

УДК 541.64:547.239

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА НА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
БЛОК-ПОЛИЭФИРУРЕТАНОВ
НА ОСНОВЕ ГЕКСАМЕТИЛЕНДИИЗОЦИАНАТА

*Т. А. Ягфарова, Л. А. Черкасова, Н. П. Апухтина,
М. Ш. Ягфаров, Б. Я. Тейтельбаум*

Методом динамической калориметрии изучены блок-полиэфируретаны на основе олигобутиленадипината, гексаметилендиизоцианата и 1,4-бутенилгликоля. Измерены в широком интервале температур значения теплоемкости, определены тепловые эффекты кристаллизации и плавления, рассчитаны величины степени кристалличности блоков. Определены границы интервала температур их стеклования и плавления. Выяснены закономерности изменения фазовой структуры в зависимости от состава и термической истории образцов.

Ранее [1] были изучены термомеханические и термооптические свойства полиуретановых термоэластопластов (ТЭП) алифатической природы. В данной работе эти соединения исследовали методом динамической калориметрии с помощью прибора «тепловой мост» [2].

Методами термического анализа Миллер и Саундерс [3—5] исследовали некоторые полиуретановые ТЭП, главным образом, на основе ароматического диизоцианата.

ТЭП являются блок-полиэфируретанами, состоящими из гибких и жестких блоков. В данной работе мы рассматривали влияние на свойства ТЭП их состава, а также изменение характеристик отдельных блоков при вхождении их в блок-сополимер.

Таблица 1
Состав исследованных ТЭП

Экспериментальная часть

Примененная методика позволила измерить значения теплоемкостей с погрешностью 0,2%, тепловые эффекты фазовых превращений с погрешностью, не превышающей 0,3—0,4%. По методу, описанному в работе [6], рассчитывали степень кристалличности всех исследованных образцов. При этом для исключения возможной неоднородности в полимере проводили по четыре измерения с навесками (0,2 г), взятыми из разных участков образца. Максимальные расхождения полученных данных по степени кристалличности составляли 3%. Скорость нагревания во всех опытах составляла 3 град./мин.

Исследуемые ТЭП синтезировали по одностадийному методу на основе полибутиленадипината (ПБА) с $M \sim 2000$, гексаметилендиизоцианата (ГМДИ) и 1,4-бутенилгликоля (БГ). При синтезе предусматривали постоянный избыток NCO-групп над суммарным содержанием OH-групп, равный 0,3 M, при этом отношение NCO/OH составляло 1,17—1,06. Состав изученных ТЭП приведен в табл. 1.

Методами термомеханических и термооптических кривых были выявлены область размягчения и разделенные большим интервалом температур области плавления ПБА и диолуретанового (ДУ) блоков [1]. При измерении теплоемкости в области размяг-

Образец, №	Соотношение компонентов, мол. доли		
	ПБА	ГМДИ	БГ
1	1	2	0,7
2	1	2,4	1,1
3	1	3	1,7
4	1	4	2,7
5	1	5	3,7

чения наблюдается два скачка (рис. 1, кривая 3). Первый соответствует по температуре расстекловыванию ПБА-блока, второй — ДУ-блока. Такое разделение на две области проявляется очень четко и характерно для всех изученных ТЭП. Наличие на термомеханических кривых только одного перехода из стеклообразного состояния в широком интервале температур может быть обусловлено применением нагрузки, как бы «смазывающей» переход от первого ко второму этапу размягчения. К тому же вообще величина деформации в высокоэластическом состоянии относительно невелика. Метод «теплового моста» оказался в данном отношении более чувствительным.

Результаты и их обсуждение

Как видно из рис. 1, для ПБА значения теплопроводности C_p во всем интервале температур значительно выше, чем для линейного полиуретана (ПУ). Для ПБА и ПУ скачки C_p (начало расстекловывания) отмечаются

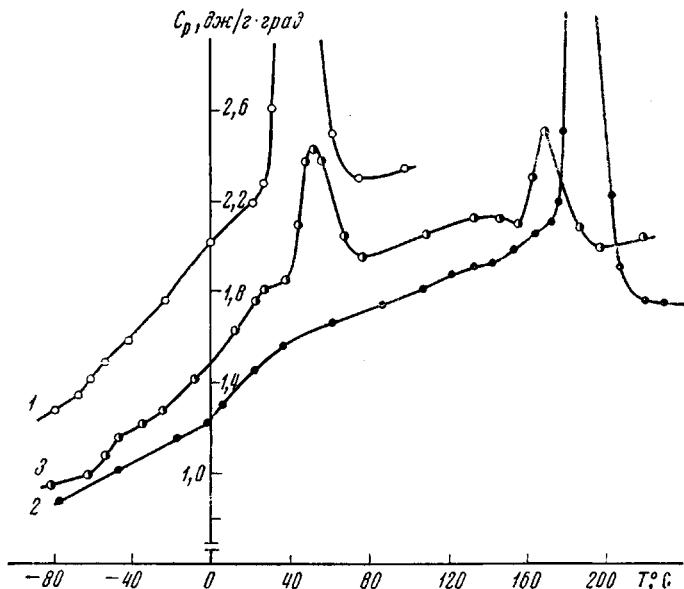


Рис. 1. Зависимость C_p от температуры для ПБА (1), ПУ на основе ГМДИ и БГ (2) и ТЭП-3 (3)

при -68 и -1° соответственно. Далее резкие изменения C_p отвечают плавлению ПБА или ПУ (начало при 21 и 173° соответственно). C_p для ТЭП имеют промежуточные значения. Как уже говорилось, для ТЭП в области размягчения наблюдается два скачка C_p , отвечающие каждому из блоков, в области плавления — также два пика плавления соответствующих блоков.

На рис. 2 представлена по данным метода «теплового моста» зависимость температуры стеклования (T_c) ТЭП от содержания ПБА-блока. Для данного метода исследования характерно отсутствие термопар в обычном смысле [2]. «Спаем» термопары являются стенки и дно оболочки, в которую непосредственно помещается исследуемый образец. Благодаря этому метод позволяет четко определить начало термического процесса в образце, так как оно немедленно отражается на температуре оболочки в отличие от обычного ДТА, в котором тепло достигает термопары лишь пройдя толщу образца — от стенок к центру, где расположен спай термопары. Конец процесса также проявляется достаточно четко как окончание прямолинейного (или установившегося монотонного) участка дифференциально-энталпийной кривой во время процесса. Согласно этому, в данной работе мы определяли границы интервала T_c или T_{pl} (начало и конец). Начало расстекловывания гибкого блока в ТЭП (кривая 1) даже при малом содержании ДУ-блока отмечается при несколько более высокой температуре, чем для исходного ПБА. По мере увеличения содержания ДУ-блока T_c гибкого

блока повышается. Подобный ход кривой обусловлен влиянием межмолекулярного взаимодействия, усиливающегося при увеличении содержания уретановых групп.

Температура начала расстекловывания ДУ-блока даже при наибольшем его содержании в ТЭП, напротив, имеет более низкое значение, чем T_c ПУ на основе ГМДИ и БГ, соответствующего жесткому блоку исследуемых ТЭП. При увеличении содержания ПБА-блока в ТЭП T_c ДУ-блока несколько понижается. Гибкий блок в данном случае оказывает, по-видимому, пластифицирующее действие, понижая T_c ДУ-блока.

Температуру конца стеклования ДУ-блока не представляется возможным определить с достаточной точностью, так как в этой области проявля-

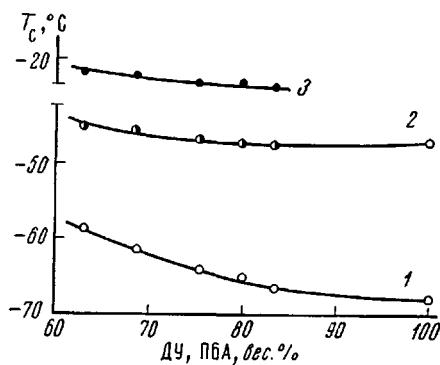


Рис. 2

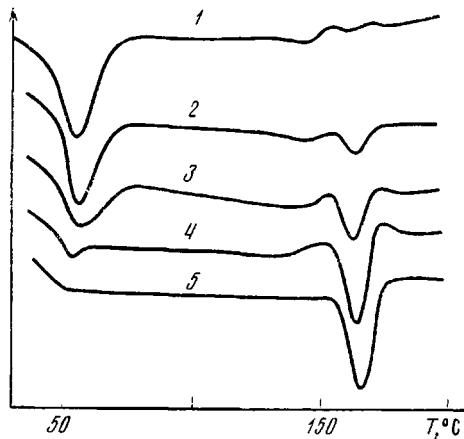


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость T_c блоков ТЭП от состава для блоков ПБА (1, 2) и ДУ (3): 1, 3 — начало, 2 — конец расстекловывания (T_c ПУ = -1°)

Рис. 3. Дифференциально-энталпийные кривые ТЭП. Цифры у кривых — номера образцов в табл. 1

ется плавление гибкого блока. Температура же конца стеклования гибкого блока мало зависит от содержания ПБА и остается практически постоянной (рис. 2, кривая 2).

В исследованных ТЭП, где оба блока способны к кристаллизации, сравнительно небольшое изменение состава (в пределах всего лишь 20%) приводит к резкому изменению фазовой структуры при одном и том же режиме кристаллизации. Действительно, как видно из рис. 3, в ТЭП с наименьшим содержанием ПБА-блока закристаллизован только ДУ-блок (кривая 5), при увеличении содержания ПБА-блока закристаллизованы уже оба блока, причем кристалличность ДУ-блока снижается. В ТЭП, содержащем минимальное количество ДУ-блока (кривая 1), закристаллизован в основном ПБА-блок. Небольшая кристаллизация ДУ-блока наблюдается лишь в ходе эксперимента (дополнительное образование кристаллов перед плавлением ДУ-блока отмечается и на кривых 2—4).

Как видно из рис. 4, температура начала плавления ПБА-блока (кривая 1) для всех ТЭП выше $T_{пл}$ исходного ПБА и повышается с увеличением содержания ДУ-блока. Жесткий блок, затрудняя плавление гибкого блока из-за межмолекулярного взаимодействия, повышает его $T_{пл}$. Для ДУ-блока наблюдается некоторое повышение $T_{пл}$ при большом содержании ПБА-блока. Для этих ТЭП, особенно в случае наибольшего содержания ПБА-блока, ДУ-блок кристаллизуется почти полностью только в ходе эксперимента. Очевидно, благодаря этому повышается $T_{пл}$ ДУ-блока. Температура конца плавления ДУ-блока закономерно понижается при уменьшении его содержания.

Измерение тепловых эффектов плавления $Q_{\text{пл}}$ отдельных блоков в чистом виде и в составе блок-сополимеров показало (табл. 2), что величины $Q_{\text{пл}}$ блоков при вхождении в блок-сополимер существенно уменьшаются. Особенно значительные изменения наблюдаются для ПБА. При введении лишь 17% ДУ-блока в ТЭП-1 $Q_{\text{пл}}$ ПБА-блока понижается по сравнению с чистым ПБА более чем в два раза. ДУ-блок при наибольшем его содержании в ТЭП-5 имеет $Q_{\text{пл}}$ лишь на 12% меньше, чем соответствующий ПУ. Это указывает на то, что ПБА претерпевает значительно более резкие изменения при образовании ТЭП, чем ДУ-блок.

Представляло интерес рассмотреть изменения фазового состава полимеров после прогревания их выше температуры плавления ПБА-блока и за-

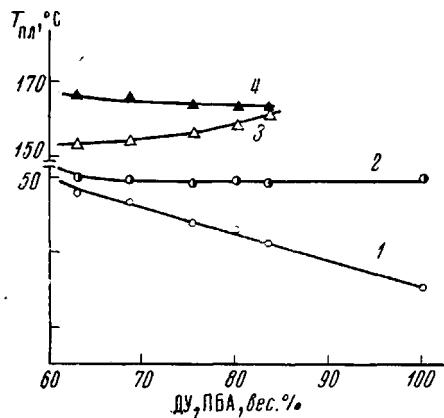


Рис. 4

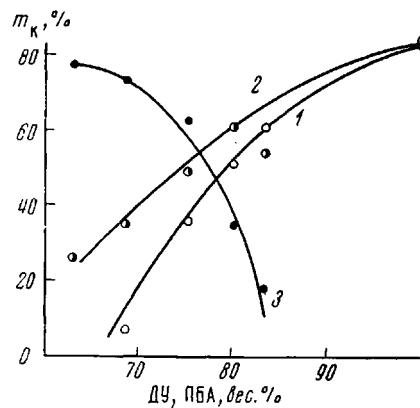


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость $T_{\text{пл}}$ блоков ТЭП от состава для блоков ПБА (1, 2) и ДУ (3, 4):
1, 3 — начало; 2, 4 — конец плавления

Рис. 5. Зависимость m_k от состава для блоков ПБА (1, 2) и ДУ (3) в исходном состоянии (1, 3), закристаллизованных в ходе эксперимента после прогрева при 100° и закалки в жидким азоте (2) (m_k ПУ=93%)

калки в жидким азоте. Как оказалось, в аморфизованных полимерах ПБА-блок быстро кристаллизуется в ходе эксперимента и частично еще ранее — уже в процессе охлаждения после прогрева. О последнем свидетельствует тот факт, что $Q_{\text{кр}} < Q_{\text{пл}}$ (табл. 2). После закалки $Q_{\text{пл}}$ ПБА-блока для ТЭП-1 несколько уменьшается, тогда как для остальных возрастает.

Таблица 2

Значения $Q_{\text{пл}}$ и $Q_{\text{кр}}$ блоков ПБА и ДУ* в исходном состоянии (а) и после прогрева при 100° и закалки в жидким азоте (б)

Образец, №	ПБА						ДУ			
	$Q_{\text{пл}}$			$Q_{\text{кр}}$			$Q_{\text{пл}}, \text{дж/г}$	в расчете на 100%-ное содержа- ние блока		
	дж/г									
	a	b		a	b	b				
1	29,43	25,86		35,33	31,04	9,400	2,229	15,92		
2	22,89	23,29		28,64	29,15	19,27	4,190	26,02		
3	13,82	14,80		18,38	19,68	18,55	10,97	58,04		
4	1,928	10,06		2,810	14,66	14,39	15,54	67,57		
5	0	8,680		0	13,78	8,480	20,15	76,04		

* Для ПБА $Q_{\text{пл}} = 83,70$ (а), $84,61$ дж/г (б); для ПУ $Q_{\text{пл}} = 85,78$ дж/г (а).

При этом относительное изменение $Q_{\text{пл}}$ с уменьшением содержания ПБА-блока возрастает. ПБА-блок в ТЭП с наименьшим его содержанием в исходном состоянии является аморфным, а после прогревания кристаллизуется и имеет значительный тепловой эффект плавления.

Изменение степени закристаллизованности m_k ТЭП, первоначально закристаллизованных и хранившихся длительное время при комнатной температуре, и ТЭП, закристаллизовавшихся в ходе эксперимента (закаленных), представлено на рис. 5. Для ТЭП в исходном состоянии степень закристаллизованности каждого блока возрастает по мере увеличения его содержания. Аморфизация ПБА-блока в ТЭП приводит к тому, что при последующей кристаллизации в ходе эксперимента его m_k увеличивается. Характерно, что для чистого ПБА при этом получены практически одинаковые значения m_k . Очевидно, благодаря некоторому уменьшению межмолекулярного взаимодействия при прогревании создаются более благоприятные условия для кристаллизации ПБА-блока. Важно и то, что в исходных ТЭП кристаллизация ПБА-блока происходила вблизи комнатной температуры, так как ТЭП после прессования постепенно остывали до комнатной температуры. В случае записи дифференциально-энталпийных кривых аморфизованных ТЭП мы имеем дело с более благоприятными условиями кристаллизации ПБА-блока (образец проходит область интенсивного зародышеобразования; начало кристаллизации ПБА при -57°), благодаря чему также может возрастать его степень кристалличности. Дополнительная кристаллизация ДУ-блока в этих условиях не накладывается; начало кристаллизации соответствующего ПУ наблюдается при 30° .

Попытки аморфизации ДУ-блока путем прогрева выше температуры его плавления и быстрой закалки не привели к желаемому результату. Даже при доведении расплава до 280° , в закаленных ТЭП этот блок уже оказывается закристаллизованным. Столь высокая скорость кристаллизации этого (как и ПБА) блока приводит к заключению о том, что доменная структура, являющаяся предпосылкой кристаллизации, сохраняется даже при значительном нагреве. Таким образом, аморфизация не тождественна гомогенизации системы, микрогетерогенность которой при высоких температурах может проявляться в виде своеобразной дисперсной структуры типа жидкость — жидкость.

Институт органической и физической
химии им. А. Е. Арбузова АН СССР
Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
19 VI 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Я. Тейтельбаум, Н. П. Апухтина, Л. А. Черкасова, Т. А. Ягфарова, В. И. Зерминова, Н. А. Палихов, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», 1972.
2. М. Ш. Ягфаров, Докл. АН СССР, 179, 581, 1968.
3. G. W. Miller, J. H. Saunders, J. Appl. Polymer Sci., 13, 1277, 1969.
4. G. W. Miller, J. H. Saunders, J. Polymer Sci., 8, A-1, 1923, 1970.
5. G. W. Miller, J. Appl. Polymer Sci., 15, 39, 1971.
6. М. Ш. Ягфаров, Высокомолек. соед., А11, 1195, 1969.