

УДК 678.01:53:678.664

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОВЫХ СВОЙСТВ И ФАЗОВОГО СОСТАВА
НЕКОТОРЫХ ПОЛИЭФИРУРЕТАНОВЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

М. Ш. Ягфаров, Э. Ф. Губанов

Полиуретаны представляют собой удобные объекты для исследования зависимости физико-химических свойств полимера от его природы в силу легкости получения этих соединений различного строения и состава, в частности, для исследования особенностей свойств блок-сополимеров [1—3].

Нами проведено исследование термических свойств в широком интервале температур, фазового состава, особенностей фазовых превращений некоторых уретановых блок-сополимеров. В данной работе рассматриваются блок-сополимеры, полученные из гексаметилендиизоцианата и двух полизифирных блоков: полиорто-бис-(β -гидроксиэтокси)фениленадипината (ПФА) и полидиэтиленгликольадипината (ПДЭА). Молекулярный вес обоих полизифиров составлял $2 \cdot 10^3$, полиуретанов — $3 \cdot 10^4$. Для исследования были взяты образцы полиуретанов с содержанием ПФА 30, 50 и 70%.

Определение тепловых величин — теплоемкостей и тепловых эффектов — осуществляется методом теплового моста [4]. Суть метода заключается в измерении теплового потока путем сосредоточения его на стержне («тепловом мосте»), соединяющем сосуд с исследуемым веществом и нагреватель. Концентрация поступающего в исследуемое вещество теплового потока повышает точность определений и позволяет применять для опыта небольшое количество вещества. Для избежания влияния влаги измерения проводили в атмосфере азота.

Ранее [5] было показано, что полиорто-бис-(β -гидроксиэтокси)фениленадипинат-уретан является кристаллизующимся, а полидиэтиленгликольадипинатуретан (ПДЭАУ) — некристаллизующимся полимером. Поскольку свойства блоков в основном сохраняются при образовании сополимера, исследованные образцы, состоящие из блоков ПФА и ПДЭА, представляли собой частично кристаллизующиеся полимеры. Проведенные нами предварительные опыты показали, что практически максимальная кристалличность данных образцов при 25° достигается через 18—20 час.

В табл. 1 приведены значения теплоемкостей всех трех блок-сополимеров, закристаллизованных из расплава в течение 20 час. при 25° . Температура расплава составляла 100° . Полученные данные показывают, что значения теплоемкостей в исследованном интервале температур уменьшаются по мере повышения содержания блока ПФА. Это можно объяснить увеличением количества упорядоченных областей в связи с повышением доли кристаллической фазы.

Для количественной оценки влияния этого фактора на теплоемкость исследовали образцы одного и того же полиуретана, закристаллизованные в различной степени. На рис. 1 приведен график зависимости теплоемкости от температуры для образцов с содержанием 50% ПФА. Кристаллизацию проводили при 25° из расплава в течение 4 (кривая 1), 14 (кривая 2) и 20 час. (кривая 3). Кривая 4 соответствует исходному образцу, который после прессования при 143° и охлаждения до 15° со скоростью 8 град/мин, хранили в течение года при комнатной температуре. Пунктиром отмечены интервалы температур, соответствующие плавлению образцов. Как видно из рисунка, с уменьшением времени кристаллизации, следовательно, с уве-

личением количества аморфной фазы, теплоемкость закономерно растет во всем исследованном интервале температур. Представляет интерес рассмотрение кривых теплоемкостей после плавления. Несмотря на отсутствие кристаллической фазы, значения теплоемкостей образцов не выравниваются. Таким образом, упорядоченная структура, внесенная в образец кристаллической фазой, не исчезает сразу после плавления.

Измерение тепловых эффектов плавления дало следующие результаты: для образца, соответствующего кривой 1 — 8,99, кривой 2 — 23,4, кри-

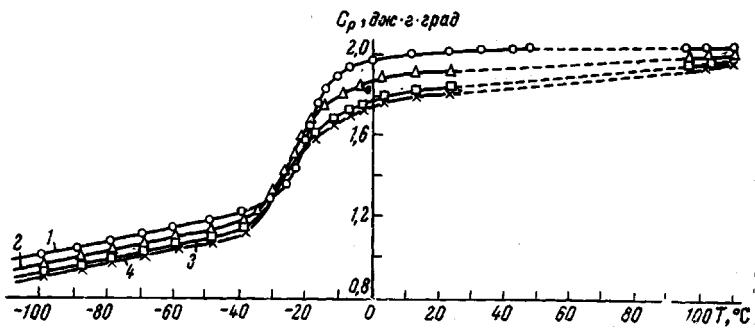


Рис. 1. Теплоемкость блок-сополимера, содержащего 50% ПФА-блоков. Кристаллизация из расплава при 25° в течение 4 (1), 14 (2) и 20 час. (3); 4 — исходный образец

вой 3 — 28,4, кривой 4 — 32,2 $\text{дж}\cdot\text{г}^{-1}$ (рис. 1). Величина тепловых эффектов растет с увеличением времени кристаллизации.

Вид эндотермических эффектов зависит от времени кристаллизации, о чем свидетельствует рис. 2, где приведены пики плавления из термограмм для образцов, соответствующих рис. 1. Простая форма пика плавления при

Удельная теплоемкость блок-сополимеров с различным содержанием кристаллизующегося полиэфирного блока ПФА

Темпера- тура, °С	Удельная теплоемкость, $\text{дж}\cdot\text{г}^{-1}\cdot\text{град}^{-1}$			Темпера- тура, °С	Удельная теплоемкость, $\text{дж}\cdot\text{г}^{-1}\cdot\text{град}^{-1}$			
	содержание блоков ПФА, %				содержание блоков ПФА, %			
	30	50	70		30	50	70	
-100	0,816	0,783	0,759	-15	1,77	1,65	1,53	
-90	0,850	0,821	0,804	-10	1,78	1,68	1,57	
-80	0,900	0,859	0,842	-5	1,79	1,73	1,60	
-70	1,02	0,992	0,975	0	1,80	1,76	1,64	
-60	1,04	1,01	1,00	5	1,82	1,78	1,67	
-50	1,08	1,05	1,03	10	1,83	1,80	1,71	
-40	1,17	1,10	1,10	20	1,86	1,84	1,76	
-35	1,35	1,18	1,22	30	1,88	1,85	1,80	
-30	1,53	1,30	1,33	90	2,00	1,97	1,92	
-25	1,67	1,43	1,43	100	2,00	1,98	1,95	
-20	1,73	1,55	1,48	110	2,01	1,99	1,98	

малом времени кристаллизации в дальнейшем переходит в более сложную форму с двумя минимумами плавления. Появление второго небольшого пика плавления при более низких температурах не связано с термической предысторией, так как кристаллизация проведена в строго изотермических условиях.

Можно предположить, что ответственным за низкотемпературный эффект плавления является второй блок, т. е. ПДЭА. При измерении тепло-

емкости ПДЭАУ в интервале температур 48—60° действительно обнаруживается пик, соответствующий эндотермическому тепловому эффекту. Энергия этого процесса ($4,03 \text{ дж}\cdot\text{г}^{-1}$) может соответствовать плавлению небольших кристаллических образований. Изменение условий кристаллизации приводит к некоторому изменению величины теплового эффекта. Температура появления более низкотемпературного эффекта в блок-сополимере ниже (30—40°), чем в ПДЭАУ, что

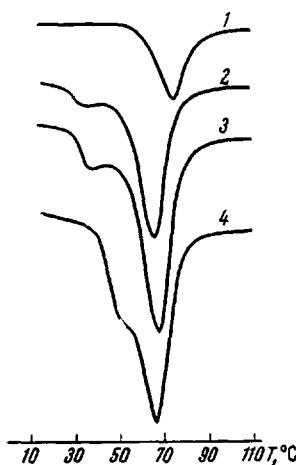


Рис. 2

Рис. 2. ДТА-кривые блок-сополимера, содержащие 50% ПФА-блоков (Обозначения см. рис. 1)

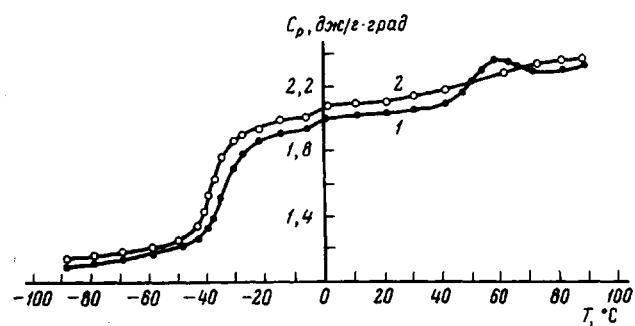


Рис. 3

Рис. 3. Теплоемкость полидиэтиленгликольадипатуретана (1) и полидиэтиленгликольадипата (2)

можно объяснить влиянием второго блока. Величина низкотемпературного эффекта в образцах сополимера, содержащего 50% ПДЭА и полученного кристаллизацией из расплава в течение 21 часа при комнатной температуре, равняется $2,88 \text{ дж}\cdot\text{г}^{-1}$, т. е. имеет одинаковый порядок с тепловым эффектом, отмеченным при 48—60° в ПДЭАУ. Измерение теплоемкости ПДЭА дало только один скачок, соответствующий стеклование аморфной фазы (рис. 3). Сопоставление кривых на рис. 3 показывает, что образование полиуретана сопровождается уменьшением теплоемкости, т. е. значительными изменениями в энергии связи структурных элементов. Это, очевидно, и является фактором, определяющим появление небольшого пика на кривой теплоемкости полиуретана [6].

По методу, предложенному в работе [7], проведено определение степени кристалличности исследованных полимеров. Метод заключается в измерении теплового эффекта плавления и теплоемкости ниже и выше области размягчения. Первый из этих параметров — тепловой эффект плавления — связан с кристаллической фазой, второй — изменение теплоемкости при размягчении — с аморфной. Определение этих величин для двух в различной степени закристаллизованных образцов одного и того же полимера позволяет определить непосредственно степень кристалличности по формуле:

$$m_k = \frac{m \cdot A (1 - B)}{A - B},$$

где m_k — масса кристаллической фазы; m — масса исследуемого вещества, A — отношение тепловых эффектов плавления двух образцов (одного и того же вещества), закристаллизованных в различной степени, B — отношение разности теплоемкостей полимера ниже и выше температуры стеклования в двух опытах, проведенных при различной степени кристаллизации образца.

Необходимо напомнить, что нередко наблюдаемые в полимерных системах высокий порядок в аморфном состоянии и весьма дефектные кристаллы делают понятие степени кристалличности высокомолекулярных соединений несколько неопределенным [8]. Такая неопределенность особенно часто возникает, когда для измерения степени кристалличности применя-

Таблица 2
Фазовый состав исследованных образцов уретановых блок-сополимеров

Содержание блока ПФА, %	Время кристаллизации, часы	Состав, г		Кристалличность, %
		аморфной фазы	кристаллической фазы	
30	21	0,125	0,037	23
30	Исходный образец	0,124	0,038	24
50	4	0,147	0,015	9
50	14	0,124	0,038	24
50	21	0,116	0,046	29
50	Исходный образец	0,110	0,052	32
70	То же	0,070	0,092	57

ются структурные методы. Однако в изложенном методе такая неопределенность сведена к минимуму, так как каждый из измеряемых параметров достаточно строго связан только с одной из фаз.

Найденные значения кристалличности исследованных образцов представлены в табл. 2. Эти данные рассчитаны с учетом обоих тепловых

эффектов плавления. Средняя квадратичная ошибка измерений кристалличности составляла 4 %. Доля более низкотемпературного эффекта плавления в процентном отношении к общему тепловому эффекту плавления составляет следующие величины: для блок-сополимера с содержанием 50 % ПФА при кристаллизации из расплава в течение 14 час.— 2 %, 21 часа — 3 %, для исходного образца — 11 %; для полиуретана с содержанием 30 % ПФА — 2 %, при кристаллизации из расплава в течение 21 часа и 10 % для исходного образца; для образца с содержанием 70 % ПФА — 4 %.

Сложный характер проявления тепловых эффектов плавления полимеров, как известно [9], может быть связан с рекристаллизацией полимера в ходе записи термограмм.

Однако, исходя из данных, полученных при исследовании ПДЭАУ, можно предположить, что в блок-сополимерах на явление

Таблица 3
Температура стеклования блок-сополимера с 50 мол. % ПФА-блоков и полидиэтиленгликольадипинатуретана

Термическая предыстория образца	Температура стеклования, °С	
	данные измерений темпометрии	данные термомеханических испытаний
Аморфизован	—	—18
Время кристаллизации при 25°, часы:		
4	—29	—
14	—34	—
21	—36	—
24	—	—24
72	—	—32
144	—37	—39
Длительная кристаллизация при комнатной температуре (исходный образец)	—41	—40
Полидиэтиленгликольадипинатуретан (исходный образец)		

рекристаллизации ПФА-блоков накладывается плавление частично закристаллизованного ПДЭАУ. Действительно, для блок-сополимера с содержанием 50 % ПФА по мере увеличения времени кристаллизации происхо-

дит значительный рост величины более низкотемпературного эффекта плавления (от 0 до 11%, рис. 2). В блок-сополимере подвижность блоков взаимосвязана, изменение характера молекулярного движения в одном из них отражается и на другом. С этой точки зрения в рассмотренном блок-сополимере кристаллизации одного из блоков, очевидно, может создать более благоприятные условия для частичной кристаллизации другого.

Соотношение величин более низкотемпературных эффектов плавления (10 и 4%) в исходных образцах с содержанием 30 и 70% ПФА трудно объяснить, если исходить только из явления рекристаллизации, так как при большем содержании кристаллической фазы можно было бы ожидать и большего проявления эффекта рекристаллизации. Но, очевидно, именно подобное соотношение должно наблюдаться при наложении на эффект рекристаллизации плавления частично закристаллизованного ПДЭАУ, поскольку количество его значительно больше в первом образце.

Кристаллизация должна привести к уменьшению и сегментальной подвижности, следовательно, к повышению температуры стеклования. Весьма показательно изменение характера протекания процесса: чем больше кристалличность, тем больше наклон кривой теплоемкости, т. е. тем медленнее протекает процесс размягчения (наклон кривых к горизонтали в принятом масштабе во время размягчения составляет для образцов: 1 — 69, 2 — 65, 3 и 4 — 60°).

В табл. 3 приведены значения температур стеклования блок-сополимеров с 50 мол. % ПФА-блоков, определенные из температурных зависимостей теплоемкости (рис. 1 и 3; за температуру стеклования принимали точку пересечения касательных к прямолинейным участкам кривых до и после их подъема), а также из термомеханических данных.

Нетрудно убедиться, что по мере развития процесса кристаллизации температура стеклования (T_c) не только не увеличивается, но и имеет явную тенденцию к уменьшению.

Такое изменение T_c связано с тем, что по мере кристаллизации ПФА-блоков аморфная часть непрерывно обогащается блоками ПДЭА, имеющими более низкую температуру стеклования. Заслуживает внимания и то обстоятельство, что T_c , определенная из кривых теплоемкости, перестает изменяться спустя сутки после начала кристаллизации (по оптико-микроскопическим данным за это время весь объем образца заполняется крупными сферолитными структурами), тогда как по термомеханическим данным этот процесс заканчивается только через 6 суток. Очевидно, в данном случае проявляется принципиальное различие в возможностях каждой из методик. С скачок в теплоемкости изучаемых образцов связан с проявлением сегментальной подвижности аморфной фазы. Поэтому температуры стеклования, определенные по изменению теплоемкости, зависят, прежде всего, от состава аморфной фазы, и в меньшей степени от способа ее распределения в образце.

Йное наблюдается при измерении T_c методом термомеханических кривых. Как указывалось в [10], кристаллизация одного из блоков блок-сополимеров приводит к появлению в образцах микрогетерогенности, причем некристаллизующиеся блоки, располагаясь на периферии кристаллических структур, играют роль межструктурного пластификатора. В условиях механического воздействия на образец, как это бывает при снятии термомеханических кривых, в таких полимерах возможна подвижность надмолекулярных структур, температура появления которой зависит от наличия и количества аморфной фазы в межструктурных областях. Перераспределение аморфных блоков, по-видимому, не заканчивается образованием сферолитных структур, но имеет место и внутри сферолитов, что отражается на результатах термомеханических измерений.

Авторы приносят благодарность А. Г. Синайскому и Н. П. Апухтиной за любезное предоставление образцов и Б. Я. Тейтельбауму за внимание, проявленное к данной работе.

Выходы

1. Исследованы тепловые параметры (теплоемкость, тепловые эффекты плавления), фазовый состав, особенности фазовых превращений и термо-механические свойства полиэфируретановых блок-сополимеров, содержащих полиорто-бис-(β -гидроксиэтокси)фениленадипинат (ПФА) и полиди-этиленгликольадипинат (ПДЭА) в различных соотношениях.

2. Показано, что повышение количества ПФА в блок-сополимере и увеличение времени кристаллизации приводят к существенному уменьшению теплоемкости во всем исследованном интервале температур, связанному с ростом упорядоченности структуры блок-сополимера.

3. На основе исследований условий появления второго, более низкотемпературного эффекта плавления в рассмотренных блок-сополимерах, а также тепловых свойств отдельных блоков высказано предположение о частичной кристаллизации ПДЭАУ при уменьшении молекулярной подвижности.

4. Определен фазовый состав блок-сополимеров и исследовано изменение степени кристалличности при варьировании соотношения полиэфирных блоков и условий кристаллизации.

5. На основе исследования термомеханических свойств и измерений теплоемкости установлено, что температура стеклования блок-сополимеров понижается по мере кристаллизации образца, что вызвано обогащением аморфной фазы ПДЭА, который характеризуется более низкой температурой стеклования.

Институт органической и физической химии
им. А. Е. Арбузова АН СССР

Поступила в редакцию
21 IV 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. Х. Саундерс, К. К. Фриш, Химия полиуретанов, изд-во «Химия», 1968.
2. У. Берлент, А. Хоффман, Привитые и блок-сополимеры, Изд-во иностр. лит., 1963.
3. Синтез и физико-химия полиуретанов, изд-во «Наукова думка», 1967.
4. М. Ш. Ягфаров, Докл. АН СССР, 179, 581, 1968.
5. Э. Ф. Губанов, А. Г. Синайский, Н. П. Апухтина, Б. Я. Тейтельbaum, Докл. АН СССР, 163, 1151, 1965.
6. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, изд-во «Химия», 1968.
7. М. Ш. Ягфаров, Высокомолек. соед., А10, 1267, 1968.
8. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, изд-во «Химия», 1967.
9. Б. Я. Тейтельbaum, Докл. АН СССР, 181, 368, 1968.
10. Э. Ф. Губанов, Б. Я. Тейтельbaum, А. Г. Синайский, Н. П. Апухтина, Докл. АН СССР, 179, 621, 1968.

THERMAL BEHAVIOR AND PHASE STATE OF SOME POLYESTERURETHANE BLOCK-COPOLYMERS

M. sh. Yagfarov, E. F. Gubanov

Summary

Heat capacities, heat effects and thermomechanical behavior of polyurethane block-copolymers have been studied in dependence on composition and phase state at temperatures $-100 - 100^{\circ}\text{C}$. It has been suggested that decrease of molecular motion causes crystallization of the segments in polyurethane chain which do not crystallize at similar conditions in polyester. Phase composition of block-copolymers and variation of crystallinity with ratio of the polyester blocks and crystallization conditions have been studied. Changes in the glass temperatures with the sample crystallinity have been considered.
