

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVII

№ 7

1975

УДК 541.64:536.58

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПЕРЕХОДОВ В ПОЛИУРЕТАНОУРЕИЛЕНАХ

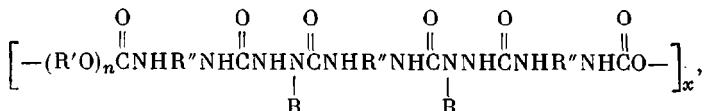
*Ю. Ю. Керча, Ю. С. Липатов, С. С. Крафчик,  
В. А. Виленский, В. В. Шевченко, Г. А. Васильевская*

Методами ДТА, динамической дилатометрии и термомеханики в интервале температур  $-100 - +250^\circ$  исследованы температурные переходы полиуретаноуреиленов (ПУУ) на основе олигоэфирогликолей с  $M=1000$  (олигокситетраметиленгликоля и олигооксипропиленгликоля), 4,4'-дифенилметандиизоцианата и различных 2-N-замещенных бис-семикарбазидов. Установлено, что исследованным ПУУ присущи множественные температурные переходы, обусловленные как проявлением подвижности участков цепи различной жесткости, так и структурными изменениями в ПУУ. Обнаружено, что введение в жесткие блоки ПУУ полярных заместителей наряду с закономерным повышением температуры текучести, связанный с разрушением микрообластей жестких блоков, приводит также к аномальному понижению низкотемпературного стеклования, связанного с проявлением сегментальной подвижности гибких олигоэфирных блоков цепи ПУУ. Показано, что степень обособления жестких блоков, зависящая от их полярности и сказывающаяся на температурных переходах, может быть увеличена путем выбора оптимальных условий термического воздействия на ПУУ.

Значительное внимание в последнее время уделяется исследованию свойств блок-сополиуретанов (сегментированных полиуретанов), что следует объяснить проявлением ими специфических термоэластопластичных свойств. Анализ работ [1—4] свидетельствует о том, что причина проявления блок-сополиуретанами указанных свойств — особенность их химического строения, обуславливающая проявление разными блоками сополиуретана различной гибкости и способности к ассоциации. Последнее, в частности, проявляется в множественности температурных переходов в блок-сополиуретанах, фиксируемых различными методами исследования [1, 5, 6].

В данной работе исследованы температурные переходы (в широком интервале температур) полиуретаноуреиленов (ПУУ) с олигоэфирными блоками, которые, как и полиуретансемикарбазиды [7], можно отнести к блок-сополимерам, обладающим термоэластопластичными свойствами. Цель этих исследований — выявление влияния химического строения жестких блоков на характер структурообразования сегментированных полимеров.

Объектами исследования служили ПУУ, синтезированные на основе олигоокситетраметиленгликоля с  $M=1000$  (ПФ-1000) или олигооксипропиленгликоля с  $M=1000$  (ОПГ-1000), 4,4'-дифенилметандиизоцианата (ДФМДЦ) и 2-N-замещенных бис-семикарбазидов (удлинителей цепи) по методике, описанной в [8]. Строение исследованных ПУУ можно представить следующей общей формулой:



где  $R=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ ;  $R'-(\text{CH}_2)_4$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$ ;  $R''-4,4'\text{-C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$ . Нами исследованы ПУУ следующего строения: ПУУ-1 с  $R=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,

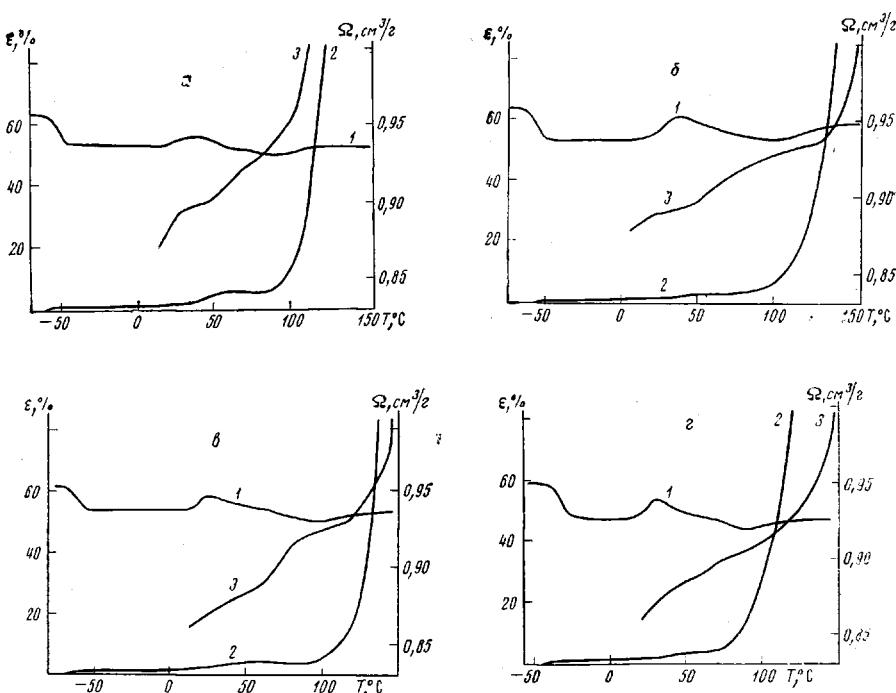


Рис. 1. Термограммы нагревания (1), термомеханические кривые (2) и кривые изменения удельного объема (3) образцов ПУУ-1 (а), ПУУ-2 (б), ПУУ-3 (с) и ПУУ-4 (д)

$R' = (\text{CH}_2)_4$ ; ПУУ-2 с  $R = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $R' = (\text{CH}_2)_4$ ; ПУУ-3 с  $R = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ ,  $R' = (\text{CH}_2)_4$ ; ПУУ-4 с  $R = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $R' = \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$ .

Логарифмическая вязкость исследованных ПУУ в ДМФ при 25° была следующей: ПУУ-1 – 0,54; ПУУ-2 – 0,66; ПУУ-3 – 0,7 и ПУУ-4 – 0,64 дж/г. Исследовали образцы ПУУ, полученные из их растворов в ДМФ, представляющие собой в обычных условиях эластичные пленки, методами ДТА, дилатометрическим (динамическим) и термомеханическим. Методика термографических исследований была аналогична примененной в [9], однако в данном случае термограммы записывали не фотопротографирующим устройством, а с помощью электронного потенциометра КСП-4. Дилатометрические исследования проводили с помощью автоматического дилатометра, описанного в [10]. Термомеханические исследования проводили на термомеханографе, близком по конструкции с описанным в [11], с помощью которого записывали кривые растяжения при постоянной нагрузке (6 кГ/см²).

Как видно из общей формулы, в цепи ПУУ можно выделить два типа блоков: гибкий олигоэфирный и жесткий, образованный диизоцианатными и бис-семикарбазидными звеньями. Причем, если ПУУ-1, ПУУ-2 и ПУУ-3 отличались друг от друга строением удлинителя цепи (т. е. строением жесткого блока), то ПУУ-4 имел такой же жесткий блок, как и ПУУ-2, но отличался от последнего строением гибкого блока. Таким образом, представлялось возможным выяснить влияние на свойства ПУУ строения как жесткого, так и гибкого блоков.

На рис. 1 приведены термограммы, термомеханические кривые и кривые изменения удельного объема исследованных нами ПУУ. В низкотемпературной области на термограммах проявляются четкие перегибы, которые связаны с сегментальной подвижностью олигоэфирных блоков  $T_c'$ . Сопоставление этих температур для ПУУ-2 и ПУУ-4 показывает, что  $T_c'$  для ПУУ с блоками ПФ-1000 имеет более низкое значение, чем для ПУУ с блоками ОПГ. Это коррелирует со значениями  $T_c$  исходных олигоэфирных блоков и, как и в случае полиуретансемикарбазидов [7], свидетельствует о проявлении индивидуальных свойств олигоэфирами в ПУУ, в состав которых они входят.

Из сопоставления термограмм (рис. 1, а–д) видно, что замена в жест-

ком блоке ПУУ неполярного заместителя на полярные, способные к специфическим взаимодействиям, приводит к аномальному понижению  $T_c'$  ПУУ. Такое явление, по-видимому, следует объяснить тем, что увеличение полярности жестких блоков приводит к повышению их способности к ассоциации и микроагрегированию. Это в свою очередь должно приводить к понижению степени диспергирования жестких блоков в объеме гибких блоков, к понижению контакта между ними и, следовательно, к понижению степени влияния со стороны жестких полярных сегментов на олигоэфирные

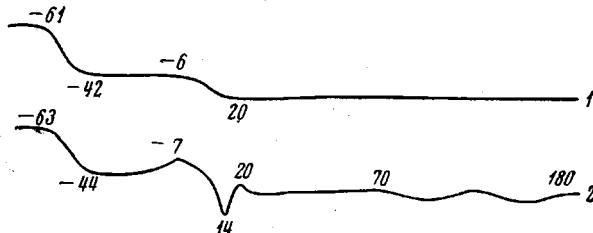


Рис. 2. Термограммы нагревания быстро (1) и медленно охлажденного образцов ПУУ-2 (2)

блоки, что способствует возрастанию подвижности последних и приводит к понижению их  $T_c'$ . Если это так, то упрочнение микрообластей с жесткими блоками, выполняющими роль узлов физической сетки, должно привести к повышению их температуры текучести  $T_t$ , т. е. температуры разрушения микрообластей (доменов) жестких сегментов. Действительно, как видно из термомеханических кривых (рис. 1, а—в),  $T_t$  для ПУУ-2 и ПУУ-3, содержащих полярные заместители в жестком блоке, имеют более высокие значения, чем для ПУУ-1 с неполярным заместителем. Из рис. 1, а—в видно также, что наблюдаемые закономерности термомеханического поведения ПУУ коррелируют и с характером изменения их удельного объема. В области довольно значительного увеличения удлинения происходит и значительное возрастание удельного объема ПУУ. На термограммах в этой температурной области наблюдается размытый минимум, свидетельствующий о проявлении подвижности (расстекловывания) в жестких доменах.

Кроме того, в области 20—50° на всех кривых наблюдаются характерные переходы, что следует связать с микроструктурными изменениями, протекающими в образцах ПУУ в ходе нагревания вследствие гомогенизации сильных физических (водородных) связей [6], включающей процесс перераспределения последних. Это перераспределение включает, с одной стороны, разрыв указанных связей, существующих к этому моменту между гибкими и жесткими блоками, а с другой — локализацию их в микрообластях с жесткими блоками. Следовательно, микроструктура ПУУ сильно зависит от термической предыстории. Как видно из рис. 2, на термограмме нагретого и быстро охлажденного образца ПУУ-2 в отличие от термограммы исходного образца (рис. 1, б) не проявляется экстремум в области 20—50°, однако проявляется перегиб в интервале  $-10 - +20$ , идентичный низкотемпературному перегибу.

Учитывая предположения о существовании переходных областей в полиуретансемикарбазидах, содержащих аналогично с ПУУ олигоэфирные блоки [7], и последние представления о структуре сегментированных полиуретанов [12], можно полагать, что второй перегиб на термограмме быстро охлажденного образца ПУУ-2 обусловлен расстекловыванием жестких блоков, совмещенных с гибкими блоками. В этой связи показателен характер термограммы медленно охлажденного образца ПУУ-2 (рис. 2), свидетельствующий о том, что медленное охлаждение приводит к значительному изменению структуры ПУУ-2. Так, наряду со смещением низкотемпературного перегиба в сторону более низких температур, на термограмме прояв-

ляется также небольшой экзотермический максимум при  $-7^\circ$ , переходящий в четкий эндотермический пик при  $14^\circ$ , за которым следует небольшой перегиб с началом при  $20^\circ$ . Кроме того, на термограмме в интервале температур  $70-180^\circ$  проявляются два размытых последовательных минимума. Учитывая то обстоятельство, что режим низкотемпературного охлаждения (ниже комнатной температуры) для образцов с различной предысторией был одинаков, естественно предположить, что причиной появления на термограмме указанных экстремумов является степень микроагрегирования жестких блоков. Вследствие значительного агрегирования жестких блоков в большей степени проявляется подвижность гибких блоков, а это обуславливает не только понижение их  $T_c$ , но и способность к кристаллизации, о чем свидетельствует наличие экзотермического пика кристаллизации и эндотермического пика плавления в области  $-10-+20^\circ$ . Проведенное нами отнесение указанных экстремумов хорошо согласуется с данными калориметрических исследований олигууретана, содержащего, как и ПУУ-2, блоки ПФ-1000 [13]. Небольшой перегиб при  $20^\circ$  по аналогии с полиуретансемикарбазидами [7] можно отнести к проявлению подвижности в переходных областях, образованных гибкими и жесткими блоками, а минимум выше  $70^\circ$  — в жестких блоках. Однако наличие на термограмме выше  $120^\circ$  добавочного размытого эндотермического минимума свидетельствует о более глубоком структурировании микрообластей с жесткими блоками, включая процесс кристаллизации последних и образование микрокристаллической структуры [6].

Таким образом, из изложенного вытекает, что ПУУ с олигомерными гликоловыми блоками, как и другим сегментированным полимерам (полиуретанам), присущи множественные температурные переходы, обусловленные как структурными изменениями, так и проявлением подвижности участков цепи различной жесткости. Введение в жесткие блоки полярных заместителей наряду с закономерным возрастанием температуры текучести приводит к аномальному понижению низкотемпературного стеклования, связанного с проявлением сегментальной подвижности гибких олигоэфирных блоков. Температурные значения стеклования и текучести ПУУ наряду с введением в них полярных заместителей в жесткие блоки могут быть изменены и путем выбора оптимальных условий термического воздействия на ПУУ.

Обнаруженные закономерности указывают на возможности химической и физической модификаций свойств ПУУ с целью расширения температурного интервала эксплуатации изделий на их основе.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
15 X 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. S. L. Cooper, A. V. Tobolsky, J. Appl. Polymer Sci., 10, 1837, 1966.
2. H. Rinke, Chimia, 22, 164, 1968.
3. R. Bonart, Macromolec. Sci., B2, 115, 1968.
4. R. W. Seymour, J. M. Estes, S. L. Cooper, Polymer Preprints, 2, 11, 1970.
5. G. W. Miller, J. H. Saunders, J. Appl. Polymer Sci., 13, 1277, 1969.
6. R. W. Seymour, S. L. Cooper, J. Polymer Sci., 9, A-2, 689, 1971.
7. Ю. Ю. Керча, Ю. С. Липатов, А. П. Греков, Р. Л. Шаповал, Высокомолек. соед., A14, 1187, 1972.
8. В. В. Шевченко, Г. А. Васильевская, В кн. Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», 1973, стр. 19.
9. Ю. Ю. Керча, Ю. С. Липатов, Н. К. Ивченко, Высокомолек. соед., A9, 798, 1967.
10. В. А. Виленский, А. Е. Файнерман, Ю. Ю. Керча, Автоматический дилатометр для исследования температурных переходов в полимерах, «Наукова думка», 1973.
11. А. В. Сидорович, Е. В. Кувшинский, Заводск. лаб., 26, 400, 1960.
12. C. E. Wilkes, C. S. Jusek, J. Macromolec. Sci., B7, 157, 1973.
13. Ю. С. Липатов, В. П. Привалко, Ю. Ю. Керча, Б. Е. Мюллер, В кн. Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», 1970, стр. 98.