

УДК 541.64:536.7:539.3

ТЕРМОЭЛАСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

Годовский Ю. К., Бессонова Н. П., Миронова Н. Н.

Методом сканирующей калориметрии проведен анализ совместности компонентов при различных температурных и механических воздействиях в полиуретанах на основе дифенилметандиизоцианата, гибкие блоки которых различаются полярностью и способностью к кристаллизации. Определены деформационные зависимости изменений внутренней энергии и соотношения энергетических и энтропийных изменений. Показано, что основной причиной понижения доли энергетических изменений является структурирование жестких блоков в результате перестройки сетки водородных связей при деформации.

Полиуретановые эластомеры (ПУЭ), как и бутадиен-стирольные термоэластопласти [1], являются микрогетерогенными системами. Свойства таких систем аналогичны свойствам сшитых усиленных каучуков [2]. Однако сильное межмолекулярное взаимодействие, обусловленное высокой полярностью блоков (вплоть до образования сетки водородных связей) и их способностью к кристаллизации [3], накладывает свои особенности на поведение ПУЭ при температурно-механических воздействиях.

В настоящее время четкие представления о вкладе различных типов межмолекулярного взаимодействия в формирование структуры и свойств ПУЭ отсутствуют.

С нашей точки зрения, решение этого вопроса возможно на основе сравнения свойств полиуретанов, гибкие блоки которых различаются полярностью и способностью к кристаллизации. В связи с этим задача настоящей работы состояла в исследовании фазового разделения и эластических свойств различных полиуретанов в зависимости от химического строения их гибких блоков, а также от температурно-механических воздействий. Для этой цели были взяты ПУЭ с жесткими блоками, образованными дифенилметандиизоцианатом (МДИ) и бутандиолом (БД). Гибкие блоки состояли либо из кристаллизующихся полиэфиров с развитой системой водородных связей, либо из олигобутадиена, неполярного и некристаллизующегося. Характеристика исследованных ПУЭ представлена в табл. 1. Образцы эстана получали прессованием при 200°, а образцы остальных ПУЭ — путем испарения из раствора в ДМФ.

Таблица 1

Строение исследуемых ПУЭ

Полимер	Строение жесткого блока *	Строение гибкого блока **
Эстан-5707 (фирма «Гудрич», США)	МДИ+БД (38%) $M=2 \cdot 10^3$	ПЭГА ($M=10^3$)
Санпрен Е-6 (Япония)	МДИ+БД (40%)	ПТМА ($M=2 \cdot 10^3$)
ПБУ ***	МДИ+БД (17,5%)	Олигобутадиен ($M=2 \cdot 10^3$)
ПУ-I ***	МДИ (11%)	ПЭГА
ПУ-II ***	МДИ+БД (17%)	Статистический сополимер ПЭГА ($M=2 \cdot 10^3$) и ПБГА

* Цифры в скобках — содержание жесткого блока.

** ПЭГА — полизтиленгликольадипинат, ПБГА — полибутиленгликольадипинат, ПТМА — политетраметиленгликольадипинат.

*** Образцы получены в Научно-исследовательском институте резиновых и латексных изделий.

Методами сканирующей и деформационной калориметрии изучали структуру и термоэластические свойства ПУЭ. Измерение механической работы и тепловых эффектов, сопровождающих одноосное растяжение пленочных образцов, проводили при 20 и 60°, используя деформационный калориметр [4], а также микрокалориметр ДАК-1, модифицированный тензометрическим узлом. Скорость растяжения составляла 11 и 18 мм/мин соответственно. Степень фазового разделения исследуемых систем оценивали путем анализа фазовых и релаксационных переходов, наблюдавшихся методом сканирующей калориметрии на приборе ДСК-2 фирмы «Перкин — Эльмер». Термограммы в области от -100 до 250° получали при скорости сканирования 40 и 80 град/мин.

Сравнение переходов, наблюдавшихся в ПУЭ, с переходами в исходных компонентах (табл. 2) приводит к выводу, что один из них при T_c связан

Таблица 2

Переходы в ПУЭ

Полимер	Режим приготовления	Температура переходов, °C			Q , Дж/г
		T_c	T_1	T_2	
Эстан	Исходный	-11	80	53-180	53,5
	Закаленный *	+17 (+1, +15)	-	65-187	32,6
	Отожженный 1 ч 60°	-6	94	121-187	46,8
Санпрен	Исходный	-33	87	167-240	66,9
	Закаленный	-25 (-16, -7)	-	151-247	55,2
	Отожженный 1 ч 60°	-27	97	137-247	66,9
ПБУ	Исходный	-65	87	220	64,8
	Закаленный	-65	-	-	-
	Отожженный 1 ч 60°	-65	106	-	-
МДИ + БД	Исходный	56	-	147-250	21,4
ПЭГА	Закаленный	-53	39	-	-
ПТМА	Исходный	-57	54	-	-

* Закалка осуществлялась от 250°.

со стеклованием гибких блоков, а другие при T_1 и T_2 — с плавлением фаз. Такой результат свидетельствует о сегрегации жестких и гибких сегментов. Из табл. 2 видно, что степень фазового разделения в ПУЭ определяется полярность гибких блоков. Так, в олигобутадиеновом полиуретане (ПБУ), содержащем неполярные олигобутадиеновые блоки, она наибольшая, поскольку температуры переходов хорошо совпадают с температурами переходов в исходных компонентах. Повышение T_c и понижение T_2 в полизэфирных полиуретанах (относительно температур стеклования полизэфиров и плавления модельного жесткого блока) свидетельствуют о том, что обе фазы содержат незначительное количество второго компонента. Эти эффекты в большей степени выражены в эстане, что, очевидно, связано с меньшей ММ его гибких блоков. О взаимодействии между уретановыми и полизэфирными блоками говорит и полное подавление кристаллизации последних в эстане и санпрене, а также тот факт, что ни в одном из исследованных ПУЭ не проявляется стеклование жестких блоков. Модельный жесткий блок застеклевывается при охлаждении ниже 60°. Оценка удельной теплоты плавления Q жесткой фазы в ПУЭ (табл. 2) показывает, что при увеличении содержания полизэфира кристалличность жестких блоков значительно увеличивается. Такой эффект, очевидно, вызван ростом подвижности уретановых блоков в результате уменьшения степени их агрегации водородными связями, тормозящими кристаллизацию. Следует отметить, что при сканировании закаленных образцов экзо-

термический эффект, соответствующий кристаллизации жестких блоков, наблюдается только в эстане, хотя эндотермический эффект плавления обнаруживается во всех образцах. Это связано с меньшей скоростью кристаллизации жестких блоков, а следовательно, и с худшим фазовым разделением в эстане по сравнению с остальными ПУЭ.

Изучение влияния механических и температурных воздействий на фазовую структуру ПУЭ было проведено на ориентированных образцах, а также образцах с различной термической предысторией (циклическое нагревание с постоянной скоростью до 250° или одночасовой отжиг при 60°, т. е. выше температуры плавления гибких блоков).

Таблица 3

Переходы в растянутых полиуретанах

Полимер	Режим приготовления образцов	Температура переходов		
		T_c	T_1	T_2
Санпрен	Исходные нерастянутые	-35	85	165–240
	Исходные растянутые	-35	—	—
	Закаленные от 90°, растянутые	-33	—	—
	Отожженные 4 сут при 20°	-30	65	Не определен
ПУ-II	Исходные нерастянутые	-36	47	172 и 183 (пики очень малы)
	Закаленные нерастянутые	-33	—	—
	Исходные растянутые	-33	15	—
	Закаленные от 150°, растянутые	-28	—	—
Эстан	Исходные нерастянутые	-14	65	50–187
	Исходные растянутые	-13	—	—
	Закаленные от 130° растянутые	-7	—	—
	Отожженные 4 сут при 20°	-4	63	153
	Отожженные 1 мес при 20°	-12	71	—
	Исходные нерастянутые	-28	51	—
ПУ-I	Исходные растянутые	-36	52	—
	Закаленные от 250°	-23	—	187–267
	Отожженные 1 сут при 20°	-30	44	161–227

Полученные результаты (табл. 2, 3) показали, что при любой термообработке взаимодействие между различными блоками усиливается только в случае полизифирных ПУЭ: T_c эстана и санпрена повышаются, а в ПБУ T_c не изменяется. Эти данные совпадают с результатами исследования поведения полиуретанов [5–7].

Термообработка не изменяет температуру плавления жестких блоков, несколько понижая степень их кристалличности (табл. 2). Отжиг при 60° приводит к появлению на термограммах дополнительных эндотермических пиков в области температур 95–105°. Подобные переходы часто обнаруживаются в полиуретанах [5–9], однако причины их появления неясны. Полагают, что они связаны либо со стеклованием жестких блоков, либо с разрывом водородных связей между разнородными блоками, либо с разрушением малоупорядоченной решетки доменов жестких блоков. Действительно, поскольку эти процессы наблюдаются во всех исследованных ПУЭ, очевидно, они отражают изменения, происходящие в жестких блоках. Однако для отнесения их к стеклованию нет достаточных оснований, так как в случае стеклования такие эффекты должны лучше проявляться в закаленных образцах, а этого не наблюдается (особенно в ПБУ). Кроме того, температура, при которой проявляются данные эффекты, существенно превышает T_c модельного жесткого блока (56°). Исходя из результатов, полученных Харреллом [10], можно полагать, что наблюдаемые переходы не связаны и с диссоциацией водородных связей. Поэтому наиболее реальной причиной возникновения таких эффектов является дополнительное структурирование жестких блоков.

Исследование ориентированных образцов показало, что деформация увеличивает сегрегацию разнородных блоков в ПУЭ. Основные изменения связаны с инициированием кристаллизации гибких блоков под действием напряжения. Прежде всего это относится к полиэфиуретанам с высоким содержанием жесткого блока. При выдерживании образцов под напряжением в течение 4 сут (табл. 3) на соответствующих термограммах появляются пики, отвечающие плавлению гибких блоков. В изотропных образцах такие эффекты наблюдаются лишь при небольшом содержании уретанового блока (полиуретаны ПУ-I и ПУ-II). Как и следовало ожидать, кристалличность гибкого компонента увеличивается с ростом степени растяжения и времени отжига.

Значения T_c при растяжении эстана и санпрена не изменяются, тогда как в ПУ-I и ПУ-II они несколько понижаются, что соответствует увеличению степени фазового разделения при деформации.

Таким образом, в ПУЭ с полярными (полиэфирными) гибкими блоками преобладает взаимодействие разнородных блоков, которое обуславливает зависимость свойств таких полиуретанов от термической предистории. Механические напряжения приводят к усложнению фазовой структуры ПУЭ, к увеличению гетерогенности системы в целом, особенно в случае полиуретанов, гибкие блоки которых способны кристаллизоваться.

Деформационное поведение полиуретановых блок-сополимеров отличается от поведения сшитых усиленных эластомеров возможностью деформирования жестких блоков [2] и большей подвижностью сетки физических связей [3].

Изучение специфики поведения ПУЭ при деформации было проведено на основе анализа термодинамики одноосного растяжения. Такой анализ, разработанный на основании статистической теории высокоэластичности для индивидуальных эластомеров [4, 11–13], дает возможность оценить вклад внутри- и межмолекулярных процессов в деформационные свойства эластомеров. Он оказался весьма эффективным и при исследовании механизма деформации гетерогенных систем [14].

Изучение деформационной зависимости механической работы W тепловых Q и энергетических ΔU эффектов при растяжении ПУЭ (рис. 1, 2) показало, что указанные зависимости имеют вид, характерный для большинства каучуков. Растяжение всех исследуемых ПУЭ сопровождается выделением тепла. Это свидетельствует об энтропийной природе высокоэластичности таких гетерогенных систем. Отсюда следует, что решающая роль в их деформационном поведении принадлежит гибким блокам. Аналогичное заключение было сделано Бонартом [15] и Липатовым с сотр. [16] при изучении термоэластичности ПУЭ различными методами. Это открывает возможность использования статистической теории высокоэластичности для анализа деформационного поведения исследуемых систем.

Характер энергетических изменений при деформации зависит от полярности гибких блоков ПУЭ (рис. 2). Особенно хорошо это выявляется в области больших деформаций ($\lambda > 1,6$), где монотонное понижение внутренней энергии наблюдается лишь для полиэфирных ПУЭ. Такой эффект может быть обусловлен как высокими отрицательными значениями внутримолекулярных энергетических составляющих, отражающих особенности

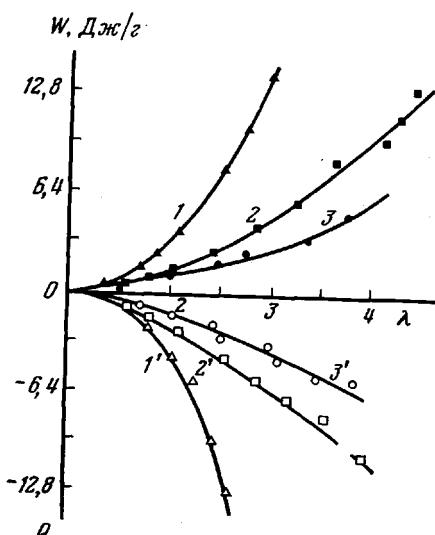


Рис. 1. Деформационные зависимости механической работы (1–3) и теплоты растяжения (1'–3') для эстана (1, 1'), санпрена (2, 2') и ПБУ (3, 3') при 20°

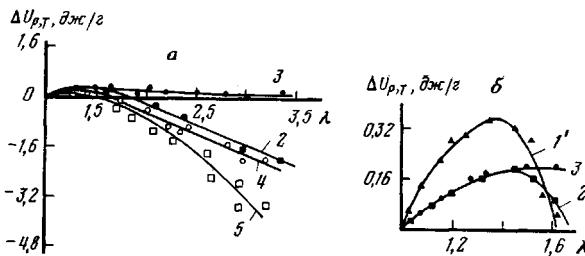


Рис. 2. Деформационная зависимость изменений внутренней энергии при больших (а) и малых степенях растяжения (б) для эстана (1'), санпрена (2, 2', 5) и ПБУ (3, 3', 4) при 20 (1'-3', 2, 3) и 60° (4, 5)

конформационного строения макромолекул, так и усилением межмолекулярного взаимодействия вызванным, например, кристаллизацией гибких блоков при растяжении (как это происходит в случае НК [17]).

Определение значений внутримолекулярных энергетических составляющих $(\Delta U/W)_{v,t}$ было проведено двумя путями, согласно следующим соотношениям:

$$\left(\frac{\Delta U}{W}\right)_{v,t} = \left(\frac{\Delta U}{W}\right)_{p,t} - \frac{2\alpha T}{\lambda^2 + \lambda - 2} \quad [4], \quad (1)$$

(α — коэффициент объемного расширения, λ — степень растяжения, а слагаемое $2\alpha T/(\lambda^2 + \lambda - 2)$ отражает вклад межмолекулярных изменений в энергетику деформации)

$$\left(\frac{\Delta U}{W}\right)_{v,t} = 1 - \frac{2}{3} \frac{\alpha T}{\lambda_q - 1} \quad [18] \quad (2)$$

(λ_q — степень растяжения, при которой происходит инверсия энтропийной составляющей $(Q/W)_{p,t}$).

Для расчета в обоих случаях были использованы результаты, соответствующие области малых деформаций ($\lambda < 1,6$). Это вызвано тем, что в отличие от обычных каучуков [4, 13] у полизэфирных ПУЭ зависимость доли суммарных энергетических изменений от степени деформации сохраняется и в области больших значений λ ($\lambda = 2-3$) (рис. 3, а). Понижение значений $(\Delta U/W)_{p,t}$ с ростом деформации свидетельствует об усилении межмолекулярного взаимодействия при растяжении. Это взаимодействие уменьшается с уменьшением деформации и потому при малых деформациях не должно быть значительным. Действительно, зависимости $(\Delta U/W)_{p,t} = f(\lambda)$ (рис. 3, б), полученные в области $\lambda = 1-1,6$, соответствуют ходу теоретических и экспериментальных зависимостей для большинства каучуков [4]. Значения $(\Delta U/W)_{v,t}$, полученные на основании этих кривых, представлены в табл. 4. Как видно, результаты расчетов по

Таблица 4
Сопоставление экспериментальных и расчетных значений параметра $\Delta U/W_{V,T}$

Полимер	$(\Delta U/W)_{V,T}$		$\frac{\partial \ln \langle r^2 \rangle}{\partial T} \cdot 10^{-3}, K^{-1}$
	эксперимент	расчет по работе [18]	
Санпрен	0,10	0,40	0,34
Эстан	0,20	0,25	0,85
ПБУ	-0,05	-0,05	-0,17

уравнениям (1) и (2) хорошо согласуются между собой. По полученным значениям энергетических составляющих были рассчитаны температурные коэффициенты невозмущенных размеров гибких блоков.

$$\left(\frac{\Delta U}{W}\right)_{v,t} = T \frac{\partial \ln \langle r^2 \rangle}{\partial T} \quad (3)$$

Значение этого параметра для ПБУ соответствует величине, полученной для бутадиенового каучука [12].

Наибольшую энергетическую составляющую имеет эстан, а наименьшую – ПБУ, что соответствует различию в полярности гибких блоков этих полиуретанов. Энергетические составляющие эстана и санпрена положительны. Следовательно, внутримолекулярная внутренняя энергия при их растяжении должна увеличиваться. Это не может объяснить наблюдаемое понижение суммарной внутренней энергии (рис. 2, a), но позволяет заключить, что данный эффект вызван усилением межмолекулярного взаимодействия. В полиэфирных ПУЭ он может быть обусловлен

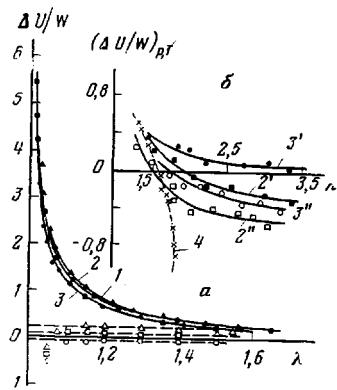


Рис. 3

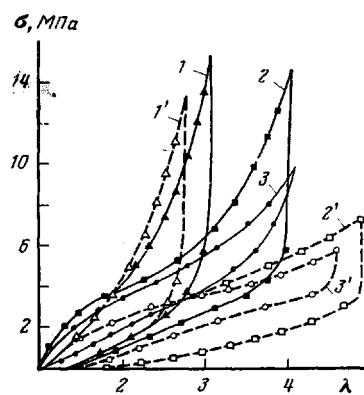


Рис. 4

Рис. 3. Деформационные зависимости $\Delta U/W$ при малых (a) и больших (б) степенях растяжения (б) для эстана (1), санпрена (2, 2', 2''), ПБУ (3, 3', 3'') и ПУ-1 (4) при 20 (1, 2, 2', 3, 3') и 60° (2'', 3''). Штриховые линии – значения внутримолекулярных энергетических составляющих по формуле (1)

Рис. 4. Гистерезисные потери при растяжении эстана (1, 1'), санпрена (2, 2') и ПБУ (3, 3'') при 20 (1-3) и 60° (1'-3'')

кристаллизацией гибких блоков при растяжении [15]. Отсутствие энергетических эффектов при растяжении некристаллизующегося олигобутадиенового блока в ПБУ, а также кристаллизация полиэфирных блоков в ориентированном эстане и санпрене (табл. 3), на первый взгляд, подтверждают это предположение. Однако сохранение этих эффектов при 60° (температуре, превышающей температуру плавления гибких блоков), а также их появление в ПБУ (рис. 2, a, кривые 4, 5) свидетельствует о том, что кристаллизация гибких блоков является не единственной причиной монотонного понижения внутренней энергии.

Поскольку данный эффект при повышенных температурах наблюдается во всех ПУЭ, он должен быть связан с процессами, происходящими в жестких блоках, а именно с усилением их межмолекулярного взаимодействия, происходящим в результате перестройки сетки водородных связей. Повышение температуры облегчает перестройку сетки водородных связей, ускоряя структурирование. Такой процесс сопровождается появлением остаточных деформаций. Как видно по кривым гистерезисных потерь (рис. 4), наименьшие эффекты наблюдаются в ПБУ, а наибольшие – в эстане. Очевидно, структурированием жестких блоков, а также кристаллизацией гибких при растяжении объясняются эффекты размягчения, характерные для полиуретановых термоэластопластов.

Таким образом, проведенные исследования показали, что химическое строение гибких блоков ПУЭ является решающим фактором, определяющим их свойства. Полярность и размер гибких блоков обуславливают степень микрофазового разделения, а их термоэластические свойства определяют деформационное поведение системы в целом. При этом структурирование жестких блоков, происходящее в результате перестройки сетки

водородных связей при растяжении, играет существенную роль в деформационном поведении таких систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ношай А., Мак-Грат Дж. Блок-сополимеры. М.: Мир, 1980. 480 с.
2. Estes C. M., Cooper S. L., Tobolsky A. V. J. Macromolec. Sci. Rev. Macromolec. Chem., 1970, v. 4, № 2, p. 313.
3. Липатов Ю. С., Керча Ю. Ю., Сергеева Л. М. Структура и свойства полиуретанов. Киев: Наукова думка, 1970. 279 с.
4. Годовский Ю. К. ТермоФизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976. 216 с.
5. Wilkes G. L., Bagrodia S., Humphries W., Wildnauer R. Polymer Letters, 1975, v. 13, № 6, p. 321.
6. Wilkes G. L., Wildnauer R. J. Appl. Phys., 1975, v. 46, № 10, p. 4148.
7. Wilkes G. L., Emerson J. A. J. Appl. Phys., 1976, v. 47, № 10, p. 4261.
8. Allport D. C., Janes W. H. Block copolymer. London: LTD, 1973, 620 p.
9. Сидорович Е. А., Марей А. И. В кн.: Физические свойства эластомеров. Л. Химия, 1975, с. 126.
10. Harell L. L. J. Macromolecules, 1969, v. 2, № 6, p. 607.
11. Трелоар Л. Физика упругости каучука. М.: Изд-во иностр. лит., 1953. 240 с.
12. Mark J. E. Rub. Chem. and Technol., 1973, v. 46, № 3, p. 593.
13. Shen M., Groucher M. J. Macromolec. Sci. Rev. Macromolec. Chem., 1975, v. 12, p. 287.
14. Годовский Ю. К., Тарасов С. Г. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 9, с. 2097.
15. Bonart R., Morbitzer L. Kolloid-Z., 1969, B, 232, № 2, S. 764.
16. Сергеева Л. М., Липатов Ю. С., Середа О. В. В кн.: Синтез и физико-химические свойства полимеров (полиуретаны). Киев: Наукова думка, 1970, с. 187.
17. Göritz D., Müller F. H., Sietz W. Kolloid-Z., 1974, B, 252, № 4, S. 330.
18. Годовский Ю. К. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 10, с. 2359.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
14.VIII.1981

THERMOELASTIC PROPERTIES OF POLYURETHANE ELASTOMERS

Godovskii Yu. K., Bessonova N. P., Mironova N. N.

Summary

The compatibility of components of polyurethanes on the basis of diphenylmethane diisocyanate having flexible blocks with different polarity and capacity to crystallization has been analysed by scanning calorimetry method under various temperature and mechanical actions. The strain dependences of changes of internal energy and ratios of energetic and entropy changes were determined. The main reason of the decrease of the fraction of energetic changes was shown to be the structurization of hard blocks proceeding as a result of the rearrangement of the network of hydrogen bonds during deformation.