

УДК 541.64

ВЛИЯНИЕ УРЕТАНОВЫХ ГРУПП НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИУРЕТАНОВ

В. П. Привалко, Ю. С. Липатов

В ряде работ [1–3] было обнаружено закономерное изменение физических свойств полиуретанов (ПУ) в зависимости от концентрации уретановых групп в повторяющемся звене цепи, однако результаты этих работ дают лишь качественное представление о характере данной зависимости. Поэтому с целью количественной оценки вклада уретановых групп в кинетические и термодинамические характеристики ПУ нами были проведены калориметрические исследования кристаллизующихся ПУ на основе гексаметилендизоцианата (ГМДИ) и тетраэтилен- и гексаэтиленгликолей (ПУ-4 и ПУ-6 соответственно).

Экспериментальная часть

Образцы исследованных ПУ* очищали путем переосаждения в диметилформамиде (ДМФА) и высушивали в вакууме. Характеристическая вязкость, измеренная в ДМФА при 20°, составляла для ПУ-4 и ПУ-6 0,54 и 0,61 дL/g соответственно. Калориметрические исследования проводили на установке, описанной в [3]. Исследовали исходные порошкообразные (образец 1), закаленные в жидким азоте из расплава при 150° (образец 2) и медленно охлажденные из расплава (образец 3) образцы. Вес образцов составлял около 0,5 г.

Были исследованы образцы ПУ-4 и ПУ-6. Аналогичный график был построен для ПУ-6. Видно, что графики теплоемкости образцов 1 и 2 представляют собой плавные кривые с перегибами в интервалах стеклования и резким подъемом при плавлении, в то время как для закаленного образца 3 после стеклования наблюдается два экзотермических пика кристаллизации, между которыми имеется до-

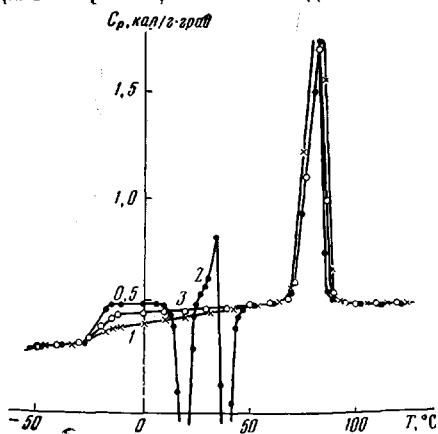


Рис. 1. Зависимость теплоемкости ПУ-4 от температуры. Цифры у кривых — номера образцов

полнительный эндотермический пик. Аналогичная картина наблюдается и для ПУ-6. Такой характер изменения C_p закаленных образцов ПУ-4 и ПУ-6 позволяет предположить, что данные ПУ в зависимости от условий термической обработки могут быть получены в различных полиморфных модификациях. В табл. 1 приводятся экспериментально измеренные значения температур стеклования T_c , плавления $T_{\text{пл}}$, кристаллизации из стек-

* Образцы ПУ были любезно предоставлены И. А. Поповым.

ла T_{kp} , а также скачка теплоемкости при стекловании ΔC_p и тепловых эффектов фазовых превращений ΔH_{pl}^* и ΔH_{kp} . Эти данные были использованы для расчета степени кристалличности x образцов 1 и 3 по формуле [4]

$$x_1 = 1 - \Delta C_{1,3} / \Delta C_s, \quad (1)$$

а также [5]

$$x_3 = A(1 - B) / (A - B), \quad (2)$$

в которых $A = \Delta H_{pl,1}^* / \Delta H_{pl,3}^*$, $B = \Delta C_1 / \Delta C_3$, а индексы относятся к образцам с соответствующими обозначениями. Значения x_1 и x_3 , приведенные в табл. 1, обнаруживают между собой удовлетворительное согласие.

Таблица 1

Результаты калориметрического исследования ПУ-4 и ПУ-6

Образец		$T_c, ^\circ\text{C}$	$\Delta C_p, \text{кал/г}\cdot\text{град}$	Кристаллизация		Плавление		Степень кристалличности		Параметры уравнения $C_p = a + bT$ ($T, ^\circ\text{K}$)		
название	№			$T_{kp}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{kp}^*, \text{кал/г}$	$T_{pl}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{pl}^*, \text{кал/г}$	x_1	x_3	a	$b \cdot 10^3$	температура-турный интервал, $^\circ\text{K}$
ПУ-4	1	--19	0,092	—	—	83	14,9	0,53	0,55	0,124	0,8	220—240
	2	--20	0,198	20	3,55	35	3,2	—	—	0,466	0,13	370—400
	3	--20	0,130	40	2,9	83	9,65	—	—	—	—	—
ПУ-6	1	--31	0,124	—	—	65	10,4	0,34	0,35	0,121	0,83	210—225
	2	--33	0,190	12	3,2	30	3,4	—	—	0,471	0,12	345—375
	3	--32	0,132	33	5,75	65	8,2	—	—	—	—	—

Используя полученные значения степеней кристалличности, были рассчитаны истинные энталпии плавления ПУ-4 и ПУ-6 по формуле $\Delta H_{pl} = \Delta H_{pl}^* / x$, а также энтропии плавления: $\Delta S_{pl} = \Delta H_{pl} / T_{pl}$. Эти значения для ПУ-4 равны соответственно $\Delta H_{pl} = 28,5 \text{ кал/г}$ и $\Delta S_{pl} = 29 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$, а для ПУ-6 $\Delta H_{pl} = 30 \text{ кал/г}$ и $\Delta S_{pl} = 40 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$.

Таблица 2

Расчетные значения T_2 и ΔS_c

Полимер	$T_2, ^\circ\text{K}$	$T_c - T_2, ^\circ\text{K}$	T_c/T_2	$\Delta S_c, \text{кал/моль}\cdot\text{град}$
ПУ-4	208	45	1,22	13,2
ПУ-6	194	46	1,24	18,2

На рис. 2 показана температурная зависимость «конфигурационной» энтропии ПУ-4 и ПУ-6, рассчитанная с использованием данных табл. 1 по уравнению

$$\Delta S_k = \Delta S_{pl} + T \int_{T_2}^{T_{pl}} (C_a - C_k) d \ln T, \quad (3)$$

где C_a и C_k — теплоемкости аморфной и кристаллической (или стеклообразной) фаз соответственно. В табл. 2 представлены значения температур T_2 , полученные путем экстраполяции кривых $\Delta S_k = f(T)$ до значения $\Delta S_k = 0$ (рис. 2), а также значения избыточной энтропии при температуре

стеклования ΔS_c . Видно, что соотношение между T_c и T_2 для исследованных ПУ является типичным для полимеров [6, 7]. Отметим кстати, что значения T_{kp} из стекла согласуются с эмпирическим правилом $T_{kp} = T_c + 43^\circ$ [8].

В настоящее время разработаны методы теоретического анализа различных термодинамических свойств полимеров сравнительно простого молекулярного строения [9–12]. Для полимеров со сложным строением молекулярной цепи удобно использовать представление об аддитивности их термодинамических свойств (в расчете на осново-молль), что можно представить в виде эмпирической зависимости

$$Z = \Sigma z_i n_i, \quad (4)$$

где Z — рассматриваемый термодинамический параметр; z_i — вклады составляющих групп звена, n_i — число одинаковых групп в повторяющемся звене. Применимость такой аддитивной схемы (4) была продемонстрирована на примере расчета теплоемкостей полимеров в твердом состоянии [13], энтропий плавления полимеров и мономерных веществ [14] и т. п. Можно воспользоваться соотношением (4) для анализа энтропий плавления ПУ. В нашем случае полную энтропию плавления ПУ-4 и ПУ-6 можно записать в виде сумм

$$\Delta S_{pl}(ПУ-4) = 14\Delta S_{pl}(M) + 3\Delta S_{pl}(K) + 2\Delta S_{pl}(Y) \quad (4a)$$

$$\Delta S_{pl}(ПУ-6) = 18\Delta S_{pl}(M) + 5\Delta S_{pl}(K) + 2\Delta S_{pl}(Y), \quad (4b)$$

где $\Delta S_{pl}(M)$, $\Delta S_{pl}(K)$ и $\Delta S_{pl}(Y)$ — вклады в мольную энтропию плавления метиленовых, кислородных и уретановых групп соответственно. Тогда, принимая $\Delta S_{pl}(M) = 2,4 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$ [9, 14] и $\Delta S_{pl}(K) = 1,2 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$ [14] и подставляя в уравнения (4a) и (4b) экспериментально измеренные значения ΔS_{pl} (ПУ-4) и ΔS_{pl} (ПУ-6), получаем $\Delta S_{pl}(Y) = -(4,1-4,5) \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$. Эта величина удовлетворительно согласуется со значением $\Delta S_{pl}(Y) \approx 3,5 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$, полученным в предыдущей работе [15]. Таким образом, понижение энтропии плавления уретановыми группами имеет порядок $-4 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$. Интересно, что вклады в энтропию плавления полиуретанов метиленовых и уретановых групп различны не только по абсолютной величине, но и по знаку. Отрицательное значение вклада $\Delta S_{pl}(Y)$, согласно [14], свидетельствует о том, что наличие уретановых групп в цепи уменьшает число конформаций соседних звеньев цепи в расплаве, т. е. понижает конфигурационную энтропию расплава. Отсюда следует, что увеличение концентрации уретановых групп в повторяющемся звене ПУ должно приводить к возрастанию температуры плавления (при сравнимых значениях теплот плавления). Этот вывод качественно согласуется с наблюдаемым повышением T_{pl} при переходе от ПУ-6 к ПУ на основе ГМДИ и этиленгликоля, T_{pl} которого, согласно результатам проведенных нами предварительных калориметрических измерений, равна $\sim 165^\circ$.

Представляется возможным применить аддитивную схему (4) также для оценки вклада уретановых групп в избыточную энтропию при температуре стеклования ΔS_c . В этом случае вклад метиленовых групп принимается равным $\Delta S_c(M) = 1,14 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$ [16]. Вклад кислородных групп $\Delta S_c(K)$ можно оценить по уравнению (3), используя скорректированные значения $\Delta H_{pl} = 3330 \text{ кал/моль}$ и $T_{pl} = 317^\circ \text{К}$ [17], а также значения C_a и C_k [17, 18] для политетраметиленоксида. Подставляя эти значения в формулу (3), получаем для этого полимера $T_2 = 135^\circ \text{К}$ и $\Delta S_c = 4,75 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$, откуда $\Delta S_c(K) \approx 0,2 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$. Используя рассчитанные значения $\Delta S_c(M)$ и $\Delta S_c(K)$, а также экспериментальные значения ΔS_c (ПУ-4) и ΔS_c (ПУ-6) из табл. 2, по формулам (4a) и (4b) получаем $\Delta S_c(Y) \approx -1,7 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$. Согласно приведенным выше рассуждениям, отрицательное значение $\Delta S_c(Y)$ свидетельству-

ет об ограничении числа конформаций в переохлажденном жидким состоянии соседних с уретановыми группами цепи (понижение конфигурационной энтропии). Если принять гипотезу о том, что при T_c полимеры находятся в «изоэнтропийном» состоянии [6, 7, 16], следует ожидать повышения T_c ПУ с увеличением содержания уретановых групп в цепи. Этот вывод согласуется с экспериментальными результатами [1–3].

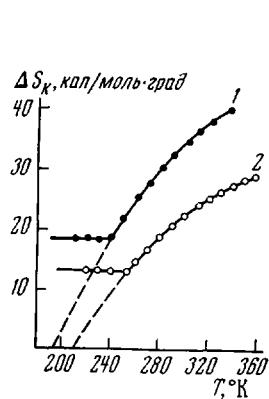


Рис. 2

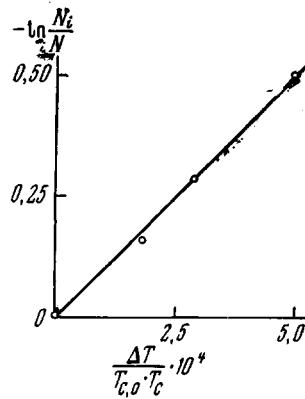


Рис. 3

Рис. 2. Температурная зависимость конфигурационной энтропии для ПУ-6 (1) и ПУ-4 (2)

Рис. 3. Зависимость T_c от содержания уретановых групп в координатах уравнения Журкова

Показанное нами явление понижения конфигурационной энтропии жидкого состояния ПУ уретановыми группами может быть обусловлено как внутримолекулярными эффектами, связанными с повышением собственной жесткости цепи, так и повышением интенсивности межмолекулярного взаимодействия в результате образования межмолекулярных водородных связей с участием уретановых групп [19]. Если в первом приближении предположить, что повышение T_c с увеличением концентрации уретановых групп объясняется исключительно связыванием соседних цепей водородными связями [1–3], то имеющиеся данные позволяют оценить энергию водородных связей в ПУ ΔE по формуле Журкова [20]

$$2 \ln \frac{N_i}{N} = - \frac{\Delta E}{R} \cdot \frac{T_{c,o} - T_c}{T_{c,o} \cdot T_c} \quad (5)$$

где N_i и N — мольные доли уретановых групп в i -м образце и в ПУ этого же ряда, выбранном в качестве «стандартного»; T_c и $T_{c,o}$ — соответствующие температуры стеклования i -го и стандартного образцов, R — газовая постоянная. В предыдущих работах [21, 22] были измерены T_c ПУ на основе ГМДИ и диэтилен- и триэтиленгликоля (ПУ-2 и ПУ-3), которые равны соответственно 0 и -13° . Используя эти данные, а также определенные в данной работе значения T_c для ПУ-4 и ПУ-6 (табл. 1), был построен график в координатах уравнения Журкова (рис. 3). Видно, что наблюдаемая зависимость является линейной, что позволяет из наклона прямой рассчитать значение ΔE , которое оказалось равным примерно $\Delta E = 3,8\text{--}4,0$ ккал/моль. Полученное значение энергии водородной связи с участием уретановых групп находится в хорошем соответствии с литературными данными [23, 24].

Таким образом, в результате проведенных нами исследований были получены количественные значения параметров, характеризующих влияние уретановых групп на термодинамические и кинетические свойства ПУ.

Выводы

1. Измерена теплоемкость линейных полиуретанов на основе гексаметилендиизоцианата и тетраэтилен- и гексаэтиленгликолей. Определены истинные значения энтропий плавления и избыточной энтропии при температуре стеклования.

2. Рассчитаны вклады уретановых групп в энтропию плавления и избыточную энтропию при стекловании.

3. Приближенная оценка показывает, что энергия водородных связей с участием уретановых групп в исследованных образцах составляет около 4 ккал/моль.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
28 I 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. T. L. Smith, A. B. Magnusson, J. Polymer Sci., **42**, 391, 1960.
2. Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, В. Г. Синявский, Н. А. Липатников, Высокомолек. соед., **A9**, 1340, 1967.
3. В. П. Привалко, Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, Высокомолек. соед., **A11**, 237, 1969.
4. G. Gianotti, A. Capizzi, Europ. Polymer J., **4**, 677, 1968.
5. М. Ш. Ягфаров, Высокомолек. соед., **A10**, 1264, 1968.
6. A. Bestul, S. S. Chang, J. Chem. Phys., **40**, 3731, 1964.
7. G. Adam, J. H. Gibbs, J. Chem. Phys., **43**, 139, 1965.
8. В. П. Привалко, Ю. С. Липатов, Ж. физ. химии, **46**, 15, 1972.
9. Л. Мандельберг, Кристаллизация полимеров, изд-во «Химия», 1966.
10. P. J. Flory, Statistical Mechanics of Chain Molecules, Wiley, 1969.
11. H. Baur, B. Wunderlich, Advances Polymer Sci., **7**, 151, 1970.
12. A. E. Tonelli, J. Chem. Phys., **52**, 4749, 1970.
13. B. Wunderlich, L. D. Jones, J. Macromolec. Sci., **B3**, 67, 1969.
14. A. Bondi, Physical Properties of molecular Crystals, Liquids and Glasses, Wiley, 1969.
15. Ю. Ю. Керча, Ю. С. Липатов, С. С. Крафчик, В. П. Привалко, 5-я Всесоюзная конференция по калориметрии, Москва, 1971.
16. A. A. Miller, J. Chem. Phys., **49**, 1393, 1968.
17. В. П. Привалко, Ю. С. Липатов, Всесоюзное совещание по тепло- и массообмену, Киев, 1971, стр. 45.
18. G. A. Clegg, D. R. Gee, T. P. Melia, A. Tyson, Polymer, **9**, 501, 1968.
19. D. S. Trifan, J. F. Terenzio, J. Polymer Sci., **28**, 443, 1958.
20. С. Н. Журков, Докл. АН СССР, **47**, 493, 1945; **49**, 201, 1945.
21. Ю. К. Годовский, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., **A10**, 32, 1968.
22. Ю. К. Годовский, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., **B10**, 323, 1968.
23. Ю. М. Боярчук, Л. Я. Раппопорт, В. Н. Никитин, Н. П. Апухтина, Высокомолек. соед., **7**, 778, 1965.
24. В. В. Жарков, Н. К. Рудневский, Высокомолек. соед., **B10**, 29, 1968.

INFLUENCE OF URETHANE GROUPS ON THE THERMODYNAMIC AND KINETIC PROPERTIES OF POLYURETHANES

V. P. Privalko, Yu. S. Lipatov

Summary

The heat capacity in crystalline and amorphous state of linear polyurethanes (PU) based on hexamethylene diisocyanate and tetraethylene- and hexaethylene glycol (PU-4 and PU-6, respectively) has been measured in the temperature range $-60 \div 130^\circ$. The true entropies of melting have been determined (29 cal/mole degree for PU-4 and 40 cal/mole degree for PU-6), as well as the excess entropies at the glass-transition temperature (13,2 cal/mole degree for PU-4 and 18,2 cal/mole degree for PU-6). The contributions of urethane groups to the entropy of melting and the excess entropy upon glass-transition, calculated according to the additive scheme are equal to -4 kcal/mole degree and $-1,7$ cal/mole degree, respectively. The energy of hydrogen bonds in these polyurethanes, estimated from the dependence of the glass-transition temperatures on the mole fraction of urethane groups in the polyurethane repeating unit is about 4 Kcal/mole.