ 3. -С. 45—51.
9. *Берштейн В.А., Егоров В.М.* // *Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров.* -Л.: Химия, 1990.
10. *Pang Y.X., Jia D.M., Hu H.J. et al.* // *Polymer.* -2000. -**41**. -P. 357.
11. *Макнайт В., Караш Ф., Фрид Дж.* // *Полимерные смеси / Под ред. Д. Пола, С. Ньюмена.* -М.: Мир, 1981. -Т. 1. -С. 219.