

УДК 541.64:539.2

## ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В РАСТВОРАХ ПОЛИУРЕТАНА НА СВОЙСТВА ПЛЕНОК

Ковалева И. А., Морозова Н. И., Зубов П. И.

На примере полиуретана показано влияние природы растворителя (в смеси ДМФА – этилацетат) на физико-механические свойства и структуру пленок, получаемых из этих растворителей. Построена диаграмма фазового состояния тройной системы и предложено структурно-морфологическое объяснение полученных результатов.

Механические свойства полимерных материалов наряду с химической природой макромолекул в значительной степени определяются той структурой, которая формируется в них под действием различных факторов, сопутствующих процессу переработки.

В ряде работ показано, что комбинируя растворители различной химической природы, селективные растворители и осадители, можно в широких пределах варьировать структурно-механические свойства растворов [1–3] и сформированных из них пленок [4, 5]. Максимуму механических свойств отвечает формирование упорядоченных структур, характеризующихся наибольшей завершенностью релаксационных процессов [6]. Следовательно, структура, определяющая механические свойства материала, зарождается в растворе и в определенной степени фиксируется при переходе в твердое состояние.

В свете изложенного актуальным является исследование влияния различных факторов на процесс формирования и количественные параметры надмолекулярных структур, определяющих комплекс механических свойств материалов. В настоящей работе это сделано на примере растворов ПУ.

Объектом исследования служил ПУ, синтезированный на основе полиэфира адипиновой кислоты, 4,4'-дифенилметандиизоцианата и 1,4-бутандиола со  $\bar{M}_v=3\cdot10^4$  (нефракционированный промышленный образец японского полимера «Санпрен LQ=X»). В качестве растворителей использовали ДМФА и его смесь с этилацетатом (ЭА).

Структурообразование в растворах изучали реологическим методом на ротационном вискозиметре с коаксиальными цилиндрами в диапазоне скоростей сдвига  $4,8\cdot10^{-3}$ – $480$  с $^{-1}$ . О процессах структурообразования судили по величине максимальной  $\eta_0$  и минимальной  $\eta_\infty$  постоянной вязкостей, характеру зависимости вязкости от напряжения сдвига  $\eta=f(P)$ , величине предельного напряжения сдвига  $P_c$ . Тиксотропные свойства структур идентифицировали кинетикой изотермического нарастания прочности после разрушения.

Качество растворителя оценивали методом капиллярной вискозиметрии с использованием вискозиметра типа Уббелоде с диаметром капилляра 0,54 мм (ГОСТ 10028-81).

Оптические свойства системы исследовали на спектрофотометре системы Бекман.

Механические свойства пленок определяли по стандартной методике при скорости растяжения 20 мм/мин на разрывной машине «Instron».

Изменение морфологии покрытий контролировали на большом универсальном микроскопе NU-2E. Образцы для исследования готовили изотермической кристаллизацией при 22° из 15%-ных растворов ПУ на стеклянной подложке при медленном испарении растворителя в течение 30 сут по специальной методике, позволяющей снизить скорость испарения ЭА. Пленки формировали в парах ЭА, давление пара ЭА регулировали так, чтобы сравнять скорость испарения ЭА и ДМФА. Описанная методика испарения позволила сохранить неизменным состав растворителя в композиции до конца формирования пленок, а также вести формирование пленок из растворов разного состава одно и то же время.

Результаты измерений механических свойств: предела прочности  $\sigma$  и относительного удлинения при разрыве  $\epsilon$  пленок представлены в таблице. Видно, что зависимость  $\sigma$  от состава растворителя носит экстремальный характер: максимальна прочность для пленок, сформированных из системы ДМФА : ЭА = 1 : 0,5. Также достаточно высокой прочностью обладают пленки, полученные из смеси 1 : 1. Дальнейшее увеличение содержания ЭА приводит к понижению прочности пленок, тем не менее в этом случае  $\sigma$  все же значительно выше по сравнению с  $\sigma$  пленок, сформированных из ДМФА.

В таблице представлены результаты исследования разбавленных растворов методом капиллярной вискозиметрии. Видно, что с увеличением содержания ЭА до 30% характеристическая вязкость  $[\eta]$  уменьшается незначительно, а вискозиметрическая константа Хаггинса  $k'$  увеличивается (т. е. качество растворителя понижается) при этом размер клубков макромолекул практически не меняется. Это возможно только при конформационной перестройке макромолекул ПУ, состоящих из гибких (фрагмент сложного полизэфира) и жестких (продукт взаимодействия 4,4'-дифенилметандиизоцианата и 1,4-бутандиола) блоков. Дальнейшее увеличение доли ЭА в смеси приводит к резкому понижению  $[\eta]$  и росту  $k'$ , т. е. качество растворителя ухудшается, размер клубков макромолекул уменьшается. В области составов, отвечающих высокому содержанию ЭА, наблюдается резкое понижение растворимости ПУ и переход системы в двухфазное состояние. Спектрофотометрическое изучение растворов ПУ в ДМФА показало, что уже при 1%-ной концентрации полимера в растворе наблюдается отклонение оптической плотности от закона Бугера – Ламберта – Бера, т. е. макромолекулы присутствуют в растворе в виде ассоциатов, что обусловлено, по-видимому, способностью группировок ПУ образовывать прочные водородные связи, а также склонностью полимера к кристаллизации. Ухудшение термодинамического качества растворителя сдвигает порог агрегации в область низких концентраций, так в растворах ДМФА : ЭА состава 1 : 3 и 1 : 4 критическими являются концентрации 0,5 и 0,25% соответственно. Таким образом, наблюдаемое экстремальное изменение механических свойств пленок ПУ является результатом ухудшения термодинамического качества растворителя.

В области концентрированных растворов влияние термодинамического качества растворителя на структурное состояние системы проявляется более резко (рис. 1). Увеличение содержания ЭА приводит не только к повышению абсолютных значений вязкости, но и к возрастанию аномалии вязкости, т. е. повышению структурированности системы. При достаточно высоком содержании ЭА (кривые 5, 6) наряду с резким возрастанием вязкости изменяется характер зависимости  $\eta=f(P)$ : кривая смещается в область высоких напряжений сдвига, а переход от  $\eta_0$  к  $\eta_\infty$  осуществляется резко в узком диапазоне высоких напряжений сдвига. Обращает внимание тот факт, что в этом случае величина  $\eta_\infty$  ниже значений  $\eta_\infty$ , полученных для предыдущих систем (кривые 1–4). Это связано с изменением фазового состояния системы.

Методом изотермического титрования растворов ПУ в ДМФА осадителем (ЭА) была построена диаграмма фазового состояния тройной системы ПУ – ДМФА – ЭА (рис. 2); к сожалению, не удалось установить состав выделяющейся фазы. Из диаграммы следует, что наблюдаемая в разбавленных и умеренно концентрированных растворах ассоциация

#### Влияние состава растворителя на свойства пленок и растворов полиуретана

Состав растворителя ДМФА : ЭА	$[\eta]$	$k'$	$\sigma, \text{ Па}^*$	$\epsilon, \%$	Состав растворителя ДМФА : ЭА	$[\eta]$	$k'$	$\sigma, \text{ Па}^*$	$\epsilon, \%$
1 : 0	0,665	0,47	0,12	290	1 : 2	0,60	0,62	1,40	770
1 : 0,5	0,66	0,50	2,80	840	1 : 3	0,60	0,32	–	–
1 : 1	0,63	0,52	2,30	820	1 : 4	0,54	0,25	–	–

\* В расчете на сечение в момент разрыва.

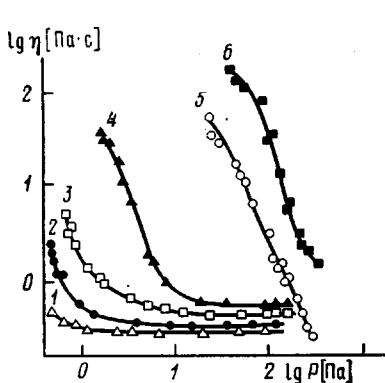


Рис. 1

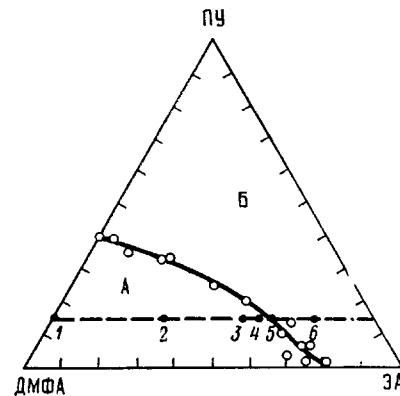


Рис. 2

Рис. 1. Влияние термодинамического качества растворителя на реологические свойства 15%-ного раствора ПУ. ДМФА: ЭА = 1 : 0 (1); 1 : 0,5 (2); 1 : 1,45 (3); 1 : 1,8 (4); 1 : 2,21 (5) и 1 : 4,286 (6)

Рис. 2. Диаграмма состояния системы ПУ – ДМФА – ЭА. 1–6 – 15%-ные ПУ композиции в растворителях разного термодинамического качества, для которых на рис. 1 представлены характеристики реологических свойств. А – однофазная, Б – двухфазная область

макромолекул ПУ при повышении концентрации последнего приводит к трансформации однофазного раствора в двухфазную дисперсию. Добавки ЭА активируют процесс агрегации макромолекул и сдвигают порог фазообразования в область более низкого содержания ПУ, а при одном и том же содержании ПУ приближают систему к двухфазному состоянию (переход от точки 1 к точке 6).

Таким образом, ухудшение термодинамического качества растворителя изменяет характер надмолекулярной организации макромолекул, т. е. образующихся пространственных структур: в случае раствора это пространственная сетка, образованная контактами флуктуационной природы, а в случае дисперсии – скелет агрегатов новой фазы макромолекул ПУ.

Ввиду того, что ухудшение термодинамического качества растворителя приводит к усилиению взаимодействия полимер – полимер, прочность межструктурных контактов возрастает, полное разрушение структуры происходит при более высоких напряжениях сдвига.

Различие типа структур, формирующихся в системе ПУ – ДМФА – ЭА, подтверждается данными по восстановлению прочности структуры во времени после разрушения интенсивным механическим перемешиванием. Прочность структуры систем, соответствующих точкам 1–4 на рис. 2, восстанавливается полностью; структура композиций, отвечающих точкам 5, 6 на рис. 2, которые лежат в двухфазной области, восстанавливается частично, а время достижения максимальной прочности меньше, чем в случае раствора; т. е. в двухфазной области формируются структуры конденсационного типа.

На рис. 3 представлены данные, характеризующие влияние температуры на прочность межструктурных связей. Видно, что в случае раствора повышение температуры приводит к снижению  $\eta_\infty$ , но структурообразование усиливается в области малых нагрузок с повышением температуры. В двухфазных системах повышение температуры приводит к понижению прочности межструктурных связей (рис. 3, в, кривые 1, 2), поэтому структурная вязкость снижается, а  $\eta_\infty$  – повышается. Если система находится в состоянии, близком к расслоению (рис. 3, б, кривые 1, 2), то повышение температуры снижает как структурную, так и эффективную вязкость раствора. Кривые рис. 3, в соответствуют системе в точке 5 диаграммы и представляют смешанный случай, когда повышение температуры приводит к переходу системы из двухфазной в однофазную область.

Результаты поляризационно-оптического исследования структуры пленок, сформированных из растворов разного термодинамического ка-

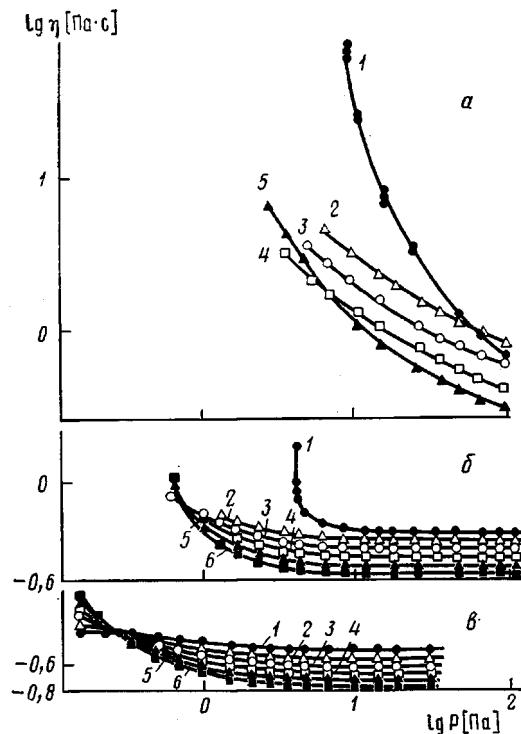


Рис. 3. Влияние температуры на реологические свойства 15%-ных растворов ПУ в растворителях разного термодинамического качества. ДМФА : ЭА = 1 : 0 (а); 1 : 1,45 (б); 1 : 2,4 (в). Кривые построены для температур 20 (1), 30 (2), 40 (3), 50 (4), 60 (5) и 70° (6)

чества, приведены на рис. 4. Видно, что структура пленок, сформированных из ДМФА, характеризуется наличием радиальных сферолитов, размеры которых колеблются в диапазоне от 8 до 46 мкм (рис. 4, а). Ухудшение качества растворителя приводит к уменьшению размеров сферолитов, а их распределение по размерам становится более узким (рис. 4, б, в). При соотношении ДМФА : ЭА = 1 : 0,5 наблюдается образование наиболее однородной структуры пленок, размер сферолитов при этом колеблется в пределах 1,3–2,5 мкм. Дальнейшее снижение термодинамического качества растворителя ведет к образованию неоднородной структуры: например, при соотношении растворителей ДМФА : ЭА = 1 : 3 (рис. 4, г) на фоне тонкой структуры выделяются области с крупными кристаллическими образованиями.

Сопоставление результатов физико-механических испытаний и поляризационно-оптических исследований структуры пленок показывает, что наиболее высокими физико-механическими показателями обладают пленки с упорядоченной структурой, которая реализуется при соотношении ДМФА : ЭА = 1 : 0,5.

Представленный комплекс данных свидетельствует о том, что особенности надмолекулярной организации макромолекул ПУ в системе до начала пленкообразования определяют структуру и механические свойства пленок. Формирование структуры протекает в две стадии. Первая представляет собой возникновение локальных связей между небольшим числом макромолекул — происходит образование отдельных элементов структуры. Вторая стадия — возникновение контактов между ними. Это приводит к образованию пространственной структуры в системе, образ которой сохраняется и в пленке. Термодинамическое качество растворителя отражается на характере взаимодействий полимер — растворитель, полимер — полимер, которые задают размер и число элементов структуры, а также прочность контактов между ними, что определяет механические свойства материалов.

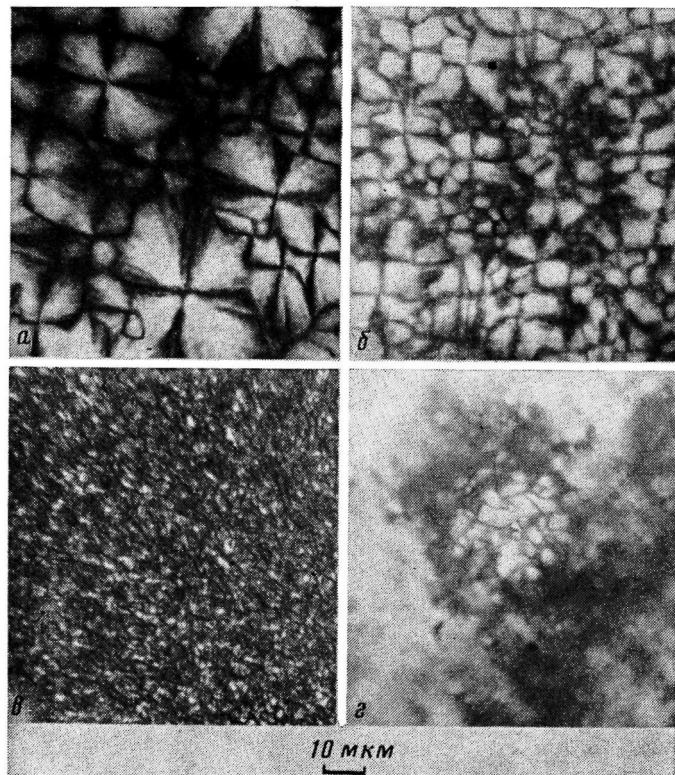


Рис. 4. Влияние термодинамического качества растворителя на морфологию ПУ пленок. Структура пленок, полученных из растворителя со-става ДМФА : ЭА = 1 : 0 (а); 1 : 0,25 (б); 1 : 0,5 (в); 1 : 2,1 (г). Толщина пленок 20 мкм

В нашем случае введение ЭА приводит к увеличению прочности межструктурных связей, росту количества элементов структуры, что в конечном итоге в процессе формирования покрытия приводит к увеличению зародышей кристаллизации, а значит к уменьшению размеров сферолитов в пленке при одной и той же продолжительности формирования покрытий. Изменение фазового состояния системы также сказывается на морфологии пленок.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Папков С. П. Равновесие фаз в системе полимер – растворитель. М.: Химия, 1981, с. 234.
- Папков С. П. Студнеобразное состояние полимеров. М.: Химия, 1974, с. 237.
- Куличихин В. Г., Малкин А. Я., Папков С. П. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 3, с. 451.
- Курбаналиев М. Е., Дустов И. К., Малкин А. Я. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 11, с. 2291.
- Манделькери Л. Кристаллизация полимеров/Под ред. Френкеля С. Я. М.-Л.: Химия, 1966, с. 296.
- Зубов П. И., Земцов А. И., Сухарева Л. А., Морозова Н. И. Коллоид. журн. 1976, т. 38, № 4, с. 536.

Институт физической химии  
АН СССР

Поступила в редакцию  
20.VII.1984

#### INFLUENCE OF STRUCTURIZATION IN POLYURETHANE SOLUTIONS ON FILMS PROPERTIES

Kovaleva I. A., Morozova N. I., Zubov P. I.

#### Summary

For polyurethane the influence of the solvent nature (in DMFA – ethyl acetate mixture) on physico-mechanical properties and structure of films prepared from these solvents is shown. The phase diagram of the triple system is presented. The experimental results are interpreted from the structural-morphological view-point.