

УДК 541.64:539.3

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО И ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ПОЛИУРЕТАНСЕМИКАРБАЗИДОВ СЕГМЕНТНОГО СТРОЕНИЯ

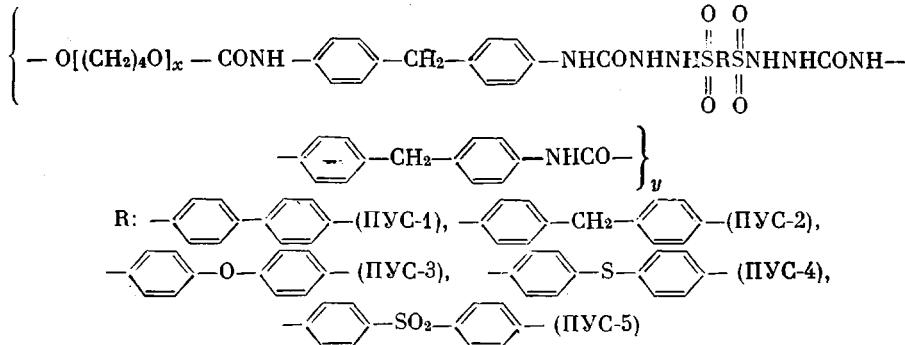
*В. А. Виленский, Ю. Ю. Керча, В. Ф. Шумской,
С. А. Сухорукова, А. П. Греков*

Методами ДТА, динамической дилатометрии, термомеханики и торсионного маятника исследовано термическое и термомеханическое поведение термоэластопластичных полиуретансемикарбазидов (ПУС) сегментного строения. Показано, что сложные структурные изменения, протекающие в ПУС в результате термического воздействия, отражаются как на физико-химических, так и на физико-механических характеристиках полимеров. Одним из способов влияния на эти характеристики может быть даже незначительное изменение строения жесткого блока, которое предопределяет структуру жестких доменов, играющих в ПУС роль узлов физической сетки.

Полимерам сегментного строения (сегментированным полиуретанам) присуща множественность температурных переходов и характерная особенность термомеханического поведения [1–5], что обусловлено микрогетерогенностью их структуры, вызванной процессом микроагрегирования сегментов (блоков) различной природы и жесткости цепи. Степень микроагрегирования (сегрегация) зависит от многих факторов, одним из которых является строение жестких блоков, сегрегация же последних приводит к образованию жестких доменов, которые в свою очередь в сегментированных полимерах выступают в роли узлов физической сетки или активного наполнителя [3].

В настоящей работе исследованы температурная зависимость динамических механических свойств, термическое и термомеханическое поведение, а также определены некоторые стандартные физико-механические параметры ряда полиуретансемикарбазидов на основе олигоэфира (олигоокситетраметиленгликоля с $M=1000$), 4,4'-дифенилметандиизоцианата и удлинителя, отличающихся строением удлиняющего звена в жестком блоке.

Строение повторяющегося звена исследованных полиуретансемикарбазидов (ПУС) можно представить в следующем виде:



Образцы ПУС в виде эластичных пленок, полученных из 20%-ных растворов в ДМФ и последующей сушки сначала в течение 24 час. при 60°, а затем в вакууме при 100° (вблизи T_c жесткого блока) до постоянного веса, исследовали дифференциально-термическим, динамическим дилатометрическим методами [6]; был также применен торсионный маятник для исследования динамических механических характеристик полимерных ма-

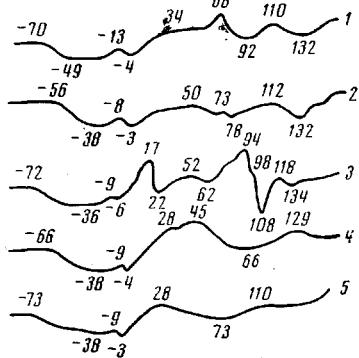


Рис. 1

Рис. 1. Термограммы, полученные при нагревании полиуретансемикарбазидов. Здесь и на рис. 2–4 номера кривых соответствуют номеру ПУС

Рис. 2. Температурная зависимость удельного объема для ПУС

териалов [7]. Так как частоты свободнозатухающих колебаний системы определяются свойствами испытуемого материала [8], измерения для каждой температуры проводили на двух частотах, а затем методом экстраполяции получали результаты для частоты 1 гц.

Цепи исследованных нами ПУС содержат гибкий олигоэфирный блок и жесткий блок, состоящий из звеньев 4,4'-дифенилметандиизоцианата и дигидразида дисульфоновой кислоты. Мы изучали образцы ПУС, имеющие примерно равную степень полимеризации, о чем можно судить по их характеристической вязкости: ПУС-1 – 0,68, ПУС-2 – 0,75, ПУС-3 – 0,72, ПУС-4 – 0,67, ПУС-5 – 0,75 дм³/г (0,5%-ный раствор полимера в ДМФ при 20°). На рис. 1 приведены термограммы нагревания исследованных ПУС, из которых видно, что им присуща множественность температурных переходов. При этом для различных ПУС наблюдаются определенные различия как в характере термограмм, так и в температурном значении характерных отклонений (перегибов) на термограммах. Это в первую очередь относится к положению низкотемпературного перегиба, который обусловлен сегментальной подвижностью олигоэфирного блока (блоков), т. е. их релаксацией при расстекловывании. В соответствии с работой [9], указанное различие можно связать с различной сегрегацией жестких блоков, обусловленной различием в их строении. Последним, по-видимому, объясняется и различие в термическом поведении отдельных ПУС в более высокотемпературной области. Это отражается и на кривых температурной зависимости удельного объема (рис. 2). Характерные особенности термограмм, а также изменения удельного объема ПУС при положительных температурах мы связываем со структурными изменениями в микрообласти, образованных жесткими блоками. В процессе нагревания происходит перестройка физических связей в области жестких блоков, приводящая к изменению (улучшению) порядка в ассоциатах жестких блоков (жестких доменах). Естественно, что степень улучшения во многом зависит от спо-

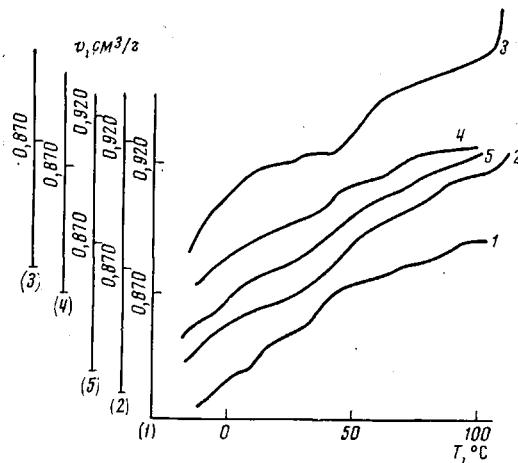


Рис. 2

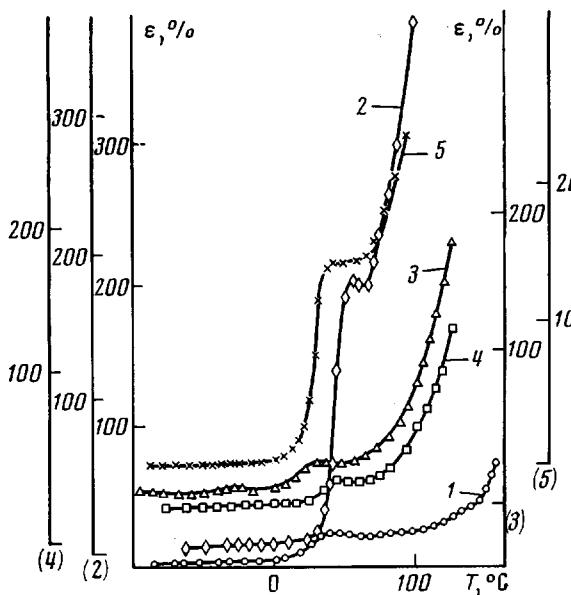


Рис. 3

Рис. 3. Термомеханические кривые ПУС

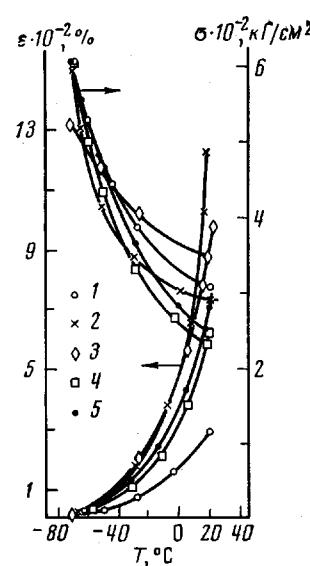


Рис. 4

Рис. 4. Температурная зависимость деформации и напряжения для ПУС

собности жестких блоков к сегрегации. Поскольку природа и молекулярный вес гибких блоков в данном случае одинаковы, степень сегрегации жестких блоков здесь предопределеняется только их химическим строением (при одинаковой термической, механической и т. п. предыстории образцов).

В свою очередь, в соответствии с работой [3] можно полагать, что мерой глубины сегрегации жестких блоков может служить температура текучести, поскольку в сегментированных полимерах она наступает при разрушении жестких доменов, а прочность последних зависит от глубины сегрегации жестких блоков. О температурах текучести исследованных ПУС можно судить по характеру термомеханических кривых. Как видно из рис. 3, термомеханические кривые свидетельствуют как о различном характере деформации, так и о различии в температурах начала текучести ПУС. Наиболее высокой температурой текучести отличается ПУС-1, у которого удлинителем служит дигидразид 4,4'-дифенилдисульфокислоты, а наименее низкой — ПУС-2 и ПУС-5, удлинителями которых являются дигидразид 4,4'-дифенилметандисульфокислоты и дигидразид 4,4'-дифенилсульфондисульфокислоты. Температура текучести ПУС-3 и ПУС-4 занимает промежуточное значение. Следует отметить, что ПУС-2 и ПУС-5 проявляют повышенную деформируемость при комнатной температуре в отличие от других ПУС и в особенности в сравнении с ПУС-1, что подтверждает рис. 4, из которого следует, что ПУС-2 обладает наибольшим разрывным удлинением, а ПУС-2 — наименьшим. Все сказанное свидетельствует о том, что переход от ПУС-1 к остальным полиуретансемикарбазидам, в которых удлинитель содержит фенильные группы, разделенные атомом углерода (ПУС-2) или кислорода (ПУС-3) и т. д., сопровождается изменениями структуры жестких доменов. Степень структурных изменений, мерой которых должна быть глубина сегрегации жестких блоков, по-видимому, предопределеняется вкладом «разделяющих гетероатомов» в кинетическую гибкость жесткого блока.

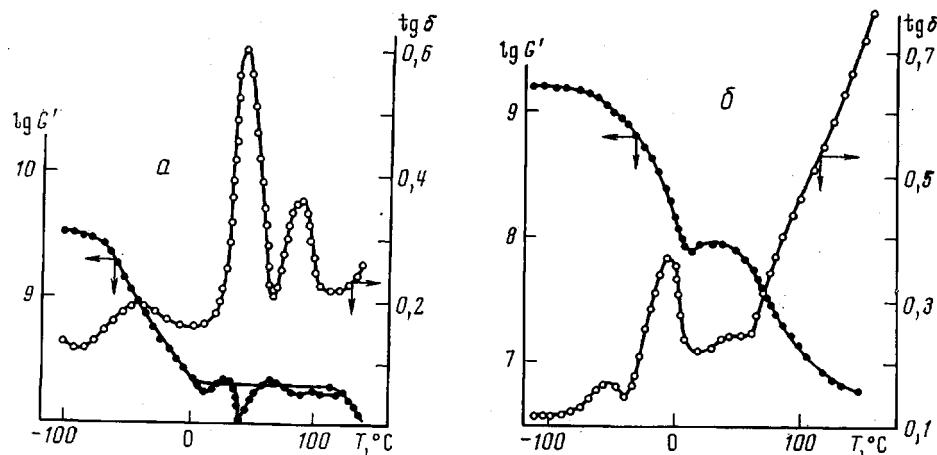


Рис. 5

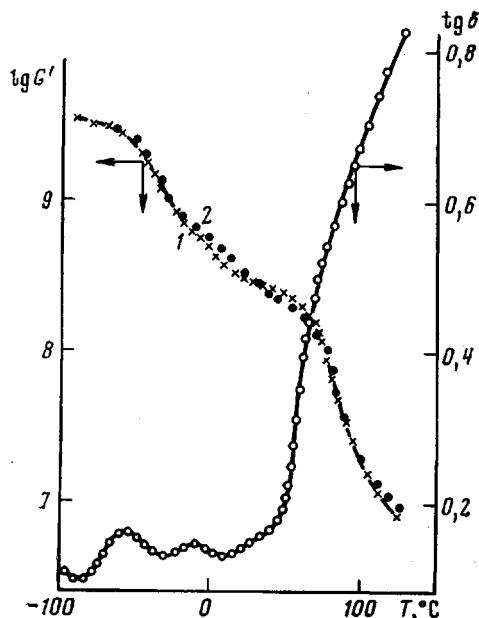


Рис. 5. Температурная зависимость модуля сдвига (G' , дин/ см^2) и тангенса механических потерь для ПУС-1 (а) и ПУС-5 (б)

Рис. 6. Температурная зависимость модуля сдвига (G' , дин/ см^2) и тангенса механических потерь ПУС-2: 1 — исходный образец, 2 — образец после отжига при 180° в течение 1 часа

Рис. 6

Приведенные результаты дают основание предположить, что наименее обособленные домены возникают в ПУС-2. Этот полимер среди рассмотренных полиуретансемикарбазидов имеет, с одной стороны, наиболее высокую температуру стеклования, а с другой,— самую низкую температуру текучести, что свидетельствует о максимальном взаимном влиянии (совмещении) блоков различной жесткости. Все другие ПУС в данном ряду имеют более низкую T_c гибких блоков, что доказывает меньшее совмещение их с жесткими блоками и, следовательно, различную степень обособления жестких блоков. Эти две причины однозначно ответственны за изменения в температурах текучести. Существенным является также и тот факт, что на термомеханических кривых ПУС прослеживается несколько площадок, перегибов, свидетельствующих о специфическом структурообразовании в этих полимерах под влиянием температуры и механической нагрузки. В связи с этим представляло интерес сопоставить характер при-

веденных выше термограмм, дилатометрических и термомеханических кривых для ПУС с данными по температурной зависимости модуля упругости и тангенса механических потерь полученных ранее [10] и в данной работе.

На рис. 5 и 6 приведены температурные зависимости логарифма действительной части модуля сдвига $\lg G'$ и тангенса механических потерь $\operatorname{tg} \delta$ для ПУС-1, -2 и -5. Как видно из приведенных экспериментальных данных, все полиуретансемикарбазиды ниже T_c гибкого блока характеризуются довольно высоким значением модуля сдвига, значение которого понижается в промежуточной области при переходе от стеклообразного к высокоэластическому состоянию олигоэфирного блока. Начало T_c на кривой динамических характеристик ПУС хорошо согласуется с низкотемпературными перегибами на термограммах полиуретансемикарбазидов. Выше 0° для рассмотренных ПУС наблюдается замедление падения модуля, связанное с переходом сополимера в высокоэластическое состояние, и именно в этой области проявляются характерные различия в поведении ПУС, обусловленные различием в строении жесткого блока. Так, для ПУС-1 (рис. 5, а) в области высокоэластичности наблюдается ряд дисперсий (штриховая линия). В этой же области наблюдаются и сильные потери на кривой $\operatorname{tg} \delta$. При температурах $\geq 100^\circ$ потери резко растут, а модуль соответственно уменьшается, чему на термомеханической кривой ПУС-1 отвечает высокая деформируемость образца (рис. 3). Можно предположить, что такое аномальное поведение динамических характеристик ПУС в области высокоэластичности связано со структурными изменениями, вызванными перестройкой связей в жестких блоках. Сравнение в поведении ПУС-1, -2 и -5 в высокоэластическом состоянии указывает на определенные различия структурных изменений при нагревании. Так, если для ПУС-5 $> 0^\circ$ в начале плато высокоэластичности модуль несколько возрастает и затем понижается при переходе к вязкотекучему состоянию, то для ПУС-2 плато высокоэластичности выражено слабо, и переход к вязкотекучему состоянию происходит достаточно плавно (ср. рис. 6 и 5, б). В рассматриваемой области температур наблюдаются существенные различия в механических характеристиках и для других полиуретансемикарбазидов (ПУС-3 и -4 из работы [10]).

Изложенные результаты позволяют заключить, что различия в строении удлиняющего звена жесткого блока приводят к изменению в характере структурообразования в системе, что отражается на ее прочности в целом. Отсюда и различия в температурах второго резкого понижения модуля сдвига исследованных ПУС, являющихся следствием разрушения микрообластей жестких блоков (жестких доменов). Важным является также и то, что увеличение степени сегрегации жестких блоков исследованных ПУС приводит не только к повышению температуры текучести и изменению стандартных физико-механических характеристик, но и понижению температуры стеклования гибких блоков в ПУС. Это находится в хорошем согласии с результатами, полученными при исследовании полиуретанмочевин сегментного строения [9]. Уместно отметить, что прогревание рассматриваемых образцов ПУС до более высоких температур ($150-180^\circ$) не приводит к заметному изменению динамических механических характеристик (рис. 5, б). При этом в отличие от рассмотренных ранее полиуретанмочевин [11] наблюдается только некоторая тенденция в смещении температурных областей переходов, которая, однако, лежит в пределах ошибки эксперимента.

Таким образом, приведенные результаты исследования сегментированных полиуретансемикарбазидов свидетельствуют о сложных структурных изменениях, протекающих в них под воздействием температуры, что отражается как на физико-химических, так и на физико-механических свойствах ПУС. При этом даже незначительное изменение в строении жесткого блока может оказать существенное воздействие как на низко-

температурные, так и на высокотемпературные характеристики полиуретансемикарбазидов, что обусловлено различием в степени сегрегации жестких блоков.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
25 VIII 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Müller, S. Sanders, J. Polymer Sci., 8, A-1, 1923, 1970.
 2. G. Sung, N. Schneider, R. Motton, Polymer Preprints, 15, 620, 1974.
 3. R. Bonart, L. Morbitzer, H. Rinke, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 240, 807, 1970.
 4. D. Huh, S. Cooper, Polymer, 11, 369, 1971.
 5. Ю. С. Липатов, Л. А. Косенко, Ю. Ю. Керча, Н. А. Липатников, Высокомолек. соед., A15, 1057, 1973.
 6. В. А. Виленский, Ю. Ю. Керча, В кн. Новые методы исследования полимеров, «Наукова думка», 1975, стр. 93.
 7. В. Ф. Шумский, там же, стр. 129.
 8. Ю. Г. Яновский, Е. А. Дзюра, Заводск. лаб., 35, 107, 1969.
 9. Ю. Ю. Керча, Ю. С. Липатов, С. С. Крафчик, В. А. Виленский, В. В. Шевченко, Докл. АН УССР, 1974, серия Б, № 8, 714.
 10. В. Ф. Шумский, Ю. Ю. Керча, Г. В. Огрошко, В кн. Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», 1975, стр. 51.
 11. Ю. Ю. Керча, Ю. С. Липатов, С. С. Крафчик, В. А. Виленский, В. В. Шевченко, Г. А. Васильевская, Высокомолек. соед., A17, 1596, 1975.
-