

УДК 678.01:53:678.664

**КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ОЛИГОЭТИЛЕНГЛИКОЛЬАДИПИНАТОВ И СИНТЕЗИРОВАННЫХ
НА ИХ ОСНОВЕ ЛИНЕЙНЫХ И СПИТЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ**

В. П. Привалко, Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча

Как известно, физико-механические свойства спитых полиуретанов определяются особенностями их молекулярного строения. Чередование в цепи макромолекулы различных по гибкости олигоэфирных и изоцианатных блоков, а также наличие поперечных химических связей (спивок) и полярных функциональных групп, способных вступать в физическое взаимодействие, определенным образом отражается на макроскопических свойствах полиуретанов, таких, как способность к кристаллизации, температура и интервалы фазовых переходов и т. д. В большинстве опубликованных ранее работ [1—6] были исследованы только линейные полиуретаны. Из наиболее известных работ, посвященных изучению спитых полиуретанов [7—13], лишь в работах Мюллера с сотр. [8, 9] применяли методику количественных калориметрических исследований, однако ценность полученных ими результатов в значительной мере снижается в результате того, что не было сообщено точное химическое строение исследованных полиуретанов. Поэтому представляет интерес изучение систем, в которых при неизменной химической природе компонентов последовательно изменяются их отдельные физические параметры (гибкость цепи, густота сетки физических и химических связей). В этом случае по изменению термодинамических свойств системы (теплоемкости, энтальпии) можно оценить вклад указанных параметров в это изменение. С этой целью нами были проведены калориметрические исследования систематического ряда олигоэфир — линейный полиуретан — спитый полиуретановый эластомер, которые позволили уточнить и развить качественные результаты, полученные в предыдущей работе [13].

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны:

- 1) олигомеры этиленгликольадипинатов* с молекулярными весами 1000 и 2000 (ЭА-1000 и ЭА-2000 соответственно). Молекулярные веса определяли по концентрации концевых гидроксильных групп;
- 2) олигоуретаны на основе ЭА-1000 и ЭА-2000 и 2,4-толуиленидиизоцианата (ТДИ) ОУ-1000 и ОУ-2000 соответственно. Молекулярные веса ОУ-1000 и ОУ-2000, определенные методом диффузии и вязкости, равны 4700 и 4400 соответственно;
- 3) спитые полиуретановые эластомеры (ЭЛ) на основе ЭА-1000 и ЭА-2000, спитые смесью диэтиленгликоля (ДЭГ) с глицерином (Г): а) ЭЛ-1, полученный на основе ЭА-1000 и спитый смесью ДЭГ с Г в соотношении 1:3. Величина молекулярного веса между соседними узлами сетки (M_c) при 25°, определенная по данным измерения релаксации напряжения, равна 3800; б) ЭЛ-2, полученный на основе ЭА-1000 и спитый смесью ДЭГ с Г и в соотношении 1:1; $M_c = 5400$; в) ЭЛ-3

* Использовали олигомеры этиленгликольадипинатов и уретанов, описанные в [15].

и ЭЛ-4, полученные на основе ЭА-2000 и спитые смесью ДЭГ с Г в соотношении 1:1. Поскольку эти каучуки способны к кристаллизации, то метод определения M_c по релаксации напряжения в данном случае непригоден и поэтому значения M_c для ЭЛ-3 и ЭЛ-4 экспериментально не были определены.

Для всех полиуретанов соотношение NCO : OH составляло 1 : 1.

Калориметрические исследования проводили на установке, аналогичной описанной в [14]. Вес образцов составлял 0,15—0,20 г. Отожженные образцы ЭА-1000 и ЭА-2000 получали при медленном (0,3—0,5 град/мин) охлаждении калориметра совместно с нагревательной печью. «Исходные» образцы линейных олигоуретанов и спитых эластомеров получали путем нагревания до 60° и последующей выдержки при 18—20° в течение 3 мес. Закалку образцов всех исследовавшихся полимеров производили в жидком азоте после аморфизации путем нагрева до 100°. Затем закаленные образцы помещали в калориметрический блок, предварительно охлажденный до 0°, и блок охлаждали жидким азотом до -100° со скоростью 3—4 град/мин. Скорость нагрева не превышала 1,5 град/мин.

Результаты исследований теплоемкости показаны на рис. 1—3. Как видно из рисунков, кривые теплоемкости $C_p(T)$ исследованных образцов состоят из нескольких линейных участков, соответствующих областям стеклообразного, высокоэластического, кристаллического и вязко-текучего (расплавленного) состояний полимеров, а также участки с аномальными отклонениями от линейности в интервалах стеклования и фазовых переходов. Соответствующие уравнения $C_p = f(T)$ для линейных участков кривых рассчитаны по методу наименьших квадратов и приведены в табл. 1*.

Таблица 1

Уравнения $C_p = f(T)$ для линейных участков теплоемкости олигоэфиров, олигоуретанов и спитых полиуретанов

Полимер	Исходный образец		Закаленный образец	
	уравнение $C_p = f(T, °K)$	температурный интервал, °C	уравнение $C_p = f(T, °K)$	температурный интервал, °C
ЭА-1000	$-0,012 + 1,49 \cdot 10^{-3} T$ $0,462 + 10^{-4} T$	-60—20 65—100	$-0,012 + 1,49 \cdot 10^{-3} T$ $0,462 + 10^{-4} T$	-60—20 65—100
ЭА-2000	$-0,186 + 2,17 \cdot 10^{-3} T$ $0,453 + 10^{-4} T$	-70—20 60—100	— 0,512	— 60—100
ОУ-1000	$-0,125 + 1,5 \cdot 10^{-3} T$ $0,320 + 10^{-4} T$	-30—20 45—100	— $0,320 + 10^{-4} T$	— -30—100
ОУ-2000	$-0,103 + 1,51 \cdot 10^{-3} T$ $0,403 + 10^{-4} T$	-30—20 50—100	$0,376 + 10^{-4} T$ $0,403 + 10^{-4} T$	-30—25 50—100
ЭЛ-3	$0,195 + 10^{-4} T$ $-0,116 + 1,51 \cdot 10^{-3} T$ $0,325 + 10^{-4} T$	-50—-30 -20—10 50—100	$0,195 + 10^{-4} T$ — $0,325 + 10^{-4} T$	-50—-30 — 50—100
ЭЛ-4	$0,191 + 10^{-4} T$ $-0,117 + 1,5 \cdot 10^{-3} T$ $0,315 + 10^{-4} T$	-50—-30 -20—10 50—100	$0,191 + 10^{-4} T$ — $0,315 + 10^{-4} T$	-50—-30 — -20—100
ЭЛ-1	$0,190 + 10^{-4} T$ $0,306 + 10^{-4} T$	-50—-20 0—100	$0,190 + 10^{-4} T$ $0,306 + 10^{-4} T$	-50—-20 0—100
ЭЛ-2	$0,190 + 10^{-4} T$ $0,314 + 10^{-4} T$	-50—-20 -5—100	$0,190 + 10^{-4} T$ $0,314 + 10^{-4} T$	-50—-20 -5—100

Теплоемкость олигомеров этиленгликольдицината. Кривые теплоемкости закаленного и отожженного образцов ЭА-1000 и ЭА-2000 приведены на рис. 1. Как видно из рис. 1, ход теплоемкости отожженных образцов (кривые 1) обоих олигомеров в широком температурном интервале от низких температур до температур, соответствующих началу фазового перехода, является линейным. Начиная с 20°, на кривых 1 обоих олигомеров наблюдается подъем, который для ЭА-1000 проходит через точку перегиба при 40° и далее переходит в пик плавления при 50° с $C_p = 1,95$. Для ЭА-2000 этот подъем оканчивается эндотермическим пиком при 40° с $C_p = 0,94$, после которого значение теплоемкости резко падает до $C_p = 0,76$ при 43° и вновь возрастает, переходя во второй эндотермический пик (плавления) при 53° с $C_p = 1,76$. Полученное значение температуры плавления ЭА-2000 совпадает со значением для высокомолекулярного полиэтилендицината

* В таблицах и далее в тексте значения теплоемкости имеют размерность кал/г·град.

га [16]. Процесс плавления отожженных образцов ЭА-1000 и ЭА-2000 заканчивается при 60°, после чего теплоемкость расплавов почти не изменяется. Тепловые эффекты плавления отожженных образцов ЭА-1000 и ЭА-2000 равны 18,7 и 18,8 кал/г соответственно.

Специфично поведение теплоемкости закаленных образцов. Как видно из рис. 1, а (кривая 2), образец ЭА-1000 закалить не удалось, о чем свидетельствует отсутствие характерного перегиба кривой 2, при стекловании и линейная зависимость теплоемкости от температуры в интервале от -60 до 5°, совпадающая с таковой для отожженного образца. Однако при 16° на кривой 2 наблюдается экзотермический пик кристаллизации, после которого теплоемкость непрерывно возрастает, переходя в пик плавления при 45° с $C_p = 1,98$ и уменьшаясь до $C_p = 0,493$ при 55°. При нагреве закаленного образца ЭА-2000 (рис. 1, б, кривая 2) наблюдается

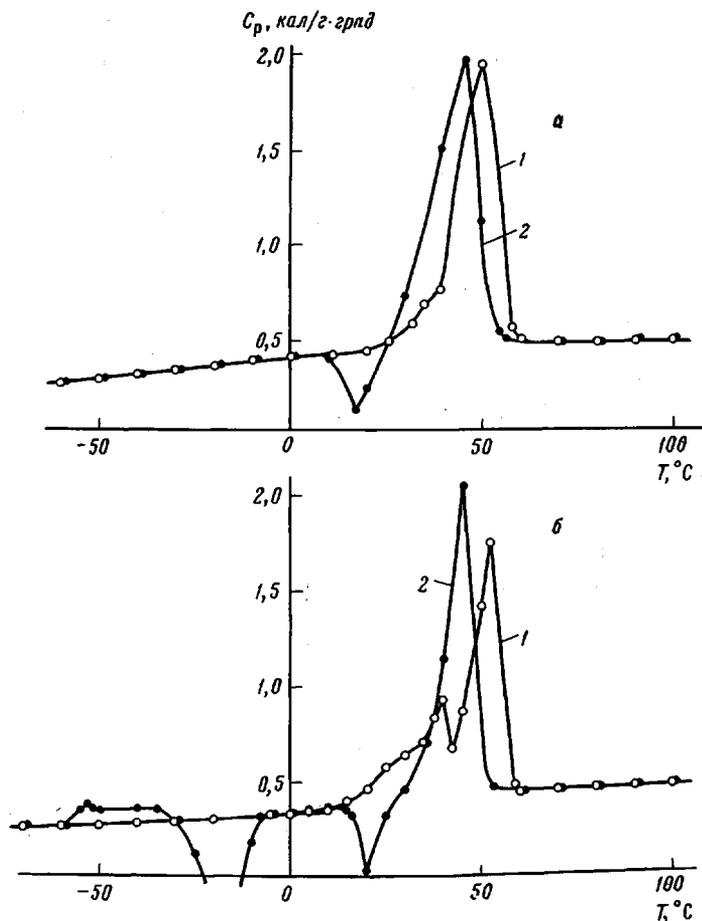


Рис. 1. Теплоемкость ЭА-1000 (а), ЭА-2000 (б):
1 — отожженный образец; 2 — закаленный образец

эндотермический скачок теплоемкости в интервале от -62 до -54°, обусловленный переходом олигомера из стеклообразного в высокоэластическое состояние, и два экзотермических пика кристаллизации при -16 и 20°, после чего теплоемкость непрерывно возрастает до $C_p = 2,06$ в точке плавления при 46° и затем уменьшается до $C_p = 0,46$ при 53°. Как и в случае отожженных образцов, теплоемкости расплавов закаленных образцов обоих олигомеров лишь незначительно увеличиваются с температурой. Количественную оценку тепловых эффектов кристаллизации и плавления сделать не удалось ввиду наложения этих процессов, однако приблизительно тепловой эффект плавления закаленного образца ЭА-2000 в 1,5 раза больше суммарного теплового эффекта кристаллизации.

Теплоемкость линейных олигоуретанов. На рис. 2 приведены графики теплоемкости олигоуретанов. Как видно из рис. 2, в исходных образцах не

обнаружено стеклования и их теплоемкость линейно растет от низких температур до 20°. Выше 20° теплоемкости исходных образцов плавно возрастают и переходят в пики плавления соответственно при 38° ($C_p = 1,02$) и 40° ($C_p = 1,66$) для ОУ-1000 и ОУ-2000. Соответствующие тепловые эффекты составляют 6,9 и 12,8 кал/г. Плавление ОУ-1000 и ОУ-2000 заканчивается, соответственно, при 43 и 49°, после чего теплоемкость остается почти постоянной. В закаленных образцах (кривые 2) ОУ-1000 и ОУ-2000 при —36 и —46°, соответственно, наблюдаются скачки теплоемкости, связанные с переходом из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Выше температуры стеклования (T_c) теплоемкости обоих закаленных образцов линейны (табл. 1) вплоть до 100°, однако у ОУ-2000 наблюдается небольшой максимум при 40° с $C_p = 0,44$. Выше 50° теплоемкости исходных и закаленных образцов совпадают.

Теплоемкость сшитых полиуретанов. Как видно из рис. 3, а и б, эластомеры ЭЛ-3 и ЭЛ-4 на основе ОУ-2000 способны к кристаллизации, о чем свидетельствует наличие пиков плавления исходных образцов (кривые 1). Температуры и теплоты плавления исходных образцов ЭЛ-3 и ЭЛ-4 равны 36° и 8,95 кал/г и 36° и 8,20 кал/г соответственно. Наличие небольших, (порядка 0,02—0,03) скачков теплоемкости в области T_c свидетельствует о том, что процесс кристаллизации в данных системах завершен не полностью. Кривые 2 теплоемкости закаленных образцов состоят из линейных участков до и после T_c , которые для ЭЛ-3 и ЭЛ-4 равны —27 и —29° соответственно. Эластомеры ЭЛ-1 и ЭД-2 не способны к кристаллизации, что видно из рис. 3, в—г. Кривые исходных и закаленных образцов для этих эластомеров совпадают и состоят из линейных участков, разделенных интервалами перегибов, соответствующих T_c при —7° для ЭЛ-1 и —14° для ЭЛ-2.

Обсуждение результатов

Стеклование. В табл. 2 приведены значения величин, характеризующих стеклование в исследованных объектах. Из табл. 2 видно, что при переходе от олигоэфира к сшитому эластомеру T_c закономерно повышается.

Таблица 2

Температуры стеклования и инкременты теплоемкости при стекловании закаленных образцов

Полимер	ΔC_p^* кал/в-град	ΔT_c^* , °C	T_c^{**} , °C	\bar{M}	$\Delta C_p'$ кал/моль-град
ЭА-2000	0,108	8	—57	17,2	1,86
ОУ-1000	0,132	8	—36	22,4	2,96
ОУ-2000	0,130	8	—46	22,4	2,91
ЭЛ-4	0,127	9	—29	22,4	2,85
ЭЛ-3	0,135	8	—27	22,4	3,02
ЭЛ-2	0,126	12	—14	22,4	2,82
ЭЛ-1	0,120	15	—7	22,4	2,69

* ΔT_c — интервал стеклования. ** T_c — температура, при которой инкремент теплоемкости при стекловании ΔC_p достигал половины своего максимального значения.

ся. Как известно [17], T_c полимеров зависит от молекулярного веса, регулярности строения, гибкости цепи, наличия и расположения функциональных групп, густоты сетки химических сшивок и т. д. Таким образом, повышение T_c линейных олигоуретанов может быть обусловлено либо большей по сравнению с исходным полиэфиром жесткостью цепей, определяемой термодинамической гибкостью, либо наличием в последних полярных уретановых групп, влияющих на кинетическую гибкость (подвижность) цепей.

Сравнение термодинамической гибкости олигоэфиров и олигоуретанов можно провести, исходя из факта эквивалентности формы и размеров макромолекул в θ -растворителе и в неупорядоченном (аморфном) состоянии [18—20]. В качестве меры термодинамической гибкости цепи можно выбрать параметр K_θ из уравнения Куна — Марка — Хаувинка для вязкости полимеров в θ -растворителях, поскольку K_θ зависит только от строения и конформации макромолекулы. Можно ожидать, что наличие в цепи олиго-

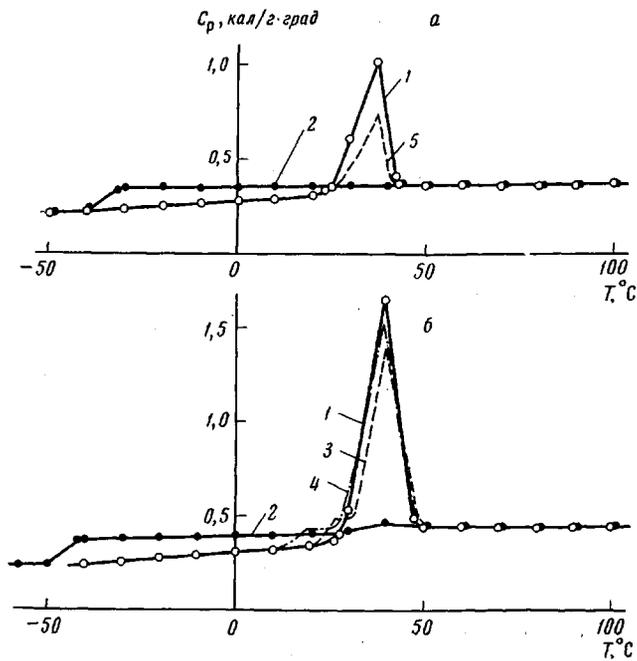


Рис. 2. Теплоемкость ОУ-1000 (а), ОУ-2000 (б):
 1 — исходные образцы; 2 — закаленные образцы; 3—5 — образцы, полученные путем медленного охлаждения расплава и выдерживания при 18—20° в течение 12, 24 и 96 час. соответственно

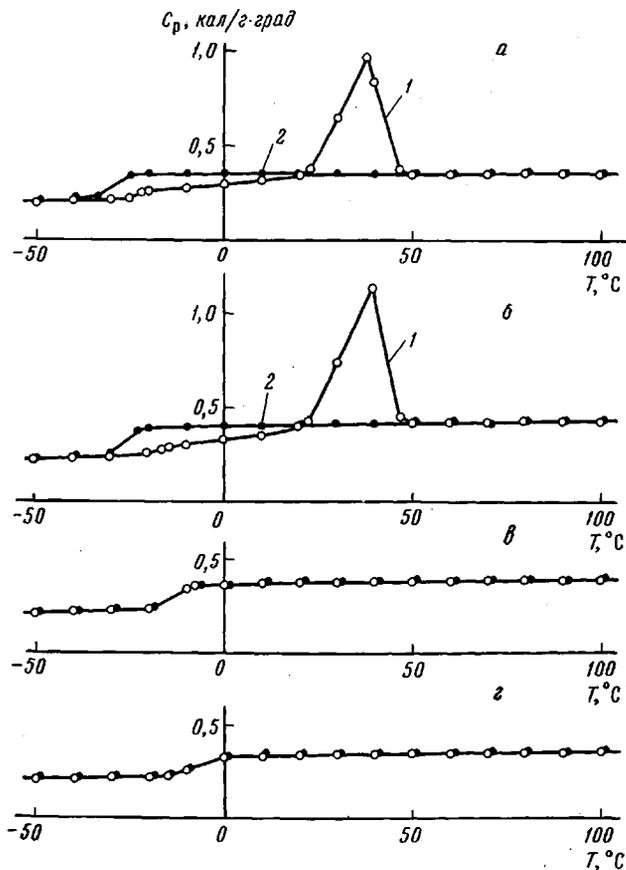


Рис. 3. Теплоемкость шитых полиуретанов: а — ЭЛ-4;
 б — ЭЛ-3; в — ЭЛ-2; г — ЭЛ-1:
 1 — исходные образцы; 2 — закаленные образцы

уретанов жестких изоцианатных блоков определенным образом повлияет на общую термодинамическую гибкость цепи, т. е. на значение K_0 . Для определения K_0 мы воспользовались эмпирической формулой Ван Кривелена [21]:

$$K_0 = (S_*/M_*^{1/2})^3,$$

где M_* — молекулярный вес, приходящийся на один атом главной цепи, S_* — величина, зависящая от удельной жесткости, приходящейся на один атом главной цепи. Численные значения параметров M_* , S_* и K_0 , рассчитанные по методу Ван Кривелена, равны, соответственно, для ЭА

$$K_0 = (50 \cdot 10^{-2} / 4,14)^3 = 17,8 \cdot 10^{-4},$$

и для ОУ

$$K_0 = (51,2 \cdot 10^{-2} / 4,15)^3 = 18,8 \cdot 10^{-4}$$

Рассчитанное значение K_0 для ЭА в точности совпадает со значением, полученным ранее экспериментально [15], что подтверждает достоверность полученных результатов.

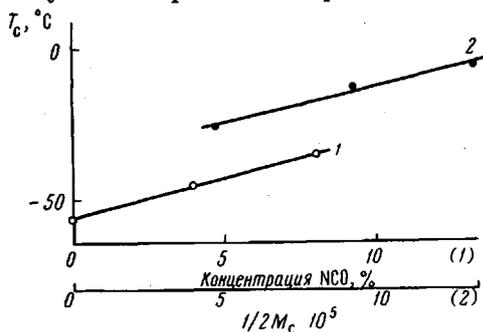


Рис. 4. Зависимость температуры стеклования T_c от концентрации NCO-групп (1) и степени сшивки (2)

Так как значения K_0 для ЭА и ОУ близки по величине, термодинамическая гибкость макромолекул ЭА и ОУ практически одинакова, откуда следует, что наличие изоцианатного блока не влияет на термодинамическую гибкость цепей линейных олигоуретанов в аморфном (стеклообразном) состоянии. Таким образом, возрастание T_c при переходе от ЭА к ОУ может быть обусловлено только уменьшением кинетической гибкости цепей, которая зависит от концентрации полярных уретановых групп. Зависимость T_c от концент-

трации уретановых групп показана прямой 1 на рис. 4. Поскольку в полиуретанах на основе сложных полиэфиrow реализуются межмолекулярные водородные связи между группами NH уретанового звена и сложноеэфирными группами [22], то очевидно, что образующаяся сетка физических связей значительно ограничивает подвижность цепей, вызывая соответствующее повышение T_c . Аналогичные результаты были получены ранее [13].

Наличие химических сшивок в эластомерах также значительно уменьшает сегментальную подвижность макромолекул, приводя к дальнейшему повышению T_c . Естественно, что с повышением густоты пространственной сетки (т. е. с уменьшением молекулярного веса между соседними узлами) T_c должна повышаться в большей степени. Эта видно из табл. 2, где T_c для ЭЛ-1, имеющего $M_c = 3800$, выше T_c для ЭЛ-2, у которого $M_c = 5400$. Значения M_c для кристаллизующихся ЭЛ-3 и ЭЛ-4 по указанным выше причинам экспериментально не определены, однако их можно приближенно оценить, исходя из обратно пропорциональной зависимости между густотой сетки полиуретанов и длиной олигоэфирного блока [10]. Поэтому можно предположить, что поскольку соотношение ДЭГ к Г для ЭЛ-2, ЭЛ-3 и ЭЛ-4 было одинаковым, то M_c для ЭЛ-3 и ЭЛ-4 должно быть примерно в 2 раза больше, чем у ЭЛ-2, т. е. иметь порядок $10-11 \cdot 10^3$. Зависимость T_c от степени сшивки, выраженной через $1/2 M_c$, показана прямой 2 на рис. 4. Из рис. 4 следует, что сетка физических связей, определяемая концентрацией NCO-групп (прямая 1), оказывает на T_c качественно такое же влияние, как и сетка химических связей (прямая 2). Кроме того, густота пространственной сетки также влияет на ширину температурного интер-

вала стеклования. Как видно из табл. 2, с повышением густоты химической сетки интервал стеклования расширяется. Так как стеклование является релаксационным процессом [17], то увеличение интервала стеклования при повышении густоты сетки указывает на соответствующее расширение спектра времен релаксации.

Следует отметить, что T_c может повышаться также и в результате частичной кристаллизации эластомера, что видно из соответствующих участков кривых 1 и 2 на рис. 3, а и б. В этом случае жесткие кристаллические участки также ограничивают подвижность цепей в прилегающих аморфных областях, вызывая повышение T_c [6].

Дополнительную количественную информацию о характере процесса стеклования может дать сравнение величины скачка теплоемкости при стекловании для различных объектов. Согласно правилу Вундерлиха [23], инкремент теплоемкости при стекловании $\Delta C_p'$ в расчете на 1 моль структурных «бусинок» молекулы является постоянной величиной, равной 2,97 кал/моль·град. В табл. 2 приведены значения $\Delta C_p'$ для исследованного ряда полимеров, полученные по формуле [23]:

$$\Delta C_p' = \bar{M} \cdot \Delta C_p,$$

где \bar{M} — средний молекулярный вес, приходящийся на одну «бусинку», ΔC_p — наблюдаемый в эксперименте скачок теплоемкости при стекловании. В табл. 2 включены также данные для сшитых полиуретанов, поскольку сшивка не изменяет химическую структуру повторяющихся элементов цепи при переходе от олигоуретанов к сшитым эластомерам. Из табл. 2 видно, что значения ΔC_p для всех исследованных систем, за исключением ЭА-2000, близки к теоретическому. Несколько низкое значение $\Delta C_p'$ для ЭА-2000 может быть вызвано либо тем, что в ЭА уже при низких температурах возможна определенная подвижность дырок, либо частичной кристаллизацией полимера при закалке. В нашем случае, по-видимому, имеет место второй случай, поскольку, как отмечалось выше, теплота плавления закаленного образца ЭА-2000 больше теплоты кристаллизации. Интересно отметить, что соотношение теплот плавления и кристаллизации ЭА-2000, равное около 1,5, соответствует соотношению теоретического и полученного нами инкрементов теплоемкости при стекловании и может служить количественной мерой глубины закристаллизованности образца [6, 24].

В соответствии с теорией [23], $\Delta C_p'$ пропорционально удельному объему и энергии образования новых дырок и обратно пропорционально T_c . Как известно [25], сшивка полимеров сопровождается уменьшением удельного объема. В то же время, как видно из табл. 2, при переходе от олигоэфиров к сшитым эластомерам $\Delta C_p'$ остается неизменной, а T_c возрастает. Отсюда можно сделать вывод, что наличие в молекулярной структуре полиуретанов сетки физических и химических связей повышает энергию образования новых дырок тем сильнее, чем больше густота сетки (см. соответствующие значения ΔC_p для ЭЛ-4, ЭЛ-3, ЭЛ-2 и ЭЛ-1 в табл. 2).

Обращает на себя внимание факт, что абсолютное значение, а также скорость роста теплоемкости в области низких температур при переходе от олигоэфиров к сшитым каучукам понижается (см. табл. 1). Это можно объяснить уменьшением числа колебательных степеней свободы системы благодаря наличию сильного межмолекулярного взаимодействия между полярными группами в олигоуретанах и сетки химических связей в сшитых эластомерах.

Кристаллизация и плавление. Из сравнения графиков температурной зависимости теплоемкости отожженных и закаленных образцов ЭА-1000 и ЭЛ-2000 (см. рис. 1) видно, что максимумы пиков плавления закаленных образцов обоих олигомеров несколько смещены в область более низких температур. Кроме того, на кривой 2 закаленного образца ЭА-2000 (см. рис. 1, б) наблюдается два экзотермических пика кристаллизации. Полученные результаты можно объяснить тем, что в за-

висимости от режима термообработки в образцах ЭА-1000 и ЭА-2000 образуются различные кристаллические модификации: низкотемпературная (закалка) и высокотемпературная (отжиг). Этот вывод согласуется с результатами работы [26], в которой сообщалось о полиморфизме в олигоэтиленгликольадипinate. Небольшая площадь пика кристаллизации высокотемпературной формы (при 16°) и отсутствие пика кристаллизации низкотемпературной формы в ЭА-1000 свидетельствует о его чрезвычайно высокой скорости кристаллизации, которую нельзя полностью подавить даже закалкой в жидком азоте. Сложный характер зависимости теплоемкости обоих олигоэфиров в интервале $20-40^\circ$ (кривые 1) объясняется перестройкой и распадом надмолекулярных структур [23].

Как видно из сравнения рис. 1 и 2, переход от ЭА к ОУ сопровождается заметным уменьшением способности к кристаллизации, о чем свидетельствует значительное уменьшение тепловых эффектов плавления исходных образцов (кривые 1) и отсутствие кристаллизации в закаленных образцах (кривые 2) ОУ. Данные олигоуретаны способны лишь к кристаллизации во времени, причем ОУ-2000 кристаллизуется значительно быстрее, чем ОУ-1000, что видно из сравнения тепловых эффектов плавления образцов, подвергнутых различной выдержке при 20° (кривые 3—5 на рис. 2). Процесс кристаллизации полимеров можно разделить на две стадии [18]: образование метастабильного двумерно-упорядоченного состояния (без изменения межмолекулярного взаимодействия) и спонтанный переход в конечное состояние с трехмерным порядком, сопровождающийся увеличением межмолекулярного взаимодействия. Для полимеров, не имеющих полярных функциональных групп, способность к кристаллизации определяется в основном термодинамической гибкостью их цепей, и поэтому для них указанные стадии кристаллизации экспериментально неразделимы. Однако, как было показано выше, свойства макромолекул ОУ определяются не термодинамической, а кинетической гибкостью, зависящей от концентрации уретановых групп. В этом случае межмолекулярные водородные связи заметно стабилизируют двумерно-упорядоченное «псевдокристаллическое» [2, 3, 6] состояние, образующееся на первой стадии кристаллизации, в результате чего вторая стадия кристаллизации протекает в течение длительного времени, в некоторых случаях измеряющегося месяцами [8, 9]. Поскольку концентрация уретановых групп в ОУ-2000 меньше, чем в ОУ-1000, то этим объясняется большая способность к кристаллизации (т. е. меньшая продолжительность первой стадии кристаллизации) для ОУ-2000. С другой стороны, несмотря на то, что плотность энергии когезии в ОУ благодаря наличию уретановых групп выше, чем у соответствующих ЭА, температуры и теплоты плавления ОУ ниже. Это можно объяснить значительно большей дефектностью кристаллической решетки ОУ, обусловленной асимметрией молекулярного строения звеньев изомера 2,4-ТДИ. По этой же причине тепловой эффект плавления ОУ-1000 значительно меньше, чем у ОУ-2000. Поэтому, так как концентрация блоков 2,4-ТДИ в ОУ-1000 больше, чем в ОУ-2000, можно было бы ожидать значительно большего понижения температуры плавления ОУ-1000, однако разность температур плавления ЭА и соответствующих ОУ примерно одинакова. По-видимому, относительно высокая температура плавления ОУ-1000 объясняется небольшой энтропией плавления, что обусловлено повышением энтропии в кристаллическом состоянии благодаря разупорядочивающему действию звеньев 2,4-ТДИ.

Переход к сшитым эластомерам, как и можно было ожидать, сопровождается дальнейшим уменьшением способности к кристаллизации в результате стерических ограничений, накладываемых на подвижность цепей узлами сетки. Из рис. 3 видно, что способность к кристаллизации сохраняют только ЭЛ-4 и ЭЛ-3, густота сетки в которых значительно меньше, чем в ЭЛ-1 и ЭЛ-2. Согласно теории плавления сетчатых полимеров [27], сшивка статистических цепей должна приводить к понижению темпера-

туры плавления, пропорциональному густоте сетки. Незначительное (порядка 2°) понижение температуры плавления, по-видимому, свидетельствует о том, что густота пространственной сетки в ЭЛ-3 и ЭЛ-4 настолько мала, что исключение сшитых участков цепей из кристаллической решетки приводит лишь к незначительному увеличению энтропии плавления, что почти не влияет на значение температуры плавления.

Как уже отмечалось выше, абсолютная величина теплоемкости расплавов всех исследованных полимеров в интервале температур до 100° почти не возрастает. Аналогичное явление отмечали также для расплавов линейных полиуретанов [6] и полиоксипропилена [28]. Имеющиеся данные не позволяют сделать однозначное заключение о природе этого явления, однако можно предположить, что на него оказывает влияние наличие межмолекулярных водородных связей в расплавах полиэфиров и полиуретанов, поскольку известно, что теплоемкость расплавов неполярных полимеров, в которых между макромолекулами возможно только слабое ван-дер-ваальсово взаимодействие, заметно увеличивается с температурой. В соответствии с теорией свободного объема [29], теплоемкость жидкостей складывается из «колебательной» и «дырочной» (связанной с образованием новых дырок) частей. Если в первом приближении предположить, что процесс плавления сводится к образованию и обогащению расплава дырками [30], то наблюдаемый ход теплоемкости расплавов исследованных полимеров можно объяснить уменьшением вклада одного из слагаемых общей теплоемкости, а именно дырочной части. Это, в свою очередь, свидетельствует об увеличении энергии образования новых дырок, которое мы склонны приписать влиянию водородных связей. Соответственно в расплавах неполярных полимеров (полиэтилен, полипропилен и др.) энергия образования дырок должна быть значительно меньше и поэтому теплоемкость их расплавов возрастает с температурой.

Авторы выражают благодарность Ю. К. Годовскому за помощь в освоении методики калориметрических исследований.

Выводы

1. Исследована теплоемкость систематического ряда олигоэтиленгликольдицианат — линейный олигоуретан — сшитый полиуретан в интервале температур от —50 до 100°.
2. Показано, что введение изоцианатных блоков в цепи полиэфира не влияет на термодинамическую гибкость цепей в аморфном состоянии.
3. Установлено, что с повышением концентрации уретановых групп и увеличением густоты сетки химических связей в полимерах исследованного ряда уменьшается способность к кристаллизации, повышается температура стеклования и увеличивается интервал стеклования.
4. Высказано предположение, что наличие сетки физических и химических связей приводит к повышению энергии образования дырок в высокоэластическом и вязкотекучем состояниях.

Институт химии
высокомолекулярных соединений
АН УССР

Поступила в редакцию
26 II 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. H. G. Kilian, E. Jenckel, Z. Elektrochem., 63, 951, 1959.
2. H. G. Kilian, Kolloid-Z., 176, 49, 1961.
3. В. В. Васильев, О. Г. Тараканов, Высокомолек. соед., 6, 2489, 2493, 1964.
4. Б. Е. Мюллер, Н. П. Апухтина, А. Л. Клебанский, Высокомолек. соед., 6, 1330, 1964.
5. Э. Ф. Губанов, А. Г. Синайский, Н. П. Апухтина, Б. Я. Тейтельбаум, Докл. АН СССР, 163, 1151, 1965.
6. Ю. К. Годовский, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., А10, 32, 1968.
7. T. L. Smith, A. B. Magnusson, J. Polymer Sci., 42, 391, 1960.
8. F. H. Müller, H. Martin, Kolloid-Z., 171, 119, 1960.

9. H. Martin, F. H. Müller, Kolloid-Z., 191, 1, 1963; J. Polymer Sci., C6, 83, 1963.
10. A. Damasis, W. Ashe, K. C. Frisch, J. Appl. Polymer Sci., 9, 2965, 1965.
11. K. Shibayama, M. Kodama, J. Polymer Sci., 4, A-1, 83, 1966.
12. Б. В. Васильев, О. Г. Тараканов, А. И. Демина, А. И. Широбоква, Высокомолек. соед., А9, 1340, 1967.
13. Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, В. Г. Синявский, Н. А. Липатников, Высокомолек. соед., А9, 1340, 1967.
14. Ю. К. Годовский, Ю. П. Барский, Пластмассы, 1965, № 7, 57.
15. А. Е. Нестеров, Ю. С. Липатов, Б. Е. Мюллер, Л. В. Мозжухина. Высокомолек. соед., Б10, 900, 1968.
16. C. S. Fuller, C. L. Erickson, J. Amer. Chem. Soc., 59, 344, 1937.
17. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, гл. 4, изд-во «Химия», 1967.
18. P. J. Flory, Proc. Roy. Soc., A234, 60, 1956.
19. G. V. Schulz, K. v. Günner, H. Gerrens, Z. Phys. Chem., 4, 192, 1955.
20. F. Bueche, B. J. Kinzig, C. J. Coven, J. Polymer Sci., B3, 399, 1965.
21. D. W. van Krevelen, P. J. Hoftyzer, J. Appl. Polymer Sci., 11, 1409, 1967.
22. Ю. М. Боярчук, Л. Я. Рапопорт, В. Н. Никитин, Н. П. Апухтина. Высокомолек. соед., 7, 778, 1965.
23. В. Wunderlich, J. Phys. Chem., 64, 1052, 1960.
24. M. Dole, Kolloid-Z., 165, 40, 1959.
25. T. G. Fox, S. Loshaek, J. Polymer Sci., 15, 371, 1955.
26. Б. Я. Тейтельбаум, Н. А. Палихов, Л. И. Маклаков, Н. П. Аношина, И. О. Муртазина, В. И. Коваленко, Высокомолек. соед., А9, 1672, 1967.
27. P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 78, 5222, 1956; Л. Манделькерн, Кристаллизация полимеров, гл. 6, изд-во «Химия», 1966.
28. Ю. К. Годовский, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., А9, 845, 1967.
29. N. Hirai, H. Eyring, J. Polymer Sci., 37, 51, 1959.
30. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд-во АН СССР, 1959, гл. 3.

**CALORIMETRIC STUDYING OF OLIGOETHYLENEGLYCOLEADIPATES
AND LINEAR AND CROSSLINKED POLYURETHANES
ON THEIR BASIS**

V. P. Privalko, Yu. S. Lipatov, Yu. Yu. Kercha

Summary

Heat capacity of series oligoethyleneglycoleadipate — linear polyurethane — crosslinked urethane elastomer from -50 to 100°C has been determined. Introduction of isocyanate blocks does not change thermodynamic chain flexibility in amorphous state. Increase of urethane groups concentration and crosslinks density decrease crystallization ability, highers glass temperature and transition interval. Network of physical and chemical bonds brings about increase of energy of holes rising in highly elastic and viscous flow states.