

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 2

1978

УДК 541.64:539.2

О ХАРАКТЕРЕ И МЕХАНИЗМАХ ВЛИЯНИЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПРЕДЫСТОРИИ НА СТРУКТУРУ И МОЛЕКУЛЯРНУЮ ПОДВИЖНОСТЬ КРИСТАЛЛИЗУЩЕГОСЯ ПОЛИУРЕТАНА

Зеленев Ю. В., Летуновский М. П., Козлова Т. В.,
Жарков В. В.

Различными физическими методами проведены исследования структуры и молекулярной подвижности кристаллизующегося полиуретана на основе дифенилметандиизоцианата и 1,4-бутандиола в зависимости от термической предыстории. Обнаружены и идентифицированы различные процессы молекулярного движения, обусловленные проявлением локальной и сегментальной форм движения макромолекул полиуретана, а также молекулярной подвижности в пределах кристаллических областей. Установлено, что последняя включает ряд процессов молекулярного движения, обусловленных плавлением исходного набора кристаллитов, возникших в результате предшествовавшей термической обработки и последующей реорганизацией кристаллитов в процессе нагревания образца. Указанные процессы молекулярного движения оказывают существенное влияние на механическое поведение полиуретана при температурах выше области стеклования. Показано, что система водородных связей исследуемого кристаллизующегося полиуретана находится в непосредственной связи с характером его структуры и претерпевает значительные изменения одновременно с реорганизацией последней в процессах отжига и нагрева.

Установление целого ряда закономерностей взаимосвязи между структурой и свойствами уретановых блок-сополимеров в значительной степени затруднено отсутствием подробных сведений о поведении гомополиуретанов — аналогов жестких блоков соответствующих сополимеров. С этой точки зрения представляется важным детальное изучение структуры и молекулярной подвижности упомянутых полиуретанов (ПУ), направленное на выяснение дискуссионных вопросов о механизмах процессов молекулярного движения, приводящих к нарушению стабильности микроассоциатов жестких блоков, а также степени участия водородных связей в формировании свойств уретановых блок-сополимеров. В работах [1, 2] изложены результаты подобных исследований аморфного полиуретана на основе 2,4-толуилдиизоцианата и диэтиленгликоля.

В настоящей работе представлены результаты экспериментального исследования основных закономерностей проявления процессов молекулярного движения в кристаллизующемся ПУ на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата (4,4'-ДФМДИ) и 1,4-бутандиола (1,4-БД), являющимся аналогом жестких блоков широко распространенных уретановых блок-сополимеров.

Синтез ПУ осуществляли посредством взаимодействия 4,4'-ДФМДИ и 1,4-БД в растворе в N,N-диметилформамиде (ДМФ) при соотношении NCO : OH = 1 и обычно применяемых условиях [3]. Исходные вещества и растворитель подвергали тщательной очистке от примесей и влаги. Полученный ПУ хорошо растворялся в ДМФ и имел характеристическую вязкость в ДМФ 1,1 дл/г. Образцы отливали из 2–5%-ных

растворов полимера в ДМФ в виде пленок толщиной 5–10 мкм для исследования методом ИК-спектроскопии и 0,1–0,3 мм для исследования остаточными методами. Для наиболее полного удаления остаточного растворителя и влаги пленки ПУ подвергали вакуумной сушке при 100°. Контроль степени чистоты полимера осуществляли посредством методов ИК-спектроскопии и периодического взвешивания образцов. С целью облегчения интерпретации поведения исследуемого кристаллизующегося ПУ было проведено изучение зависимости его свойств от термической предыстории (изотермического отжига при различных температурах) с одновременным использованием методов, чувствительных к структурным превращениям в пределах кристаллической части полимера. Кривые ДТА записывали на стандартном дериватографе при скорости нагрева 1 град/мин. Съемку дифрактограмм ПУ проводили на рентгеновском дифрактометре УРС-50ИМ со стинцилляционной регистрацией и записью на автоматический потенциометр при условиях: излучение CuK α с фильтрацией Ni-фильтром, напряжение на аноде трубы 32 кВ, ток 10 мА, скорость сканирования 1 град/мин. Остальные методы исследования, приборы и техника эксперимента аналогичны используемым в работе [2].

Сопоставление результатов, полученных различными методами, позволило обнаружить γ_2 - γ_1 - β_2 - β_1^a - α_1^a - α_2^a - α_1^k - α_2^k - α_3^k - α_4^k -процессы, проявляющиеся на температурных зависимостях комплексного модуля упругости E' , тангенса угла механических потерь $\tan \delta$, ширины линии ЯМР δH , деформации ϵ , кривых ДТА и связанные с реализацией молекулярной подвижности цепей исследуемого ПУ в пределах аморфных и кристаллических областей (рис. 1 и 2, таблица).

Характеристика процессов молекулярного движения в исследуемом полиуретане по данным различных методов

Условия изотермического отжига	Метод исследования	Температура проявления (T , °C) процессов молекулярного движения									
		T_{γ_2}	T_{γ_1}	T_{β_2}	$T_{\beta_1^a}$	$T_{\alpha_1^a}$	$T_{\alpha_2^a}$	$T_{\alpha_1^k}$	$T_{\alpha_2^k}$	$T_{\alpha_3^k}$	$T_{\alpha_4^k}$
145°, 2 часа	Термомеханический	—	—	—	—	—	105	—	—	—	205
	Динамический механический ЯМР	-112 -102	-85 -58	-35 -12	33 39	79 85	118 110– 130	148	163	187	—
	ДТА	—	—	—	—	—	107	155	—	183	201
	Динамический механический ДТА	—	—	—	40	88	143 123	163 170	175	192 188	201
170°, 2 часа	Динамический механический	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	ДТА	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Первые три из них (γ_2 - γ_1 - и β_2 -процессы) отвечают закономерностям, характерным для локальных форм молекулярного движения в полимерах. Обуславливающие их механизмы аналогичны таковым для γ_2 - γ_1 - и β_2 -процессов в аморфном ПУ на основе 2,4-толуилендиизоцианата [2, 4].

Полученные данные свидетельствуют о том, что α_1^a - и α_2^a -процессы сопровождаются заметным понижением величин E' , δH и резким ростом интенсивности узкой компоненты линии ЯМР исследуемого ПУ. Повышение температуры отжига приводит к значительному понижению интенсивности максимумов $\tan \delta$, соответствующих этим процессам. Перечисленные факты дают достаточно оснований заключить, что эти процессы обусловлены развитием сегментальной подвижности в пределах аморфных областей ПУ. Как и в случае аморфного ПУ на основе 2,4-толуилендиизоцианата [2], некоторых полiamидов [5] и других полимеров [6] наличие двух (α_1^a - и α_2^a -) процессов в области стеклования исследуемого кристаллизующегося полиуретана свидетельствует о структурной неоднородности его

аморфных областей. Однако плотноупакованные аморфные области в кристаллизующемся ПУ развиты гораздо лучше по сравнению с его аморфным аналогом [2], о чем свидетельствует большая интенсивность максимума механических потерь, соответствующего α_2^a -процессу.

Молекулярный механизм β_1^a -процесса, очевидно, аналогичен таковому для β_1 -процесса в ПУ на основе 2,4-толуилендиизоцианата и диэтиленгликоля [2].

Значительная величина модуля упругости E' , а также наличие широкой компоненты линии ЯМР в области температур $T < T_{\alpha^a}$, без сомнения, связаны с присутствием в исследуемом ПУ кристаллических областей, молекулярное движение в пределах которых более ограничено по сравнению с аморфной частью полимера и реализуется в виде α_1^a -, α_2^a -, α_3^a - и α_4^a -процессов (рис. 1 и 2, таблица). Из них α_1^a -, α_2^a - и α_3^a -процессы наблюдаются в виде максимумов на кривых температурных зависимостей $\operatorname{tg} \delta$; α_1^a -процесс сопровождается незначительным понижением, α_2^a -процесс — ростом и α_3^a -процесс — резким падением величины модуля упругости E' (рис. 1, кривая 1). На кривых ДТА проявляются в виде эндотермических минимумов α_1^a -, α_3^a - и α_4^a -процессы (рис. 2). Влияние этих же процессов на термомеханическое поведение ПУ сводится к постепенному увеличению деформации в интервале температур $T > T_{\alpha^a}$, переходящему в резкое возрастание деформации в области α_4^a -процесса (рис. 1, кривая 6).

Существование нескольких переходов, связанных с проявлением молекулярной подвижности в пределах кристаллических областей, не является индивидуальной особенностью исследуемого ПУ. Они обнаружены (в основном методами калориметрии) в виде двух или трех эндотерм на кривых плавления во многих других полимерах: полиэтилене [7], полиэтилентерефталате [8] и других [9–18], в том числе линейном ПУ на основе 1,6-гексаметилендиизоцианата и диэтиленгликоля [12] и уретановых блок-сополимерах [17, 18]. Распространенные в настоящее время точки зрения на природу этих явлений противоречивы и в основном сводятся к предположениям о: 1) существовании в полимере нескольких полиморфных модификаций, имеющих различные точки плавления [14], 2) наличии в исходном образце полимера нескольких дискретных распределений кристаллитов по размерам и степени совершенства [15–18] и 3) протекании при нагревании полимера ряда процессов, приводящих к реорганизации его структуры и появлению кристаллитов, отсутствовавших в исходном образце [7–13]. Сопоставление результатов работ [7–13] показывает, что последнее наиболее хорошо экспериментально обосновано и отражает общие закономерности поведения переохлажденных полимеров, имеющих неравновесные кристаллиты, способные к реорганизации*. В соответствии с этим можно высказать следующие предположения о механизмах обнаруженных процессов молекулярного движения.

Очевидно, что более низкотемпературный α_1^a -процесс, температура проявления которого в сильной степени зависит от температуры изотермического отжига ($T_{\text{отж}}$) и расположена обычно непосредственно вблизи последней (рис. 1 и 2, таблица), представляет собой плавление исходного набора кристаллитов, возникших в процессе отжига образца. Последующее поведение полимера отражает особенности реорганизации его кристаллической структуры в процессе нагревания. Высокая скорость кристаллизации сильно переохлажденного полимера приводит к быстрой рекристаллизации возникшего в результате α_1^a -процесса расплава, что сопровождается некоторым ростом модуля упругости (рис. 1, кривая 1) и соответствует α_2^a -процессу. Аналогичный процесс в других полимерах ранее никем не был обнаружен, однако можно предположить, что он должен носить общий характер и проявляться при благоприятных условиях

* Сказанное не означает, что два других предположения абсолютно неверны. Так, существование в некоторых полимерах полиморфных модификаций и связанных с ними переходов хорошо известно [14, 19].

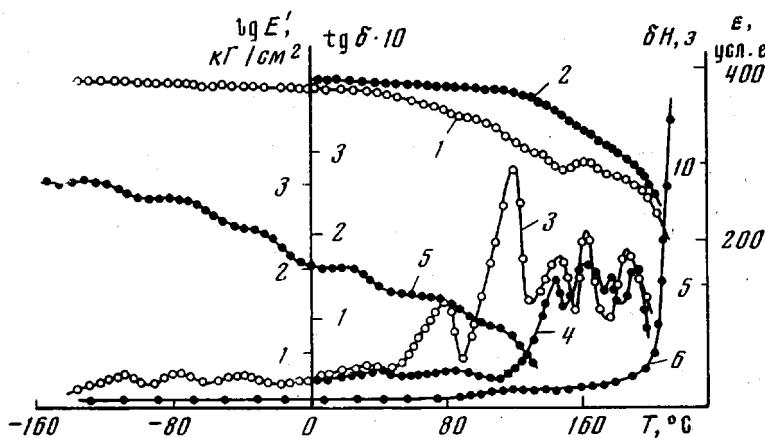


Рис. 1. Температурные зависимости $\lg E'$ (1, 2), $\tg \delta \cdot 10$ (3, 4), ΔH (5) и ε (6) полиуретана на основе 4,4'-ДФМДИ и 1,4-БД. Температура изотермического отжига: 1, 3, 5, 6 — 145; 2, 4 — 170°

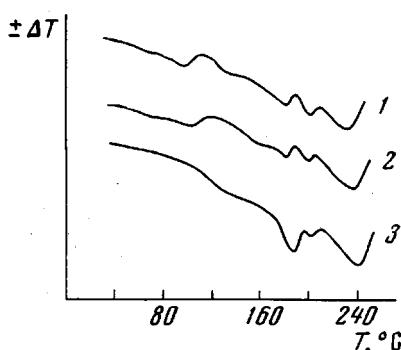


Рис. 2. Кривые ДТА полиуретана. Температура изотермического отжига: 1 — 100, 2 — 145, 3 — 170°

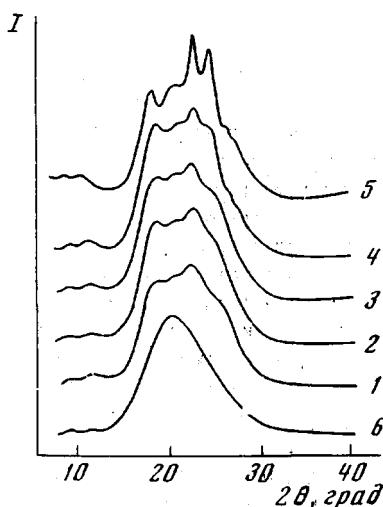


Рис. 3. Дифрактограммы полиуретана на основе 4,4'-ДФМДИ и 1,4-БД

Температура изотермического отжига: 1 — 100, 2 — 145, 3 — 170, 4 — 180, 5 — 195°. Кривая 6, соответствует аморфному полиуретану, полученному высаждением его из раствора в ДМФ в воду

во всех переохлажденных полимерах, обнаруживающих три эндотермы на кривых плавления. Повышение температуры в интервале $T_{\alpha_k} < T < T_{\alpha_k^*}$ сопровождается дальнейшей реорганизацией структуры полимера. Согласно данным широкогоугловой рентгенографии (рис. 3), последняя не приводит к существенным изменениям вида дифрактограмм и, следовательно, характера взаимного расположения элементов структуры кристаллитов. В соответствии с данными работ [8, 10, 13], можно предположить, что реорганизация кристаллитов в этой температурной области заключается главным образом в увеличении размеров уже существующих кристаллитов без существенных изменений их внутренней структуры. Скорость этого процесса, согласно работе [10], весьма высока. При некоторой температуре стабильность этих «выросших» кристаллитов нарушается и они пла-

вятся *. Температура проявления соответствующего α_3^K -процесса, сопровождающегося резким падением модуля упругости полимера (рис. 1), в значительно меньшей степени зависит от термической предыстории образца, несколько увеличиваясь при повышении $T_{отж}$ (таблица). В некоторой температурной области $T > T_{\alpha,к}$ исследуемый полимер все еще находится в переохлажденном состоянии и характеризуется заметной скоростью кристаллизации, следствием чего является рекристаллизация возникшего расплава. На кривых ДТА последняя проявляется в виде слабо заметной экзотермы при температурах несколько выше $T_{\alpha,к}$ (рис. 2). Важно отметить, что результатом рекристаллизации в данном случае не является формирование качественно новой кристаллической структуры, а лишь количественное изменение степени совершенства внутренней структуры кристаллитов, ее повышение по сравнению с таковой в области $T < T_{\alpha,к}$. Последнее становится возможным вследствие гораздо более высокой подвижности макромолекул и пониженной скорости кристаллизации в этом интервале температур и подтверждается данными рентгенографии, свидетельствующими о резком увеличении интенсивности кристаллических рефлексов при $T > 180^\circ$ (рис. 3). Положение этих рефлексов совпадает с данными работы [20], где установлена неизменность кристаллической модификации ПУ на основе 4,4'-ДФМДИ и 1,4-БД в области температур 110–200°. Изучение поведения полимера при деформации растяжения позволило авторам работы [20] заключить, что эта модификация включает кристаллиты с макромолекулами в вытянутой конформации. Возникшие за время нагревания образца в области $T_{\alpha,к} < T < T_{\alpha,к}$ более совершенные кристаллиты плавятся при $T_{\alpha,к}$, значение которой не зависит от температуры термообработки (рис. 2, таблица) и, согласно работам [10, 13], определяется только скоростью нагревания. Очевидно, что верхним пределом $T_{\alpha,к}$ должна быть равновесная температура плавления полимера.

Сказанное позволяет заключить, что процессы молекулярного движения, связанные с плавлением исходного набора кристаллитов и последующей их реорганизацией в процессе нагревания исследуемого переохлажденного ПУ, в значительной степени определяют его механическое поведение при температурах выше области стеклования (рис. 1). Это следует учитывать при интерпретации результатов экспериментального исследования молекулярной подвижности в других кристаллизующихся полимерах. Так, ряд процессов молекулярного движения, обнаруженных авторами работ [6, 21] в политетрафторэтилене, поливинилфториде и других полимерах, могут быть, очевидно, отнесены к рассмотренным выше механизмам.

Полученные результаты дают также возможность более последовательно подойти к объяснению множественных эндотерм на кривых плавления уретановых блок-сополимеров, обнаруженных впервые авторами работ [17, 18]. Характер изменения этих эндотерм в зависимости от температуры отжига подобен описанному выше для ПУ на основе 4,4'-ДФМДИ и 1,4-БД. Это позволяет сделать вывод, что молекулярная природа соответствующих процессов в ПУ и уретановых блок-сополимерах аналогична, и для объяснения ее нет необходимости использовать предположения о существовании в уретановых блок-сополимерах нескольких отличающихся по термической устойчивости типов водородных связей [17], а также дискретного распределения кристаллитов жестких блоков по степени их совершенства [18].

Вопрос о влиянии водородных связей на особенности проявления молекулярной подвижности в полиуретанах, явившийся предметом целого ряда исследований [17, 18, 22–25], до сих пор остается в значительной степени дискуссионным. В связи с этим представляло интерес изучение

* Связь между температурой плавления кристаллитов и их размерами хорошо известна [19].

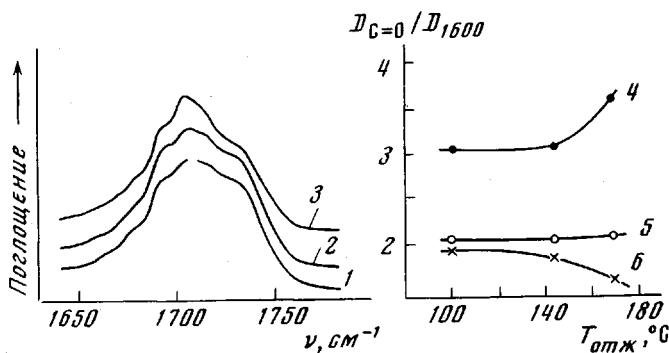


Рис. 4. Влияние термической предыстории на форму (1–3) и относительную интенсивность (4–6) полос ИК-поглощения в области валентных колебаний групп C=O полиуретана

Температура изотермического отжига: 1 — 100, 2 — 145; 3 — 170°. Спектры записаны при 20°

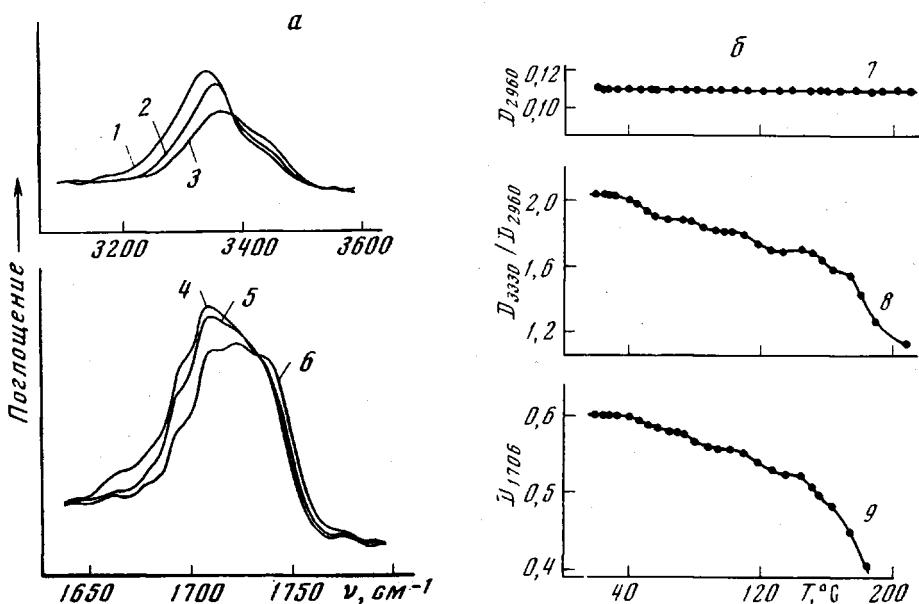


Рис. 5. Температурные зависимости: а — формы полос ИК-поглощения в области валентных колебаний групп C=O (1–3) и NH (4–6); б — D_{2960} (7), D_{3330}/D_{2960} (8) и D_{1706} (9)

характера участия водородных связей в рассмотренных выше процессах молекулярного движения и реорганизации кристаллической структуры исследуемого ПУ. С этой точки зрения весьма полезен анализ положения и интенсивности полос ИК-спектров в области валентных колебаний групп NH и C=O в зависимости от термической предыстории образца и температуры.

Для ИК-спектров исследуемого ПУ в области валентных колебаний карбонильных групп, как и для ПУ на основе 2,4-толуилендиизоаната [2], характерно наличие ряда перекрывающихся полос: 1730, 1714, 1706, 1694 cm^{-1} (рис. 4, кривые 1–3), наиболее хорошо разрешающихся при повышенных температурах (рис. 5, кривые 1–3).

Повышение температуры изотермического отжига приводит к заметному перераспределению интенсивности указанных полос (рис. 4); количественные изменения интенсивности характеризуют кривые 4–6. По-

следние представляют собой зависимости от температуры изотермического отжига оптических плотностей соответствующих полос в области поглощения карбонильных групп, отнесенные к D полосы 1600 см^{-1} арильного радикала дизоцианата. Из приведенных данных видно, что при повышении $T_{\text{отж}}$ интенсивность полос 1694 и 1706 см^{-1} возрастает (последней весьма существенно), а полосы 1730 см^{-1} — уменьшается. Заключения об интенсивности полосы 1714 см^{-1} сделать затруднительно вследствие сильного наложения полос. Отмеченные факты свидетельствуют о том, что система водородных связей исследуемого ПУ в процессе отжига и сопутствующего ему совершенствования структуры полимера претерпевает значительные изменения. Последние направлены в сторону упорядочения системы водородных связей и включают понижение концентрации свободных групп NH и $\text{C}=\text{O}$ и перераспределение по размерам ассоциатов с водородными связями.

Основные закономерности по влиянию температуры на форму и положение полос ИК-поглощения в области валентных колебаний групп CH_2 , NH и $\text{C}=\text{O}$ исследуемого ПУ качественно аналогичны описанным ранее для аморфного ПУ на основе 2,4-толуилендиизоцианата [2] (рис. 5, кривые 1–6). Однако в отличие от последнего на кривых температурных зависимостей оптической плотности полос, отвечающих валентным колебаниям соединенных водородными связями групп NH и $\text{C}=\text{O}$, наблюдается значительно большее число аномалий (рис. 5, кривые 7–9). Температурное положение их совпадает с обнаруженными другими методами $\beta_1^{\text{a}}, \alpha_1^{\text{a}}, \alpha_2^{\text{a}}, \alpha_1^{\text{k}}$ -процессами. Резкое понижение отношения D_{3330}/D_{2960} и величины D_{1706} в области 170 – 200° соответствует, очевидно, налагающимся α_3^{k} и α_4^{k} -процессам.

Полученные экспериментальные данные находятся в противоречии с выводами авторов работ [18, 25] о нечувствительности температурных зависимостей концентрации водородных связей в полиуретанах к характеру организации структуры с водородными связями. Анализ их позволяет заключить, что система водородных связей находится в непосредственной связи с характером организации структуры исследуемого кристаллизующегося ПУ и претерпевает значительные изменения одновременно с реорганизацией последней в процессах отжига и нагревания образца ПУ.

Московский текстильный институт
Тамбовский институт
химического машиностроения

Поступила в редакцию
27 IV 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. М. П. Летуновский, О. Н. Саракуз, Ю. В. Зеленев, Высокомолек. соед., *B18*, 269, 1976.
2. Ю. В. Зеленев, М. П. Летуновский, О. Н. Саракуз, Высокомолек. соед., *A19*, 1289, 1977.
3. У. Серенсон, Т. Кемпбел, Препартивные методы химии полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963.
4. T. Kajiyama, W. J. Mac Knight, *Macromolecules*, *2*, 254, 1969.
5. K. Hoashi, R. D. Andrews, *J. Polymer Sci.*, *C 38*, 387, 1972.
6. И. И. Перепечко, Акустические методы исследования полимеров, «Химия», 1973.
7. H. E. Bair, R. Salovey, T. W. Huseby, *Polymer*, *8*, 9, 1967.
8. R. C. Roberts, *Polymer*, *10*, 117, 1969; *J. Polymer Sci.*, *B8*, 381, 1970.
9. И. В. Сочава, Г. И. Церетели, О. И. Смирнова, *Физика твердого тела*, *14*, 553, 1972.
10. И. В. Сочава, *Физика твердого тела*, *15*, 1559, 1973.
11. H. Kim, L. Mandelkern, *J. Polymer Sci.*, *10*, A-2, 1125, 1972.
12. Z. Pelzbauer, R. S. Manley, *J. Polymer Sci.*, *8*, A-2, 849, 1970.
13. P. J. Lemstra, T. Kooistra, G. Challa, *J. Polymer Sci.*, *10*, A-2, 823, 1972.
14. E. G. Lovering, D. C. Woden, *J. Polymer Sci.*, *7*, A-2, 1839, 1969.
15. J. P. Bell, J. H. Dumbleton, *J. Polymer Sci.*, *7*, A-2, 1033, 1969.
16. A. P. Gray, K. Casey, *J. Polymer Sci.*, *B2*, 381, 1964.
17. R. W. Seymour, S. L. Cooper, *J. Polymer Sci.*, *B9*, 689, 1971.
18. R. W. Seymour, S. L. Cooper, *Macromolecules*, *6*, 48, 1973.
19. Л. Манделькерн, Кристаллизация полимеров, «Химия», 1966.

20. Y. Kato, Y. Nakamura, S. Yamashiro, Y. Fujiwara, Y. Takeda, Preprints of Scientific Papers International Symposium on Macromolecular Chemistry, Tokyo – Kyoto, VII-71, 1966.
21. И. И. Перепечко, О. В. Старцев, П. Д. Голубь, Высокомолек. соед., A17, 1014, 1975.
22. D. S. Trifan, J. F. Terenzi, J. Polymer Sci., 28, 443, 1953.
23. Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, Л. М. Сергеева, Структура и свойства полиуретанов, «Наукова думка», 1970.
24. W. J. Mac Knight, M. Yang, J. Polymer Sci., C 42, 817, 1973.
25. S. L. Cooper, R. W. Seymour, In Block and Graft Copolymers, ed. by J. J. Burke, V. Weiss, Syracuse University Press, 1973, p. 205.

**ON THE CHARACTER AND MECHANISMS OF THE INFLUENCE
OF THERMAL PREHISTORY ON THE STRUCTURE AND MOLECULAR
MOBILITY OF CRYSTALLIZING POLYURETHANE**

Zelenev Yu. V., Letunovskii M. P., Kozlova T. V., Zharkov V. V.

Summary

The structure and molecular mobility of crystallizing polyurethane on the basis of 4,4'-diphenylmethane diisocyanate and 1,4-butanediol have been studied by different physical methods. The mechanisms of the molecular motion processes have been determined. The hydrogen bonds system has been found to be associated with the type of the organization of polyurethane structure and its change during annealing and heating of polyurethane sample.
