

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (4) XI

№ 4

1969

УДК 678.01:53:678.664

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ ПОЛИУРЕТАНОВ

*Ю. С. Липатов, О. В. Середа, Л. М. Сергеева,  
Ю. Ю. Керча, Н. П. Апухтина, Л. В. Мозжухина*

В настоящее время установлено, что характерной особенностью структуры полиуретановых эластомеров является значительный вклад физических связей в сетке в эффективную густоту сетки [1]. В [2] было показано, что в процессе изменения температуры возможно перераспределение числа физических связей в системе. В [3, 4] была исследована термодинамика высокоэластической деформации некоторых аморфных полиуретановых эластомеров, что позволило обнаружить отличия полиуретановых эластомеров от поведения других каучукоподобных полимеров и связать их с перестройкой сетки физических связей при деформации.

Данное исследование ставило две цели: 1) детальное исследование изменения термодинамических функций (внутренней энергии и энтропии) и деформации полиуретановых каучуков, отличающихся по молекулярному весу примененного полизифира, степени химической сшивки и фазовому состоянию и 2) исследование тепловых эффектов, сопровождающих деформацию растяжения, на основании которых также можно судить о механизме деформации и особенностях системы.

### Объекты исследования и методика эксперимента

Для исследования были специально синтезированы полиуретаны, отличающиеся природой олигоэфирного блока (этилен- и диэтиленгликольдицинаты) с различными молекулярными весами. В таблице приведены данные о синтезированных полимерах и величинах среднего молекулярного веса между узлами сетки, определенных по величине равновесного модуля высокоэластичности по методике [1]. Образцы 3 и 4 со временем самопроизвольно кристаллизуются, что позволило исследовать их как в аморфном, так и в кристаллическом состояниях. Исследования изменения внутренней энергии и энтропии при деформации были проведены по методике, описанной в [5]. Диапазон температур, в которых проводили измерения, составлял для аморфных образцов 20–60°, а для кристаллических – 10–30°, так как уже при 35–40° происходит частичное плавление кристаллической фазы. Ввиду того, что величина деформации была относительно невелика [4], при проведении эксперимента соблюдалось условие постоянства относительного удлинения. Расчет изменения термодинамических функций проводили по зависимости равновесного напряжения от температуры (из термоэластических прямых).

Для непосредственного исследования тепловых эффектов деформации был применен измерительный блок пирометра ФПК-55.

Хотя величины тепловых эффектов трудно точно определить с помощью термопар вследствие значительных теплоемкостей последних и трудностей в создании хорошего контакта между термопарой и деформируемым полимером, однако с их помощью при достаточной чувствительности регистрирующего прибора всегда можно исследовать характер тепловых эффектов, сопровождающих процесс деформации. Проводя опыты в идентичных условиях и режимах, можно дать сравнительную количественную оценку этих эффектов, что позволит сделать, в свою очередь, определенные

выводы о характере структурных изменений в полимере, сопровождающих процесс его деформации. Нами был сконструирован специальный блок, позволяющий одновременно записывать как дифференциальную кривую температур, так и изменение напряжения при деформации и релаксации образца. Схема блока приведена на рис. 1. Как видно из рис. 1, для дифференциальной записи температур плоские концы термопары помещали между двумя парами исследуемых полимерных пленок. Одну пару пленок деформировали. Напряжение в образце измеряли с помощью тензодатчиков, сигналы от которых, как и от термопары, поступали на один из зеркальных гальванометров пирометра. Для записи температуры образца, т. е. контроля точности термостатирования, использовали третий зеркальный гальванометр. Размеры деформируемых образцов были следующими: ширина — 6 мм, длина (расстояние между зажимами) — 7 мм. Время деформации (растяжение и снятие напряжения) — 1—2 сек. Результаты предварительных исследований показали, что ФПК-55 в сочетании со сконструированным нами блоком может быть использован для исследования тепловых эффектов, сопровождающих деформацию полимеров.

### Результаты и их обсуждение

**Изменение термодинамических функций при деформации.** Известно, что в случае обратимого растяжения полимеров силу, прикладываемую к образцу, можно представить в виде двух частей:

$$f = \left( \frac{dU}{dl} \right)_{V,T} - T \left( \frac{dS}{dl} \right)_{V,T}, \quad (1)$$

где  $(dU/dl)_{V,T}$  — энергетическая часть, обусловленная изменением внутренней энергии, и  $(dS/dl)_{V,T}$  — кинетическая часть, обусловленная изменением энтропии. Величина растягивающей силы, обусловленной энтропийными изменениями, может быть рассчитана из следующего термодинамического уравнения:

$$-T \left( \frac{dS}{dl} \right)_{V,T} = T \left( \frac{df}{dT} \right)_{V,l}, \quad (2)$$

Характеристика исследованных полиуретанов

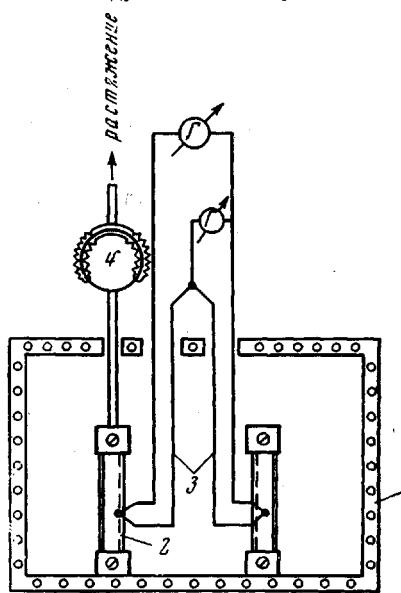


Рис. 1. Схема блока:

1 — кожух термостата блока; 2 — деформируемый образец; 3 — комбинированная термопара; 4 — стальное кольцо с тензодатчиками

| Образец, № | Полиэфир                                    | Спивающий агент              |                     | $M_c$         |
|------------|---|------------------------------|---------------------|---------------|
|            |   | состав                       | мольное соотношение |               |
| 1          | Полиэтиленгликольадипинат, мол. вес. 1000   | Диэтиленгликоль + глицерин   | 1 : 1               | 6600          |
| 2          | То же                                       | То же                        | 1 : 3               | 4450          |
| 3          | Полиэтиленгликольадипинат, мол. вес. 2000   | » »                          | 1 : 3               | 23300<br>7700 |
| 4          | То же                                       | » »                          | 1 : 3               |               |
| 3'         | » »   | » »                          | 1 : 1               |               |
| 4'         | » »   | » »                          | 1 : 3               |               |
| 5          | Полидиэтиленгликольадипинат, мол. вес. 815  | » »                          | 1 : 1               | 2250          |
| 6          | Полидиэтиленгликольадипинат, мол. вес. 1750 | » »                          | 1 : 3               | 4200          |
| 7          | Полидиэтиленгликольадипинат, мол. вес. 2000 | Диэтаноламин + триэтаноламин | 1 : 1,5             | 10200         |
| 8          | То же                                       | Полиол *                     | —                   | 15400         |

\* Получен на основе адипиновой кислоты, диэтиленгликоля и глицерина.

где  $df/dT$  — температурный коэффициент напряжения. Однако коэффициент  $(df/dT)_{v,1}$  трудно определить экспериментально ввиду невозможности поддержания неизменным объема нагретого и деформируемого образца. Для каучукоподобных полимеров имеет место довольно точное приближение:

$$-T \left( \frac{dS}{dl} \right)_{v,T} = T \left( \frac{df}{dT} \right)_{p,\lambda}, \quad (3)$$

где  $\lambda$  — относительное удлинение, равное  $l/l_0$ , причем  $l_0$  — начальная длина образца при температуре  $T_0$  и внешнем давлении  $p$ ,  $l$  — равновес-

$A, \text{г/мм}^2$

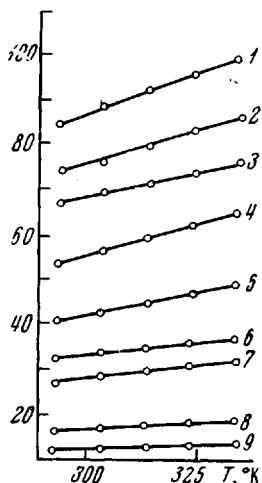


Рис. 2

$A, \text{г/мм}^2$

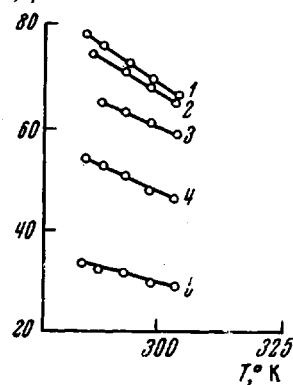


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость равновесного напряжения ( $A$ ) от температуры для образцов 1 (кривые 4, 5, 7, 9) и 5 (кривые 1—3, 6, 8) при разной степени вытяжки, %:

1 — 30,6; 2 — 22,8; 3 — 17,0; 4 — 53,4; 5 — 42,3; 6 — 8,4; 7 — 25,7;  
8 — 4,3 и 14,1; 9 — 10,1%

Рис. 3. Зависимость равновесного напряжения ( $A$ ) от температуры для образца 4 при разной степени вытяжки, %:

1 — 3,9; 2 — 3,1; 3 — 1,8; 4 — 1,5; 5 — 1,0%

ная длина растянутого образца. Измерение же величины  $(dl/dT)_{p\lambda}$  не связано с экспериментальными затруднениями.

Уравнение (1) можно теперь записать следующим образом:

$$\left( \frac{dU}{dl} \right)_{v,T} = f - T \left( \frac{df}{dT} \right)_{p,\lambda}. \quad (4)$$

С помощью уравнения (4) по данным зависимости равновесной силы от температуры можно рассчитать вклад энтропийной ( $fS$ ) и энергетической ( $fU$ ) составляющих в равновесное напряжение ( $f$ ) при деформации образца.

Анализ приближенного выражения (4) для измерения изменений внутренней энергии показывает, что оно действительно при условии постоянства объема. При помощи методики, изложенной в [6], мы провели экспериментальное определение изменения объема исследованных нами образцов при деформациях до 100%. При этом, в отличие от других синтетических каучуков [6], в полиуретанах не было обнаружено изменений объема при деформации, лежащих за пределами погрешности измерений (0,04%). Это подтверждает справедливость применения уравнения (4) для исследованных нами систем.

На рис. 2 представлены типичные термоэластические прямые для аморфных (образцы 1 и 5), а на рис. 3 — для кристаллических полиуретанов (образец 4). Анализ рис. 2 и 4 показывает, что в случае аморфных эластомеров наклон термоэластических прямых положительный и увеличивается с ростом деформации. Это свидетельствует об уменьшении энтропии при растяжении образцов такого рода [7].

Для кристаллических объектов (рис. 3) наблюдается обратная картина: наклон прямых зависимости напряжения от температуры отрицательный, но он увеличивается с деформацией, т. е. при растяжении эластомеров, имеющих значительную долю кристалличности, происходит увеличение энтропии.

Величины энтропийной составляющей определяли из наклона указанных термоэластических прямых. Расчет энергетической части равновесного напряжения проводился по уравнению (4). Типичные графики зависимости величины изменения энтропии и внутренней энергии от степени удлинения до аморфных полиуретанов изображены на рис. 4. Здесь же даны суммарные кривые зависимости равновесного напряжения от деформации. Как видно из рис. 4, при растяжении аморфных полиуретанов, как и в случае обычных каучуков, происходит уменьшение энтропии, связанное с уменьшением числа конформаций цепей при их вытягивании. Однако в отличие от большинства каучуков деформация полиуретановых эластомеров, как уже отмечалось ранее [3, 4], сопровождается существенным изменением внутренней энергии. Для объяснения этого факта следует учесть то обстоятельство, что в полиуретанах наряду с химическими поперечными связями, вводимыми при синтезе, имеется большое число физических связей, вносящих значительный вклад в общую густоту пространственной сетки. Очевидно, это обуславливает легкость перестройки трехмерной сетки полиуретанов при деформации последнего.

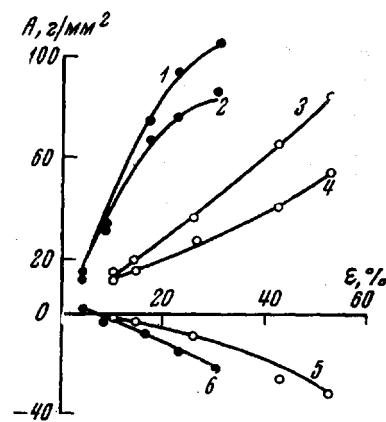


Рис. 4. Зависимость равновесного напряжения ( $A$ ) и его составляющих от степени удлинения для образцов 1 (кривые 1, 2, 3) и 5 (кривые 1, 2, 6)  
1, 3 — энтропийные, 5, 6 — энергетические составляющие, 2, 4 — равновесное напряжение

Деформация: 1 — 20% (образцы 2, 5, 6); 2 — 30% и 3 — 40% (образцы 1, 3, 7, 8)

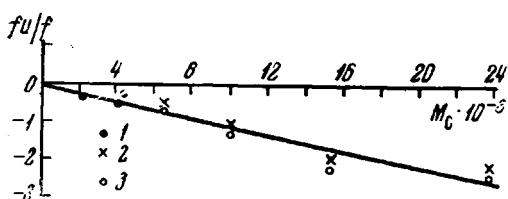


Рис. 5. Зависимость  $f_u/f$  от  $M_c$  при различных величинах удлинения для аморфных полиуретанов

Деформация: 1 — 20% (образцы 2, 5, 6); 2 — 30% и 3 — 40% (образцы 1, 3, 7, 8)

характеризующейся величиной  $M_c$  (см. таблицу), на изменение внутренней энергии. Для большей наглядности на рис. 5 представлена зависимость отношения энергетической составляющей к общему напряжению от  $M_c$  для большинства исследованных аморфных объектов, из которого видно, что  $f_u/f$  коррелирует с  $M_c$ . При уменьшении  $M_c$ , т. е. при увеличении густоты сетки, степень изменения внутренней энергии становится

Существенно было выяснение влияния густоты сетки, характеризующейся величиной  $M_c$  (см. таблицу), на изменение внутренней энергии. Для большей наглядности на рис. 5 представлена зависимость отношения энергетической составляющей к общему напряжению от  $M_c$  для большинства исследованных аморфных объектов, из которого видно, что  $f_u/f$  коррелирует с  $M_c$ . При уменьшении  $M_c$ , т. е. при увеличении густоты сетки, степень изменения внутренней энергии становится

меньше. Вероятно, при деформации сильно спицтов эластомеров вследствие большей жесткости отрезка цепей между узлами уменьшается возможность образования дополнительных физических связей. С другой стороны, анализ рис. 4 показывает, что изменение внутренней энергии в случае полиуретанов на основе олигоэтилен- и олигодиэтиленгликольадипината примерно одинаково, несмотря на различные величины  $M_c$ . Можно полагать, что большая гибкость отрезков цепей в случае полиуретана на основе олигодиэтиленгликольадипината способствует образованию большего числа межмолекулярных связей при деформации растяжения даже при меньшем  $M_c$ , чем у полиуретанов на основе олигоэтиленгликольадипината. Это обуславливает большее изменение внутренней энергии в первом случае, чем во втором, несмотря на то, что  $M_c$  полиуретана на основе олигодиэтиленгликольадипината меньше.

Изменения энергетической и энтропийной составляющих при деформации частично закристаллизованного полиуретана представлены на рис. 6. Как видно, деформация образцов сопровождается увеличением как энтропии, так и внутренней энергии. Можно считать, что в данном случае при деформации происходит разрушение кристаллических образований, т. е. уменьшение степени упорядоченности, ведущее к увеличению энтропии. При этом естественно ожидать рост внутренней энергии, который обычно происходит при деформации кристаллических тел.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что изменение внутренней энергии, происходящее при деформации полиуретановых эластомеров, зависит как от природы и густоты сетки полиуретана, так и от фазового состояния последнего.

Рис. 6. Зависимость равновесного напряжения ( $A$ ) и его составляющих от степени удлинения для образца 4:  
1 — равновесное напряжение; 2 — энтропийная; 3 — энергетическая составляющая

происходящее при деформации полиуретановых эластомеров, зависит как от природы и густоты сетки полиуретана, так и от фазового состояния последнего.

**Тепловые эффекты деформации.** Известно, что механическая деформация полимеров неизменно сопровождается тепловыми эффектами, знак которых зависит как от вида деформации, так и от фазового и физического состояния деформируемого полимера.

Исследование характера тепловых эффектов деформации представляет существенный интерес, поскольку может дать важную информацию как о термодинамике, так и о молекулярной природе этого процесса.

Однако, несмотря на значимость данного вопроса, работ в этом направлении опубликовано мало. Обусловлено это трудностями количественного определения тепловых эффектов, сопровождающих процесс деформации, поскольку значения их весьма незначительны.

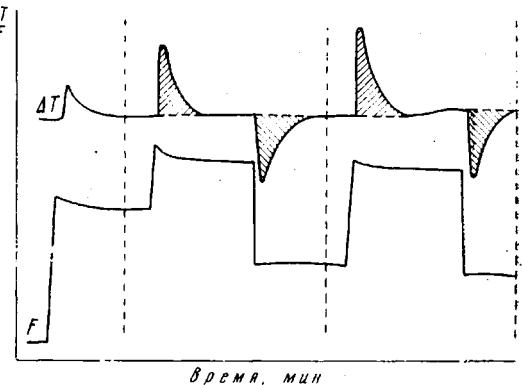
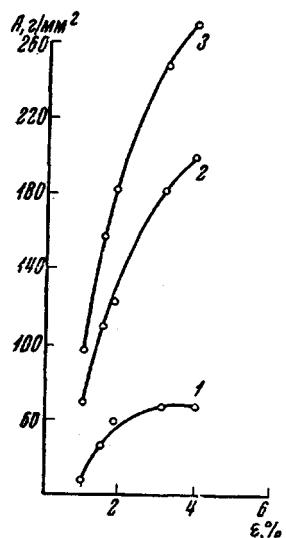


Рис. 7. Термограмма растяжения и сокращения (два цикла) образца 4; деформация — 110%; 25°

Первые существенные работы в этом направлении были проделаны Мюллером с сотр. [8, 9] благодаря разработке и созданию ими газонаполненного дифференциального микрокалориметра.

Нам представлялось интересным сопоставление данных по изменению термодинамических функций, приведенных выше, с результатами непосредственных определений тепловых эффектов.

На рис. 7 приведены кривые деформации образца 1. В данном случае образец растягивали последовательно в две ступени ( $40 + 70\%$ ). Последующее же сокращение и повторное растяжение проводили в одну ступень, величина которой соответствовала второй ступени первичного растяжения ( $70\%$ ). Такой режим деформации был вызван спецификой измерительной системы и позволял делать некоторую сравнительную оценку влияния многократной деформации как на величину напряжения, так и на величину тепловых эффектов, сопровождающих деформацию.

Как видно из рис. 7, знак тепловых эффектов деформации образца 1 аналогичен таковому для высокоэластической деформации других полимерных систем, т. е. растяжение образца сопровождается выделением тепла. Это явление следует объяснить уменьшением энтропии системы, происходящим вследствие уменьшения числа конформаций макромолекул в полимере в ходе этого процесса. В то же время снятие напряжения и сокращение образца сопровождается поглощением тепла. Таким образом, образец 1 при деформации проявляет свойства энтропийно-эластичного материала.

На рис. 8 приведена количественная зависимость площадей пиков тепловых эффектов растяжения от температуры в двух последовательных циклах деформации для образца 1 и 2.

Существенным является то, что при повторном цикле деформации растяжение обоих образцов сопровождается более значительным экзотермическим эффектом, чем это наблюдалось при первичном растяжении; возрастают значения тепловых эффектов и с ростом температуры.

Для полиуретанов, содержащих значительное количество физических связей, различия тепловых эффектов при повторных циклах или при повышении температуры может быть объяснено исходя из того, что после первичного процесса разрушения связей, сопровождающегося поглощением тепла, во втором цикле преобладают энтропийные изменения. То же имеет место, если часть физических связей разрушается при повышении температуры.

Поскольку в нашем случае процесс деформации является термодинамически неравновесным, то наблюдается некоторое различие тепловых эффектов растяжения и сокращения.

Характер термограмм образца 2 аналогичен образцу 1, однако вследствие большей плотности химической спшивки последний является менее эластичным, что обуславливает меньшие значения тепловых эффектов (рис. 8) и более высокие значения напряжения образца (при одинаковых степенях деформации), чем это наблюдается при деформации образца 1.

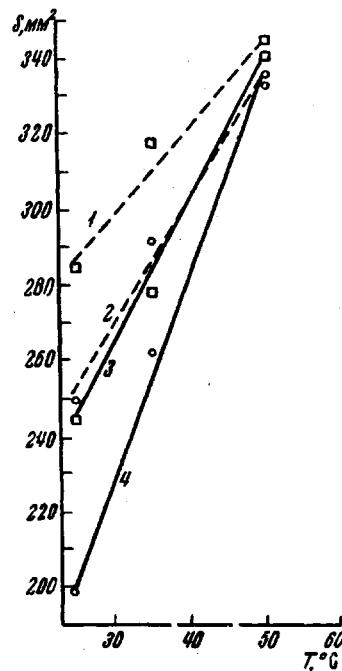


Рис. 8. Зависимость площадей пиков тепловых эффектов растяжения образцов 1 (кривые 1, 3) и 2 (кривые 2, 4). Сплошные кривые — первый цикл растяжения; пунктирные — второй цикл растяжения

При исследовании образцов 5 и 6 нами обнаружены те же закономерности, что и для образцов 1 и 2.

В отличие от образцов 1 и 2, характер тепловых эффектов деформации образцов 3 и 4 существенно зависит от длительности его выдержки при комнатной температуре, что связано с протекающей со временем медленной кристаллизацией олигоэфирных блоков полиуретана.

В начальной стадии (непосредственно после получения или прогрева при  $50^{\circ}$ ) характер тепловых эффектов деформации образцов 3 и 4 идентичен образцам 1 и 2, т. е. полиуретан ведет себя как энтропийно-эластичный материал.

Однако уже после двухмесячной выдержки характер тепловых эффектов образцов 3 и 4 существенно меняется, что ясно видно из термограммы, приведенной на рис. 9, а.

Как видно, в отличие от образца 1,

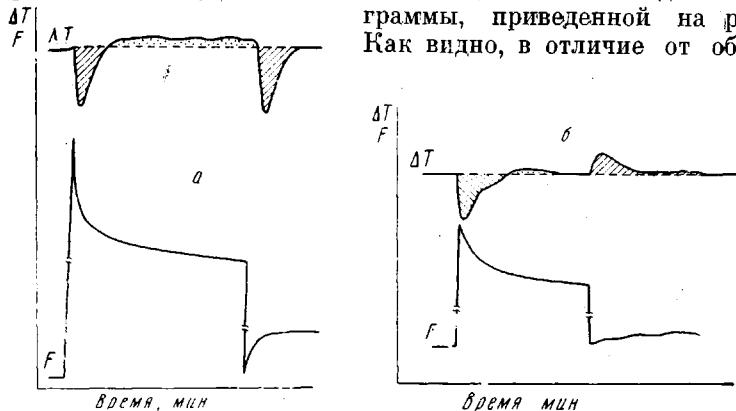


Рис. 9. Термограммы растяжения и сокращения образца 3', выдержанного при комнатной температуре в течение двух месяцев; деформация — 100%;  $25^{\circ}$  (а) и образца 3'', выдержанного при комнатной температуре в течение четырех месяцев, деформация — 20%,  $25^{\circ}$  (б)

в данном случае растяжение образца 3' сопровождается поглощением тепла. Такое явление может быть связано с одновременным протеканием двух процессов: 1) упругой деформации, имеющей место в начальной стадии растяжения и обусловленной наличием в образце 3' кристаллической фазы и 2) процессом разрушения кристаллической фазы, который может протекать при растяжении и, как известно, тоже сопровождающийся поглощением тепла.

При этом, в отличие от образцов 1 и 2, после быстрого растяжения образца 3' наблюдается релаксация напряжения, которая сопровождается выделением тепла, о чем свидетельствует широкий экзотермический максимум на дифференциальной кривой температуры. Это указывает на то, что наряду с указанными процессами в ходе растяжения по мере роста содержания аморфной фазы развивается обычный процесс высокоЭластической деформации, теплота которого сначала полностью компенсируется теплотами указанных выше двух процессов, являющихся преобладающими в начальной стадии деформации. Однако со временем процесс разрушения кристаллической фазы приостанавливается, а развитие высокоЭластической деформации продолжается, что и отражается на характере фиксируемого термограммой теплового эффекта.

Таким образом, образец 3' при растяжении ведет себя одновременно и как энерго-эластичный, и как энтропийно-эластичный материал.

Однако, как видно из рис. 9, сокращение деформированного образца 3', как и образцов 1 и 2, сопровождается поглощением тепла, т. е. после заданной деформации, приводящей к разрушению кристаллической фазы, полиуретан ведет себя преимущественно как энтропийно-эластичный материал.

Весьма интересно, что более длительная выдержка (четыре месяца) образца 3" приводит к новому изменению характера тепловых эффектов его деформации (рис. 9, б). При этом, как и для образцов с двухмесячной выдержкой (3'), растяжение также сопровождается поглощением тепла, однако сокращение идет с выделением тепла. Такое явление обусловлено дальнейшим ростом степени и повышением совершенства кристаллической фазы, приводящей к тому, что свойства полиуретана определяются в основном свойствами его кристаллической фазы.

Таким образом, в данном случае основным процессом, вызывающим эндотермический эффект при деформации (растяжении), является процесс упругой деформации.

Несоответствие площадей пиков при растяжении и сокращении связано с причинами, которые уже рассматривались выше (сокращение частично аморфизированного образца). Следует отметить, что о более высокой и совершенной кристалличности образца 3", выдержанного в течение четырех месяцев, говорят и более высокие значения напряжений в образце, возникшие в нем при такой же степени растяжения, что и в образце, выдержанном в течение двух месяцев, поэтому степень растяжения в последнем случае задавали значительно ниже.

Поскольку при данной степени растяжения процесс разрушения кристаллической фазы протекает не столь глубоко, то естественно, что это явление ограничивает развитие высокоэластической деформации, что видно из отсутствия явно выраженного экзотермического эффекта после растяжения, а также превалирующего протекания экзотермического процесса обратимой упругой деформации при сокращении образца.

Таким образом, образец 3" после четырехмесячной выдержки при комнатной температуре ведет себя как при растяжении, так и при сокращении преимущественно как энерго-эластичный материал.

Из изложенного вытекает, что увеличение в спицах полиэтиленгликольадипинатуретанах длины олигоэфирного блока, обусловливая в нем протекание кристаллизационных процессов, приводит к изменению характера их деформации и молекулярного механизма этого процесса. При этом характер и механизм деформации для полиуретанов с достаточно длинными олигоэфирными блоками сильно зависит от глубины кристаллизационных процессов и совершенства образованной кристаллической фазы.

Таким образом, специфической особенностью полиуретанов различного строения является возможность перестройки сетки физических связей при деформации и изменении температуры. Такая подвижность структуры трехмерной сетки эластомера, в которой основная роль принадлежит физическим узлам сетки, является характерной только для полиуретанов и объясняет многие особенности их поведения при деформации.

### Выводы

1. В результате исследования термодинамики высокоэластической деформации полиуретановых эластомеров различного строения и степени спицки установлено, что деформация аморфных эластомеров сопровождается уменьшением как энтропии, так и внутренней энергии системы, связанным с перестройкой в ходе деформации сетки физических связей, в основном определяющих структуру сетки. Деформация эластомеров того же строения, но претерпевших кристаллизацию, сопровождается увеличением как внутренней энергии, так и энтропии вследствие уменьшения степени упорядоченности системы в ходе деформации.

2. Методом дифференциального-термического анализа исследован характер тепловых эффектов деформации тех же полиуретановых эластомеров и установлено, что аморфные эластомеры ведут себя как типичные энтропийно-эластичные материалы, а частично закристаллизованные

проявляют при растяжении свойства энерго-эластичного; при сокращении — энтропийно-эластичного материала. Увеличение степени кристалличности приводит к переходу от энтропийно-эластичного к энерго-эластичному материалу.

3. Полученные данные дают основание считать, что одной из специфических особенностей строения полиуретановых эластомеров является подвижность структурной сетки, образованной преимущественно физическими, а не химическими связями, и возможность ее перестройки при деформации или изменении температуры.

Институт химии высокомолекулярных соединений  
АН УССР

Поступила в редакцию  
22 III 1968

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетического каучука  
им. С. В. Лебедева

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. М. Сергеева, Ю. С. Липатов, Н. И. Бинькевич, Сб. Синтез и физико-химия полиуретанов, изд-во «Наукова думка», Киев, 1968, стр. 131.
2. Ю. С. Липатов, Н. И. Щепеткина, Докл. АН СССР, 179, 879, 1968.
3. Ю. С. Липатов, О. В. Середа, Л. М. Сергеева, Механика полимеров, 1968, 450.
4. Ю. С. Липатов, О. В. Середа, Л. М. Сергеева, Н. П. Апухтина, Б. Е. Мюллер, Л. В. Мозжухина, Сб. Синтез и физико-химия полиуретанов, изд-во «Наукова думка», Киев, 1968, стр. 185.
5. В. В. Гузев, Ю. М. Малинский, Заводск. лаб., 29, 1373, 1963.
6. А. Б. Кусов, В. М. Трофимова, Ю. И. Нилова, Коллоидн. ж., 19, 587, 1957.
7. Л. Трелоар, Физика упругости каучука, Изд-во иностр. лит., 1953.
8. F. Müller, A. Engelter, Kolloid-Z., 152, 15, 1957.
9. Сб. Новейшие методы исследования полимеров, под ред. Б. Ки, изд-во «Мир», 1966. стр. 343.

#### THERMODYNAMIC STUDYING OF HIGH ELASTIC DEFORMATION IN POLYURETHANES

*Yu. S. Lipatov, O. V. Sereda, L. M. Sergeeva,  
Yu. Yu. Kercha, N. P. Apukhtina, L. V. Mozhukhina*

#### Summary

Thermodynamics of high elastic deformation in polyurethane elastomers of different structure and degree of crosslinking have been studied. Deformation of amorphous elastomers is accompanied by decrease of enthalpy as well as internal energy due to rebuilding of physical network which mainly makes up the structure. Deformation of the elastomers of the same structure but already crystalline is accompanied by increase of enthalpy and internal energy due to disordering of the system in course of deformation. As shown by DTA method amorphous elastomers behave as enthalpy elastomers and partly crystalline ones as energetically-elastic at elongation and entropically-elastic at contraction. Increase of crystallinity brings about transition to behavior of energetically elastic material at contraction as well. One of the main peculiar feature of polyurethane elastomers is mobility of the network mainly formed by physical and not chemical bonds and possibility of reconstruction of structure at variation of temperature or at deformation.