

УДК 541.64:539.3

ИССЛЕДОВАНИЕ МНОЖЕСТВЕННЫХ ПЕРЕХОДОВ
В ПОЛИУРЕАНСЕМИКАРБАЗИДАХ*Ю. Ю. Керча, Ю. С. Липатов, А. Н. Греков, Р. Л. Шаповал*

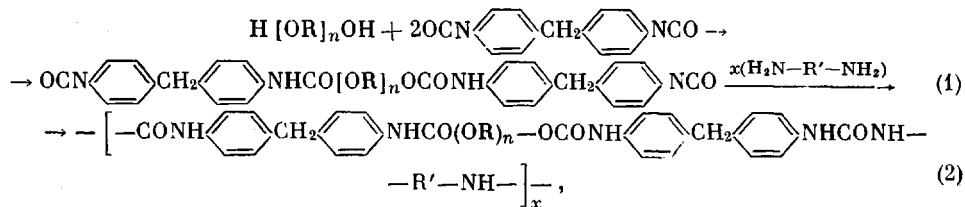
К особому виду полимерных материалов, разрабатываемых в последнее время, следует отнести эластопласти, которые в условиях эксплуатации обладают эластическими свойствами, но могут перерабатываться как термопласти [1]. От обычных эластомеров они отличаются тем, что их цепи имеют линейное строение и образованы путем чередования жестких и гибких блоков. Свойства эластопластов обусловлены значительными различиями в подвижности (гибкости) отдельных участков макроцепей, приводящими к тому, что в некотором температурном интервале более гибкие участки макромолекул (составляющие большую часть полимера) находятся в высокоэластическом состоянии, а более жесткие — остаются еще в стеклообразном состоянии. Последние в свою очередь создают узлы пространственной физической сетки, препятствующие проявлению необратимого течения полимера. Исходя из этого, следует ожидать, что эластопласти должны обладать двумя температурами стеклования T_c . До сих пор в литературе практически отсутствовали работы, рассматривающие температурные переходы в эластопластах. Следует, однако, заметить, что о наличии двух физических переходов можно судить из работ Купера и Тобольского [2, 3], которые наблюдали ступенчатое падение модуля с ростом температуры в некоторых эластомерах, содержащих блоки различной жесткости.

Учитывая сказанное, мы поставили перед собой цель исследовать температурные переходы в ряде полиуретансемикарбазидов (ПУС), цепи которых образованы из двух типов блоков различной структуры и, следовательно, различной гибкости [4].

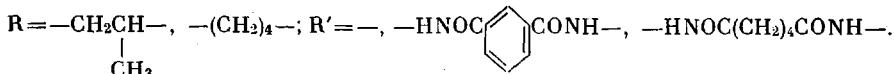
Объекты и методика исследования

ПУС линейного строения были получены из простых олигоэфиров (ОЭ) (олигоксипропиленгликоля и олигоокситетраметиленгликоля), 4,4'-дифенилметандизоцианата и гидразина или его производных.

Реакцию проводили в две стадии по следующей схеме:



где



На первой стадии получали макродиизоцианат взаимодействием ОЭ с диизоцианатом в мольном соотношении 1 : 2. При использовании олигооксипропиленгликоля реакцию проводили в течение 30—60 мин. при 100°, а в случае применения олигоокситетраметиленгликоля за 5—10 мин. при 90°.

В качестве удлинителей макроцепи использовали гидразин и дигидразиды адипиновой и изофталевой кислот. Эту стадию реакции проводили при 20—25°. При удлинении цепи макродиизоцианатов гидразином реакцию осуществляли в растворе диметилформамида, а в случае применения дигидразидов дикарбоновых кислот, ввиду их слабой растворимости, использовали раствор диметилформамида, содержащий 2—3% хлористого лития. Из полученных 20—30%-ных растворов полимеров формировали пленки, свойства которых и изучали.

Температурные переходы исследовали методом дифференциального-термического анализа по методике, примененной ранее [5], при этом для некоторых образцов были сняты и термомеханические кривые, которые записывали на термомеханографе, работающем в режиме периодической нагрузки [6].

Исследованные ПУС представляли собой прозрачные эластичные пленки, большинство из которых со временем мутнеют. Как показали наши исследования, причиной помутнения являлось не протекание в них кристаллизационных процессов, а способность ПУС к сильному поглощению атмосферной влаги. Результатом этого является образование своеобразной «твёрдой эмульсии», которая, однако, легко разрушается при прогревании ПУС выше 100° или при вакуумировании. В связи с этим все образцы перед исследованием выдерживали в течение трех часов в вакуумном сушильном шкафу при 110°. Термограммы образцов одного и того же вида ПУС записывали как от —100°, так и от 25°. В последнем случае исключалась возможность поглощения влаги в ходе снятия термограммы и, таким образом, изменение характера термограммы в области 100° нельзя было объяснить и возможным испарением адсорбированной ПУС влагой. Кроме того, указанная термообработка исключала возможность наличия в образцах при их исследовании остаточных внутренних напряжений, которые могли возникнуть в условиях формирования пленок.

Результаты и их обсуждение

Анализ термограмм показал, что они не содержат четких экстремумов, характерных для фазовых переходов, и, следовательно, все исследованные ПУС являются аморфными веществами, что подтверждено и рентгенографически. При этом характер термограмм всех ПУС практически одинаков.

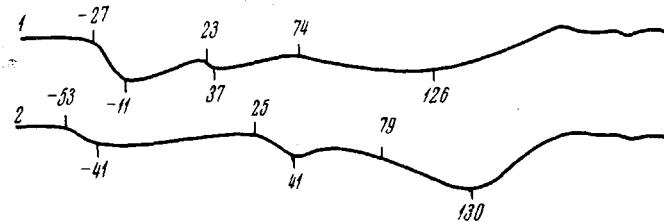


Рис. 1. Дифференциальные кривые термограмм нагревания образцов 1 (1) и 12 (2). Цифры у кривых — T , °C

Для двух образцов ПУС дифференциальные кривые термограмм нагревания приведены на рис. 1. Характерными особенностями всех кривых является наличие на них нескольких (трех) перегибов, которые аналогичны перегибам, наблюдаемым при стекловании [5, 6]. При этом, если первые два перегиба имеют четкий характер, то третий (высокотемпературный) скорее напоминает размытый минимум. В таблице приведены температурные характеристики указанных перегибов.

Таким образом, в отличие от обычных полиуретановых эластомеров на основе толуилдиизоцианата и олигогликолей [6—9], где наблюдалась только одна T_c , лежащая в низкотемпературной области, для ПУС, помимо низкотемпературного перехода, при более высоких температурах наблюдается еще два перехода. Такое явление, безусловно, связано с молекулярным строением ПУС. Действительно, как видно из приведенных выше схем,

в случае ПУС длинные гибкие блоки ОЭ соединены значительными по своей длине жесткими блоками. Последние представляют собой соединенные посредством гидразина или дигидразида ди-карбоновой кислоты две молекулы 4,4'-дифенилдиизоцианата. При этом следует отметить, что жесткие блоки составляют около $\frac{1}{3}$ всей массы ПУС с молекулярным весом блоков ОЭ 1000 и около $\frac{1}{5}$ массы ПУС с блоками ОЭ 2000. Все это предопределяет проявление жесткими блоками индивидуальных свойств, например T_c . Исходя из сказанного, можно полагать, что низкотемпературный переход, начало которого для исследованных ПУС лежит в области -25 — -55° , следует объяснить процессом расстекловывания блоков ОЭ ПУС. Как видно из таблицы, низкотемпературный переход T_c' , как и в обычных полиуретановых эластомерах, зависит от молекулярного веса ОЭ, т. е. увеличение молекулярного веса ОЭ-блока приводит к снижению T_c' ПУС. Сравнивание T_c' ПУС, содержащих различные ОЭ-блоки одинакового молекулярного веса, показывает, что ПУС с олигоокситетраметиленовыми блоками имеет T_c' ниже, чем ПУС аналогичного химического строения, но с олигоокси-пропиленовыми блоками.

Таким образом, мы наблюдаем проявление индивидуальных свойств олигомеров в свойствах ПУС, в которые они входят. Так, для олигоокси-пропиленгликоля с $M = 2000$ $T_c = -70^\circ$ [10], а для олигоокситетраметиленгликоля с $M = 2000$ $T_c = -88^\circ$ [9].

Как было показано в [6], T_c полиуретановых эластомеров зависит от концентрации уретановых групп в единице

Температурная характеристика переходов в полиуретанесмикарбазинах

Образец, №	Олигосифир	Молекулярный вес	Удлинитель	T_c' , °C			T_c'' , °C			T_c''' , °C		
				начало	конец	средняя	начало	конец	средняя	начало	конец	средняя
1	Олигоокси-пропиленгликоль	1000	Гидразин	-27	-11	-19	23	37	30	74	126	100
2	"	2000	"	-43	-22	-32,5	25	37	31	68	120	94
3	"	"	Дигидразид адипиновой кислоты	-37	-11	-24	22	33	27,5	55	124	85,5
4	"	2000	"	-39	-22	-30,5	30	39	34,5	78	122	100
5	"	1000	Дигидразид изофталевой кислоты	-31	-15	-23	28	37	32,5	76	118	97
6	Олигоокситетраметиленгликоль	2000	Гидразин	-39	-30	-34,5	28	43	35,5	61	120	90,5
7	"	1000	"	-35	-17	-26	25	36	30,5	70	105	87,5
8	"	1500	"	-48	-35	-41,5	28	41	34,5	71	110	90,5
9	"	1000	Дигидразид адипиновой кислоты	-37	-24	-30,5	30	47	38,5	71	127	99
10	"	2000	"	-53	-41	-47	40	65	52,2	68	133	100,5
11	"	1000	Дигидразид изофталевой кислоты	-44	-28	-36	25	36	30,5	66	138	102,5
12	"	2000	"	-53	-41	-47	25	41	33	79	130	104,5

объема эластомера. Для ПУС нами также были построены аналогичные зависимости, которые для ПУС с олигоокситетраметиленгликоловыми блоками приведены на рис. 2. Из кривой 3 рис. 2 видно, что линейное возрастание с повышением концентрации уретановых групп наблюдается только для T_c' . При этом T_c' ПУС с различными удлинителями цепи хорошо ложатся на одну прямую. Аналогичная зависимость T_c' наблюдается и для ПУС с олигооксипропиленгликоловыми блоками.

Таким образом, несмотря на наличие области перехода, определяемой существованием гибких блоков, температура этого перехода не определяется исключительно свойствами этого блока, но зависит от всей структуры цепи, как в других полиуретанах.

Что касается влияния на T_c' ПУС молекулярного строения гидразино-вого или дигидразидного удлинителя цепи, то здесь можно говорить о тен-

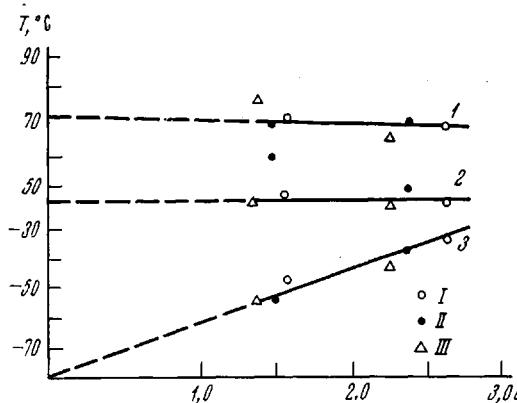


Рис. 2

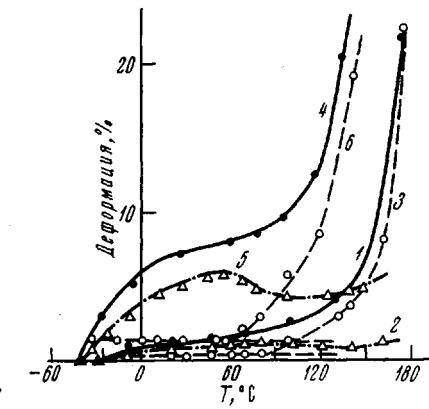


Рис. 3

Рис. 2. Кривые зависимости температуры переходов от концентрации c (моль НН-групп / 1000 г) уретановых групп в ПУС с различными удлинителями цепи: гидразин (I); дигидразид адициновой кислоты (II); дигидразид изофталевой кислоты (III)

Рис. 3. Термомеханические кривые образца 5 (1–3) и 6 (4–6) при общей (1, 4), высококоэластичной (2, 5) и пластичной (3–6) деформациях

денции к понижению T_c' при переходе от гидразина к дигидразиду изофталевой кислоты и дигидразиду адициновой кислоты. При этом наблюдаемое различие в T_c' менее значительно у ПУС с ОЭ-блоками большего молекулярного веса. Это явление свидетельствует о том, что удлинитель тоже приводит к понижению кинетической гибкости цепи ПУС, очевидно, в первую очередь вследствие увеличения межмолекулярного взаимодействия благодаря наличию в них НН-групп, способных образовать и водородные связи [11].

Обнаруженные явления еще раз свидетельствуют о том, что у полимеров, молекулы которых способны к специфическим взаимодействиям, T_c зависит главным образом не от термодинамической, а от кинетической гибкости цепи.

Сопоставление значений начал высокотемпературных переходов T_c''' указывает на отсутствие какого-либо закономерного изменения их от природы и молекулярного веса ОЭ-блоков; кривая 1 рис. 2 свидетельствует о том, что высокотемпературный переход для исследованных ПУС практически начинается в области 70°. Как уже отмечалось, этот переход, очевидно, является следствием проявления индивидуальных свойств жестких блоков. При этом наблюдаемый размытый минимум на термограммах характеризует процесс распада «ассоциатов», образованных из жестких блоков. Такие ассоциаты могут образоваться, в частности, с помощью водородных связей, как это показано в [11]. Поскольку в образовании подобных

ассоциатов важную роль должны играть и вторичные физические связи, т. е. связи в них не однородны по своей интенсивности, то и разрушение их протекает в значительном температурном интервале. Возможно, что именно размытость температурной области этого перехода не позволяет выявить влияние строения жесткого блока на температуру высокотемпературного перехода.

Как видно из рис. 2 (кривая 2) и таблицы, температурное значение второго перехода T_c'' также не имеет закономерной зависимости от строения составляющих ПУС-блоков и начало его лежит в области 25° . Мы пока не нашли однозначного объяснения этому переходу, однако можно предполагать, что он является следствием разрушения ассоциатов, возникших между жесткими и гибкими блоками.

Нами проведены и термомеханические исследования ряда образцов ПУС. На рис. 3 приведены кривые двух образцов ПУС, отличающихся молекулярным весом ОЭ-блоков. Их характер является типичным и для других ПУС.

Термомеханические кривые ПУС во многом аналогичны кривым спицовых полиуретанов с малой плотностью химической спивки и слабым межмолекулярным взаимодействием [12], т. е. мы наблюдаем выше T_c непрерывное повышение общей и высокоэластической деформации и некоторое проявление необратимой деформации, которая не меняется до определенного значения температуры. Это значение лежит в области $60-70^\circ$, что, как видно из таблицы, отвечает температуре начала высокотемпературного перехода, зафиксированного термограммой. Совпадают температурные значения начала деформации и с температурой начала низкотемпературного перехода.

Таким образом, термомеханические кривые подтверждают наше предположение о том, что T_c' обусловлена началом появления движений в гибких блоках ПУС, а T_c''' — началом распада ассоциатов, образованных жесткими блоками. При этом падение высокоэластической деформации сопровождается все возрастающей пластической деформацией, свидетельствующей о поступательном движении участков макроцепей, превышающих размеры участков между узлами физической сетки, которая существовала при более низких температурах и узлами которой были жесткие блоки. В свою очередь, непрерывный рост высокоэластической деформации между T_c' и T_c''' , т. е. в области проявления T_c'' , свидетельствует о все возрастающей подвижности гибких блоков, а это находится в согласии с предположением, что T_c'' является следствием диссоциации связей между гибкими и жесткими блоками ПУС.

В заключение следует отметить, что проявление T_c' также можно обусловить разрушением ассоциатов из гибких ОЭ-блоков. При этом наблюдаемое более высокое значение T_c' ПУС, чем T_c входящих в них исходных ОЭ, вызвано наличием в ПУС жестких блоков. Действие последних, очевидно, можно рассматривать как действие «собственного активного наполнителя», который затормаживает сегментальную подвижность олигоэфирных блоков как вследствие стерических факторов, так и сильного энергетического взаимодействия с ОЭ-блоками или их ассоциатами.

Выводы

1. Методами дифференциально-термического анализа и термомеханики в интервале $100-200^\circ$ исследовано термическое и деформационное поведение ряда линейных полиуретансемикарбазидов (ПУС) на основе 4,4'-дифенилметандизоцианата, олигоэфиров (олигооксипропиленгликоля, олигоокситетраметиленгликоля) и удлинителей цепи (гидразина, ди-гидразидов адипиновой и изофталевой кислот).

2. Обнаружено три температурных перехода, не связанных с фазовыми превращениями. Первый, зависящий от молекулярного строения и мо-

лекулярного веса олигоэфирных блоков, лежит в области -25 — -55° и обусловлен сегментальной подвижностью олигоэфирных блоков. Третий переход, имеющий размытый характер с началом в области 70° , характеризует процесс разрушения ассоциатов, образованных из жестких блоков. Второй переход, так же как и третий, мало зависит от молекулярного строения ПУС, лежит в области 25° и, по-видимому, является проявлением процесса диссоциации связей между гибкими (олигоэфирными) и жесткими (диизоцианат — удлинитель — диизоцианат) блоками.

Институт химии
высокомолекулярных соединений
АН УССР

Поступила в редакцию
22 X 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, Л. М. Сергеева, Структура и свойства полиуретанов, изд-во «Наукова думка», 1970.
2. S. L. Coorey, A. V. Tobolsky, J. Appl. Polymer Sci., **10**, 1837, 1966.
3. S. L. Coorey, A. V. Tobolsky, Text. Res. J., **36**, 800, 1966.
4. А. П. Греков, В. П. Ткач, В. В. Медведева, В. В. Мишко, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, изд-во «Наукова думка», 1970, вып. 7, стр. 87.
5. Ю. Ю. Керча, Ю. С. Липатов, Н. К. Ивченко, Высокомолек. соед., **A9**, 798, 1967.
6. Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, В. Г. Синявский, Н. А. Липатников, Высокомолек. соед., **A9**, 1340, 1967.
7. Ю. Л. Спирин, Ю. С. Липатов, В. В. Грищенко, Л. М. Сергеева, Ю. Ю. Керча, Н. И. Бинькович, В. И. Крахмалева, Высокомолек. соед., **A10**, 263, 1968.
8. В. П. Привалко, Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, Высокомолек. соед., **A11**, 237, 1969.
9. Ю. С. Липатов, В. П. Привалко, Ю. Ю. Керча, Б. Е. Мюллер, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, изд-во «Наукова думка», 1970, вып. 6, стр. 98.
10. Ю. Ю. Керча, Ю. С. Липатов, Сб. Синтез и физико-химия полиуретанов, изд-во «Наукова думка», 1967, стр. 120.
11. R. Bonart, J. Macromolec. Sci., **B2**, 115, 1968.
12. Ю. Ю. Керча, Ю. С. Липатов, Н. К. Ивченко, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, изд-во «Наукова думка», 1970, вып. 6, стр. 118.

STUDY OF MULTIPLE TRANSITIONS IN POLY (URETHANE SEMICARBAZIDES)

Yu. Yu. Kercha, Yu. S. Lipatov, A. P. Grekov, R. L. Shapoval

Summary

A study has been made by differential-thermal analysis and by the thermomechanical method of the thermal and deformation behavior in the temperature range -100 — 200° of some linear poly(urethane semicarbazides) (PUS) based on 4,4'-diphenylmethane diisocyanate, oligoethers / oligo(oxypropylene glycol), oligo(oxytetramethylene glycol) / and the chain extenders (hydrazine, adipinic and isophthalic acid dihydrazides). Three temperature transitions have been observed which are not associated with phase transitions. The first transition, which depends on the molecular structure and weight of oligoether blocks, lies in the range -25 — -55° and is due to segmental mobility of oligoether blocks. The third transition, which is of a diffuse nature and starts in the 70° range, characterizes the process of breaking up of «the associates» formed of rigid blocks. The second transition, just as the third, depends little on the molecular structure of PUS, lies in the 25° range and seems to be caused by dissociation of the bonds between flexible (oligoether) and rigid (diisocyanate-extender-diisocyanate) blocks.