

УДК 541.64:53

О РЕЛАКСАЦИОННОМ И КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОМ ПОВЕДЕНИИ
ПОЛИЭФИРУРЕТАНОВ

*Г. М. Палюткин, А. Р. Соколов, Б. В. Васильев,
О. Г. Тараканов*

По вопросу о температуре стеклования T_c полиэфируретанов имеется обширный экспериментальный материал [1—7]. В частности, было показано, что при переходе от олигомеров бутадиена и изопрена с концевыми OH-группами к полиуретанам T_c не изменяется, в то же время интервал между началом и концом стеклования увеличивается [4]. При переходе же от простых и сложных полиэфиров к полиуретанам наблюдается повышение T_c , которое объясняется уменьшением кинетической гибкости цепи вследствие присутствия уретановых групп [7, 8]. T_c зависит как от концентрации уретановых, так и сложно-эфирных групп.

Состав и некоторые свойства полиэфируретанов

Мол. вес ПТГФ	Коэффициент полидисперсности, K	Концентрация уретановых групп, вес. %	[η] 0,5%-ного раствора полиуретана в ДМФА
1000	1,10	14,90	0,90
1000	2,10	14,90	0,86
1000	3,48	14,90	0,86
1500	—	14,40	0,80
2000	—	9,15	0,68
2000	—	12,10	0,60
2000	—	14,40	0,64

Структуру полиуретанов. Если вопросу стеклования полиэфируретанов уделяется много внимания, то закономерности их кристаллизации исследованы значительно слабее [9—11].

Цель данной работы — изучение на примере линейных полиэфируретанов, синтезированных из 4,4-дифенилметандизоцианата (ДФМДИ), полиокситетраметиленгликоля (ПТГФ) и 1,4-бутандиола, влияния длины олигоэфира, его молекулярно-весового распределения (МВР) и концентрации уретановых групп на релаксационные и кристаллизационные свойства полимера.

Характеристика образцов и методика эксперимента

В работе были использованы линейные полиуретаны, получаемые реакцией аддитивного полиприсоединения между ДФМДИ и гидроксилодержащей смесью, состоящей из ПТГФ и 1,4-бутандиола. Количество диизоцианата соответствовало стехиометрическому отношению функциональных групп. Концентрацию уретановых групп в полимере задавали различным количеством удлиняющего агента.

Состав и некоторые свойства полученных полиэфируретанов представлены в таблице.

Синтез проводили одностадийным методом. К навеске полиокситетраметиленгликоля (полифурит) добавляли расчетное количество 1,4-бутандиола. Смесь гидроксил-

содержащих компонентов термостатировали при 60° при непрерывном перемешивании. Затем добавляли расчетное количество дизоцианата в мелкокристаллическом состоянии. Реакционную смесь перемешивали в течение 2–5 мин., разливали в закрытые формы и отверждали при 90° до достижения постоянного значения характеристической вязкости. Пленки толщиной 0,1–0,2 мм формовали из 20%-ных растворов полиэфиуретана в диметилформамиде путем испарения растворителя.

Температурные переходы и глубину кристаллизации линейных полиэфиуретанов изучали методом ДТА. Термограммы снимали на установке, в которой дифференциальный сигнал записывался на электронном потенциометре ЭПП-09. В качестве предварительного усилителя использовали микроампермикровольтметр Ф 116/1. Применили сдвоенные медно-константановые термопары, концы спаев которых помещали непосредственно в середину исследуемого образца и эталона. Термограммы образцов, предварительно охлажденных жидким азотом, записывали при скорости нагревания 1 град/мин.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены термограммы полиэфиуретанов, различающихся только молекулярным весом ПТГФ. Как видно из этого рисунка, изменение длины олигоэфирной составляющей при прочих равных условиях приводит к резкому изменению поведения полиэфиуретанов в процессе нагревания.

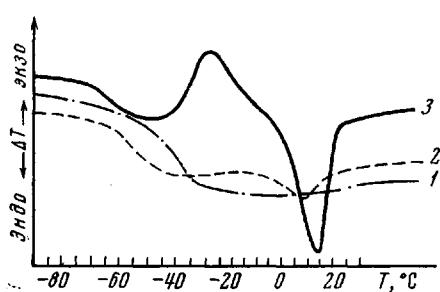


Рис. 1

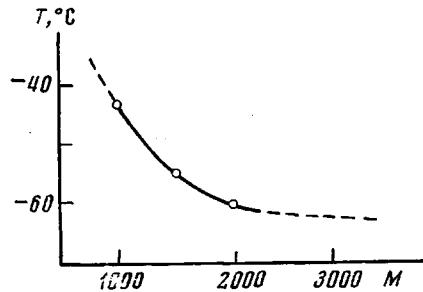


Рис. 2

Рис. 1. Термограммы нагревания полиэфиуретанов, синтезированных на полифуриде молекулярного веса 1000 (1), 1500 (2) и 2000 (3) с концентрацией уретановых групп $\approx 14,5$

Рис. 2. Влияние молекулярного веса исходного полифурида на T_c полиэфиуретанов

Термограмма образца, полученного на основе полифурида с молекулярным весом 1000 (кривая 1), характеризуется наличием изгиба в области температур -56 – -34° , что соответствует $T_c^* = -43^\circ$. При дальнейшем повышении температуры до 50° на кривой ДТА не наблюдается появления никаких переходов. Увеличение молекулярного веса полифурида до 1500 приводит к снижению T_c до -55° , и на термограмме наблюдается появление слабо выраженных экзо- и эндотермического пиков (кривая 2). При дальнейшем увеличении молекулярного веса полифурида до 2000 T_c снижается до -60° , и появляется четко выраженный пик кристаллизации с максимумом при -29° , который при повышении температуры переходит в пик плавления с минимумом при 14° (кривая 3).

Таким образом, повышение молекулярного веса олигоэфирной составляющей в полиэфиуретане приводит к снижению T_c и увеличению кристаллизационной способности полимера. Если построить зависимость T_c линейного полиуретана от молекулярного веса полифурида и экстраполировать ее на больший молекулярный вес, то видно, что увеличение молекулярного веса свыше 2500 не должно практически изменять T_c полиэфиуретана (рис. 2). Исходя из этой величины молекулярного веса, можно рассчитать размер кинетического сегмента [12] полифурида в данной системе, степень полимеризации которого приблизительно равна 35. При сравнении

* За T_c принята температура, соответствующая полувысоте области стеклования на термограмме.

термограмм полиэфируретанов, приведенных на рис. 1, видно, что глубина перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое уменьшается по мере увеличения молекулярного веса полифурита. Это можно объяснить тем, что часть сегментов, имеющих высокую плотность упаковки, близкую к кристаллической фазе, исключена из процесса расстекловывания, и при дальнейшем повышении температуры участвует в образовании кристаллической фазы. Незначительная же способность к кристаллизации образца 2 связана, по всей вероятности, с малым размером возникающих кристаллических участков, в которых поверхностная энергия сравнима (или больше) с энергией межмолекулярного взаимодействия в кристалле. Поэтому эти участки термодинамически неустойчивы, на что указывает также низкая температура их плавления. Можно предположить, что в процессе кристаллизации участвует в этом случае лишь высокомолекулярная фракция полифурита 1500. Тем более, что при увеличении молекулярного веса по-

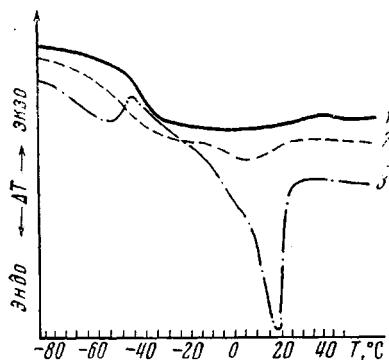


Рис. 3. Термограммы нагревания полиэфируретанов, синтезированных на основе полифурита 1000 с МВР, равным 1,1 (1); 2,1 (2) и 3,48 (3)

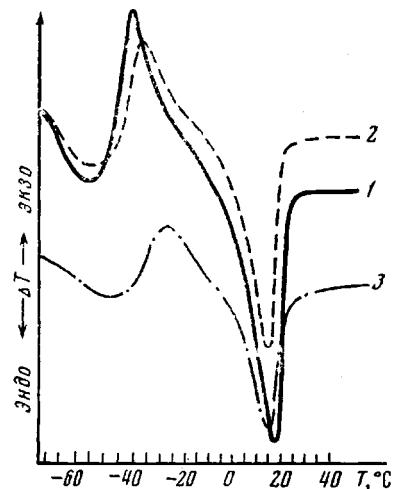


Рис. 4. Термограммы нагревания полиэфируретанов с концентрацией уретановых групп, равной 9,15 (1), 12,1 (2) и 14,4% (3)

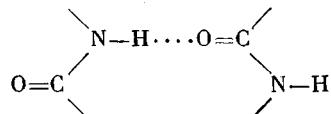
лифурита до 2000 полиуретан уже хорошо кристаллизуется.

При рассмотрении термограмм полиэфируретанов на полифурите молекулярного веса 1000, но с различным МВР, представленных на рис. 3, видно, что с увеличением МВР интервал стеклования расширяется (кривые 1 и 2). В то же время T_c практически не меняется, а кристаллизационная способность увеличивается. Такое поведение полиэфируретанов при тепловом воздействии может быть объяснено полидисперсностью строения макромолекул, т. е. неравномерностью распределения жестких уретановых участков цепи (уретановых блоков), ограничивающих подвижность полимерной составляющей. Более высокомолекулярные фракции полифурита приобретают подвижность при более низкой температуре. Они же ответственны за кристаллизацию полимера. При рассмотрении кривой 3 (рис. 3), на первый взгляд, не наблюдается расширения интервала стеклования. В то же время пик кристаллизации имеет асимметричную форму, и высота нулевой линии высокоэластического состояния в интервале температур $-55 - +30^\circ$ резко меняется. Это можно объяснить тем, что при температурах выше -55° происходит дальнейшее расстекловывание системы за счет низкомолекулярных фракций полифурита и кристаллизации высокомолекулярных фракций, успевших перейти в высокоэластическое состояние. Эти выводы четко подтверждаются приведенными выше результатами, полученными при исследовании влияния молекулярного веса полифурита на температурное поведение полиуретанов. Таким образом, применение

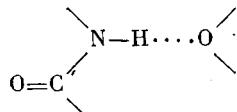
при синтезе полиуретанов полифурита с широким МВР приводит к расширению температурного интервала стеклования и их кристаллизации.

Поскольку физико-механические свойства полиуретанов существенным образом зависят от концентрации уретановых групп, играющих роль физических сшивок в полимере, представляло интерес проследить за температурным поведением полиэфируретанов, содержащих различную долю уретановых групп. Из термограмм нагревания, представленных на рис. 4, видно, что для полиэфируретанов, полученных на основе полифурита молекулярного веса $M = 2000$, T_c практически не зависит от концентрации уретановых групп, в то же время кристаллизационная способность меняется. Температура максимальной скорости кристаллизации, как видно из этого же рисунка, повышается, а температура плавления незначительно понижается с возрастанием доли уретановых групп. Существенное различие в интенсивностях пиков кристаллизации и плавления легко объясняется как уменьшением доли кристаллизующейся части полимера за счет возрастания доли уретановых блоков, так и стерическими затруднениями, вызванными увеличением концентрации уретановых групп и возрастанием жесткости уретановых блоков.

В настоящее время имеется два различных представления о природе водородных связей в полиэфируретанах. В работах [13–16] обосновывается мнение о том, что уретановые группы в полиэфируретанах группируются за счет образования водородных связей



Эти области разделены гибкими участками полиэфирной составляющей цепи. Другие исследователи [17, 18] считают, что уретановые группы образуют межмолекулярные водородные связи с кислородом простых эфирных групп полиэфирной части цепи:



Это мотивируется большой вероятностью статистического сдвига макромолекул вдоль цепи главных валентностей. Но образование такого типа водородных связей должно было бы привести по мере увеличения концентрации уретановых групп к резкой заторможенности вращения гибких сегментов полифуритной составляющей цепи из-за возросшего межмолекулярного взаимодействия, а следовательно, и к повышению T_c . Кристаллизационная способность также должна резко падать с возрастанием концентрации уретановых групп из-за химической неоднородности участков цепей соседних молекул. Таким образом, экспериментальные данные противоречат этой точке зрения и хорошо согласуются с представлениями об ассоциации уретановых групп друг с другом.

Выводы

1. Исследовано температурное поведение линейных полиэфируретанов, синтезированных на основе политетрагидрофурана, 4,4-дифенилметандизоцианата и 1,4-бутандиола.

2. Установлено, что на температурное поведение полиэфируретанов оказывает влияние как концентрация, так и распределение уретановых групп.

3. Применение полифурита с широким молекулярно-весовым распределением при синтезе полиуретанов приводит к расширению температурного интервала стеклования и кристаллизации полимера.

4. Показано, что в линейных полиуретанах имеет место ассоциация жестких уретановых сегментов с образованием межмолекулярных водородных связей.

Владимирский научно-исследовательский институт
синтетических смол

Поступила в редакцию
13 IV 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Е. Мюллер, Н. П. Апухтина, А. Л. Клебанский, Высокомолек. соед., **6**, 329, 1964.
2. Э. Ф. Губанов, А. Г. Синайский, Н. П. Апухтина, Б. Я. Тейтельbaum, Докл. АН СССР, **163**, 1151, 1965.
3. Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, В. Г. Синявский, Н. А. Липатников, Высокомолек. соед., **A9**, 1340, 1967.
4. Ю. Л. Спирин, Ю. С. Липатов, В. К. Грищенко, Л. М. Сергеева, Ю. Ю. Керча, Н. И. Бинькевич, В. И. Крахмалева, Высокомолек. соед., **A10**, 263, 1968.
5. Н. А. Апухтина, Б. Е. Мюллер, Е. А. Сидорович, Д. Ш. Карапкина, А. Г. Синайский, А. И. Марей, Высокомолек. соед., **A10**, 1600, 1968.
6. Ю. Л. Спирин, Ю. С. Липатов, В. В. Магдинец, Л. М. Сергеева, Ю. Ю. Керча, Т. Т. Савченко, Л. Н. Виленская, Высокомолек. соед., **A10**, 2116, 1968.
7. В. П. Привалко, Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, Высокомолек. соед., **A11**, 237, 1969.
8. Т. Tanaka, T. Yokogama, Y. Yamaguchi, J. Polymer Sci., **6**, A-1, 2153, 1968.
9. Б. Е. Мюллер, Н. П. Апухтина, А. Л. Клебанский, Высокомолек. соед., **6**, 1330, 1964.
10. Н. П. Апухтина, А. И. Марей, Г. Е. Новикова, Б. Е. Мюллер, Высокомолек. соед., **7**, 1117, 1965.
11. О. К. Манагадзе, Р. С. Берштейн, И. М. Абрамова, А. В. Ермолина, Пласт. массы, 1969, № 12, 30.
12. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, Госхимиздат, 1963.
13. Ю. М. Боярчук, Г. И. Медведева, Л. Я. Рапопорт, И. М. Эрлих, Высокомолек. соед., **B10**, 173, 1968.
14. Ю. М. Боярчук, Л. Я. Рапопорт, В. Н. Никитин, Н. П. Апухтина, Высокомолек. соед., **7**, 778, 1965.
15. K. Nakayama, T. Ino, I. Matsubara, J. Macromolec. Sci., **A3**, 1005, 1969.
16. R. Bonart, J. Makromolek. Sci. Phys., **B2**, 115, 1968.
17. T. Tanaka, T. Yokogama, K. Kaku, Kyushu Daigaku Kogaku Shoho, **23**, 113, 1963.
18. T. Tanaka, T. Yokogama, Y. Yamaguchi, J. Polymer Sci., **6**, A-1, 2137, 1968.

ON THE RELAXATION AND CRYSTALLIZATION BEHAVIORS OF POLY(ETHER URETHANES)

G. M. Palyutkin, A. R. Sokolov, B. V. Vasilyev, O. G. Tarakanov

Summary

The temperature behavior of linear poly(ether urethanes) based on polytetrahydrofuran, 4,4-diphenylmethane diisocyanate and 1,4-butanediol has been investigated. The relaxation and crystallization properties have been found to depend on the molecular weight and the molecular weight distribution of polyfurite as well as on the concentration and distribution of urethane groups. The results show that in the systems investigated rigid urethane segments undergo association to form intermolecular hydrogen bonds.
