

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXXI

1989

№ 5

УДК 541.64 : 539.3

## ТЕРМОЭЛАСТИЧНОСТЬ ПОЛИЭФИРУРЕТАНОВ

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

При помощи калориметрических методов проведен анализ фазовых и релаксационных переходов в полиэфируретанах, определены деформационные зависимости изменений внутренней энергии и энтропийных эффектов в исходных и размягченных образцах. Показано, что вклад жесткого компонента в механизм деформации полиуретановых эластомеров зависит от его содержания и степени растяжения образца. Доказано, что преобладающая роль гибкого компонента обнаруживается лишь в размягченных образцах с содержанием жестких блоков, не превышающим 30%.

Полиуретановые эластомеры (ПУЭ) являются блок-сополимерами, гибкие блоки которых образованы олигоэфирными, а жесткие — изоцианатными, диолуретановыми звеньями. В каучуковой матрице жесткие блоки образуют термодинамически не совместимые с ней микрообласти (домены), размер которых составляет 100–300 Å; междоменное расстояние и межфазные области равны 100 и 8–22 Å соответственно [1].

Свойства ПУЭ, как и других термоэластопластов (ТЭП), аналогичны свойствам наполненных каучуков [2, 3]. Однако химическое связывание разнородных блоков, сильное межмолекулярное взаимодействие, обусловленное их полярностью (образование сетки водородных связей) и способность к кристаллизации придают поведению ПУЭ при механических воздействиях некоторые особенности по сравнению с наполненными каучуками.

Задача данной работы состояла в исследовании особенностей эластических свойств ПУЭ в зависимости от механической предыстории и концентрации жесткого блока.

В работе использовали ПУЭ, представляющие собой продукты взаимодействия сложного эфира — полиэтиленбутиленгликольадипината (ПЭБГА) (соотношение этиленгликоль: бутандиол=1,  $M=1940$ ), 1,4-бутандиола (БД) и 4,4'-дифенилметандизоцианата (МДИ). Были исследованы исходные и размягченные образцы с содержанием жесткого блока  $\varphi_{ж}$  от 11 до 58 вес.%. Термоэластические свойства ПУЭ исследовали методом деформационной калориметрии [4]. Измерение пленоочных образцов, полученных поливом из раствора в ДМФА с последующей вакуумной сушкой, проводили при комнатной температуре. Скорость растяжения составляла 1,6 или 11 мм/мин. Размягчали образцы в калориметре, растягивая их до одного и того же удлинения несколько раз. Анализ фазового состава исследуемых систем проводили по фазовым и релаксационным переходам, которые фиксировали методом сканирующей калориметрии [11] на ДСК-2 фирмы «Перкин – Эльмер». Термограммы в интервале 120–530 K получали при скорости сканирования 40 град/мин. Изучение деформационно-прочностных свойств проводили на динамометре «Инстрон 1123» при скорости растяжения 50 мм/мин.

Анализ термограмм (рис. 1) показывает, что для ПУЭ характерно наличие одного низкотемпературного перехода (при  $T_c < 20^\circ$ ) и трех высокотемпературных переходов, расположенных выше  $20^\circ$ . Переход при  $T_c$  отвечает стеклованию микрофазы гибких блоков. Он не зависит от их содержания и превышает  $T_c$  олигоэфира, что свидетельствует о присутствии незначительного количества жесткого компонента в гибкой матрице. Степень его проявления на термограммах уменьшается по мере роста  $\varphi_{ж}$ , и в гомополимере на основе БД и МДИ данный переход полностью отсутствует. Переходы, наблюдавшиеся на термограммах выше  $20^\circ$ , отвечают про-

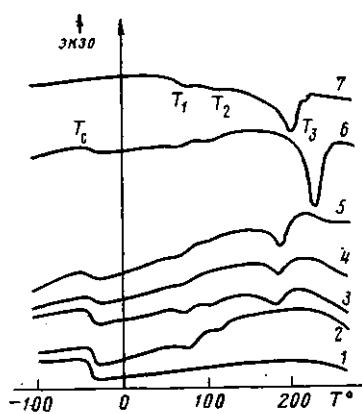


Рис. 1

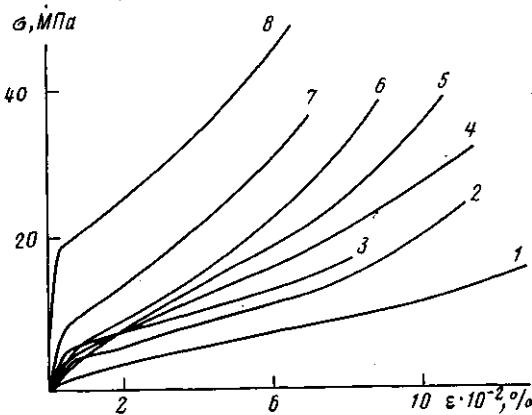


Рис. 2

Рис. 1. ДСК-термограммы исследуемых ПУЭ, содержащих 12 (1), 23 (2), 33 (3), 40 (4), 45 (5), 58 (6) и 100 вес.% жесткого блока (7)

Рис. 2. Кривые растяжения исследуемых ПУЭ, содержащих 18 (1), 33 (2), 40 (3), 29 (4), 23 (5), 35 (6), 45 (7) и 58 вес.% жесткого блока (8)

цессам, протекающим в жестких доменах. Это подтверждается тем фактом, что аналогичные переходы наблюдаются и у гомополиуретана. Единственный переход, характеризующий стеклование (кривая 1), наблюдаемый в ПУЭ-11, очевидно, свидетельствует о гомогенности данного образца. Небольшое понижение  $T_3$  (при содержании жесткого компонента 33–45%) по сравнению с гомополиуретаном свидетельствует о том, что домены жестких блоков содержат гибкий компонент. Таким образом, исследуемые ПУЭ представляют собой гетерогенные системы со смешанными фазами.

Фазовое разделение компонентов обусловливает высокие механические показатели ПУЭ. На рис. 2 видно, что кривые растяжения исследуемых образцов имеют форму, типичную для микрогетерогенных блок-сополимеров. Изучение приведенных зависимостей дает возможность заключить, что для них характерно наличие прямолинейного участка в области малых деформаций, меньших некоторой критической деформации  $\varepsilon_{kp}$ , в пределах которой наблюдается прямо пропорциональная зависимость  $\sigma$  от  $\varepsilon$  (рис. 2). Величины  $\varepsilon_{kp}$  для всех исследованных образцов находятся в пределах 1–3%, а соответствующие им значения  $\sigma_{kp}$  и начальных модулей  $E_n = \sigma_{kp} / \varepsilon_{kp}$  сильно зависят от  $\varphi_{ж}$ , заметно возрастая с ее увеличением. Описанные закономерности – следствие линейности вязкоупругого поведения ПУЭ при  $\varepsilon < \varepsilon_{kp}$  и его ярко выраженной нелинейности в области  $\varepsilon > \varepsilon_{kp}$ .

Деформационное поведение ПУЭ отличается от поведения сплошных усиленных эластомеров возможностью деформирования жестких блоков и большей подвижностью сетки физических связей [5, 6]. Исследование поведения ПУЭ при деформации было проведено на основе анализа термодинамики одноосного растяжения [4]. Такой анализ дает возможность оценить вклад внутри- и межмолекулярных процессов в деформационные свойства гетерогенных систем [7].

Как уже отмечалось, для ПУЭ характерно наличие начальной обратимой деформации, при которой образец деформируется однородно по всему сечению и длине. Анализ зависимостей механической работы  $W$ , теплоты  $Q$  и энергетических эффектов  $\Delta U$  в области малых деформаций ( $\varepsilon < 5\%$ ) для всех исходных ПУЭ показывает, что они имеют вид, характерный для твердых полимеров [8] (рис. 3). Величины работы и тепловых эффектов (рис. 3, а) упругого растяжения резко возрастают с деформацией и с увеличением  $\varphi_{ж}$ . Растяжение исходных образцов сопровождается поглощением тепла, причем при  $\varepsilon < 3\%$  количество поглощенного тепла линейно возрастает с деформацией. На рис. 3, б представлены зависимости изменения внутренней энергии от деформации. Для образцов с  $\varphi_{ж} > 25\%$  с ростом деформации значительно увеличиваются энергетические изменения. Подоб-

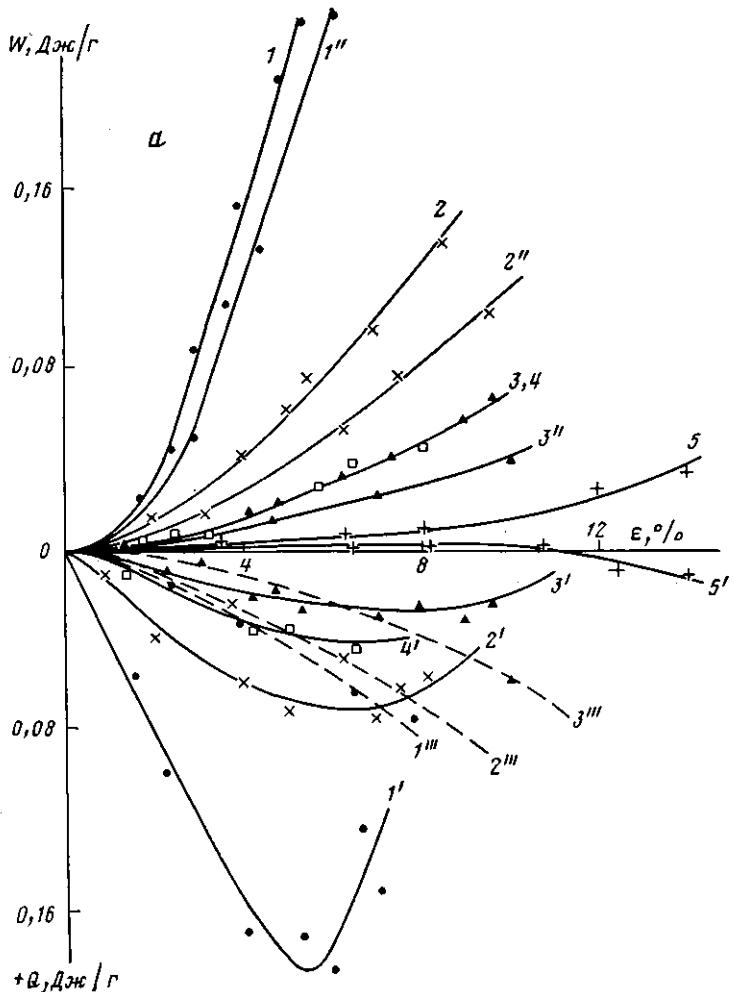
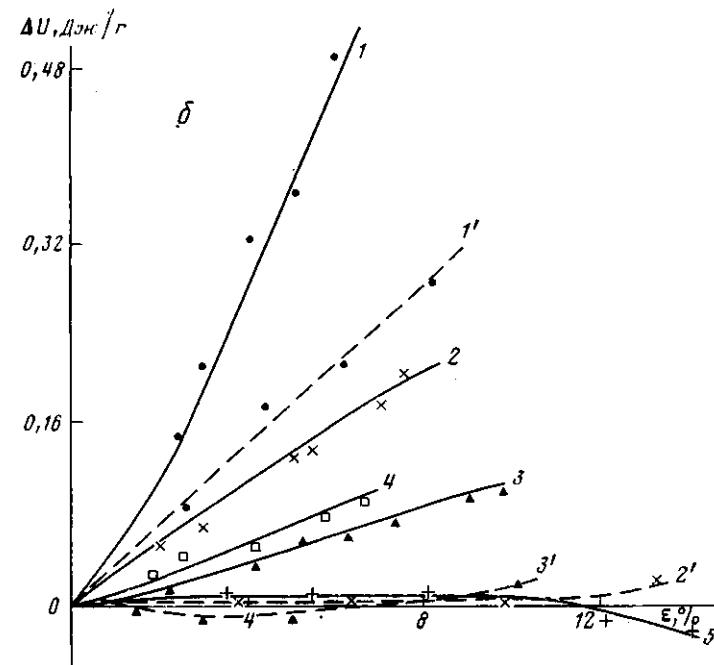


Рис. 3. Деформационные зависимости механической работы и теплоты (а) и внутренней энергии (б) образцов ПУЭ при малых степенях растяжения: 1-5, 1'-3'' - механическая работа; 1-5', 1''-3''' - теплота; 1-5, 1'-5' - исходные, 1''-3'', 1'''-3''' - размягченные образцы, содержащие 58 (1), 45 (2), 40 (3), 35 (4) и 23% жесткого блока (5); штриховые линии - отрицательные значения теплот



ный характер энергетических эффектов наблюдается (при начальной деформации) для многих полимерных систем: пластиков, каучуков, наполненных систем. Однако в каучуках эти эффекты на два порядка ниже [9]. Отсюда можно заключить, что начальная деформация определяется свойствами жестких доменов, образующих непрерывную структуру. При содержании жестких блоков <25% изменения внутренней энергии резко уменьшаются.

Если растяжение исходных образцов не ограничивать обратимыми деформациями, то наблюдаются следующие изменения термодинамических параметров: работа растяжения продолжает возрастать с деформацией, а на зависимости  $Q=f(\epsilon)$  наблюдается максимум. Это свидетельствует о наложении на эндотермический эффект начального упругого растяжения экзотермического эффекта, связанного с пластической деформацией разрушения жестких доменов. При этом  $W$  и  $Q$  растут с увеличением содержания жесткого блока.

Характер энергетических изменений существенно зависит от  $\phi_{ж}$ . Так, если для более жестких образцов растяжение сопровождается увеличением внутренней энергии, то при  $\phi_{ж}=23\%$  наблюдается ее монотонное понижение (рис. 4). Такой эффект, с одной стороны, может быть обусловлен проявлением эластических свойств гибкой олигоэфирной матрицы — отрицательным значением ее энергетической составляющей, а с другой — усилением межмолекулярного взаимодействия, вызванного, например, кристаллизацией гибких блоков при растяжении (согласно рентгеновским данным, образцы ПУЭ-23 кристаллизуются при 220%-ном удлинении).

Для выявления причин понижения внутренней энергии были исследованы размягченные образцы, в которых эластичность гибкой фазы должна проявляться в более чистом виде.

Представленные на рис. 3 данные по начальной деформации размягченных образцов показывают, что основное отличие размягченных и исходных образцов заключается в изменении знака теплового эффекта: после размягчения деформация ПУЭ сопровождается выделением тепла. Такая инверсия характерна для большинства ТЭП и связана с нарушением непрерывности жестких доменов, формирующейся в неразмягченных образцах даже при их небольшом содержании [2, 10]. Различия наблюдаются также и в энергетике больших деформаций (рис. 4). Из рисунка видно, что в ПУЭ-58 и ПУЭ-23 размягчение приводит к уменьшению энергетических изменений, тогда как в ПУЭ-45 и ПУЭ-33 они изменяют знак.

Наблюдаемая инверсия характерна и для некоторых полибутидиенуретанов (ПБУ) [7] и, очевидно, также отражает изменение механизма деформации, связанное с разрушением непрерывной структуры жестких доменов и определяющей ролью гибкой матрицы в размягченных образцах. Такое заключение подтверждается характером деформационной зависимости доли энергетических изменений  $(\Delta U/W)_{pt}$ , которая в области больших деформаций близка к значению энергетической составляющей  $(\Delta U/W)_{vt}$  [4]. Определение значений энергетической составляющей на основании деформационной зависимости доли энергетических изменений в соответствии с работами [4, 11] (рис. 5), показало, что эта характеристика в размягченных образцах с небольшим содержанием жестких блоков стремится к отрицательному значению. Оно вполне реально, поскольку энергетические составляющие полимеров, близких по химическому строению к гибкому блоку, имеют большие отрицательные значения  $(\Delta U/W)_{vt}=-0,47$  для политетраметиленоксида [12]. Для ПУЭ-23  $(\Delta U/W)_{pt}=-0,65$  в интервале деформаций 110–220%.

Резкое падение кривой при дальнейшем увеличении растяжения, очевидно, связано с кристаллизацией гибкой матрицы и хорошо согласуется с данными рентгеновского исследования. Близкое значение  $(\Delta U/W)_{pt}=-0,6$  обнаруживается и для ПУЭ-48 в области деформаций 110–220%.

Увеличение содержания жестких блоков до 33% приводит к нестабильности поведения энергетического параметра. Оно зависит от степени предварительной деформации, характера сокращения, т. е. от механической истории образца. Предельно различающиеся кривые  $(\Delta U/W)_{pt}=f(\epsilon)$

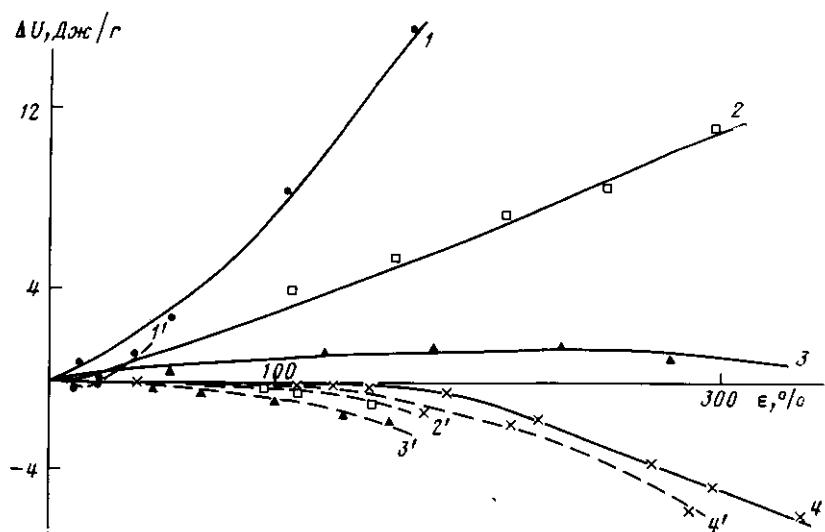


Рис. 4. Деформационные зависимости изменения внутренней энергии при больших степенях растяжения для исходных (1–4) и размягченных (1'–4') образцов, содержащих 58 (1, 1'), 45 (2, 2'), 33 (3, 3') и 23% жесткого блока (4, 4')

для этого образца приведены на рис. 5. Неполное сокращение, затрудняющее восстановление, приводит к некоторой стабилизации этого энергетического параметра, который приближается к значению  $-0,25$  в области  $150\text{--}220\%$ . Полученные данные свидетельствуют о нестабильности размягчения, т. е. о том, что время восстановления исходной структуры в размягченных образцах сравнимо с временем эксперимента. Отметим, что для восстановления структуры в ПБУ близкого состава необходимо несколько суток [7]. Такое различие, очевидно, следует отнести на счет взаимодействия между гибким и жестким компонентами, отличающее ПУЭ от ПБУ.

Дальнейшая деформация размягченных образцов (выше  $220\%$ ) приводит к стабильному повышению доли энергетических изменений. Особенно это заметно в ПУЭ-33, где при полном сокращении оно наблюдается и при меньших деформациях. Такой эффект, по-видимому, может быть вызван вовлечением в деформацию жестких дискретных доменов, перестройка которых обусловливает общее повышение доли энергетических изменений по сравнению с более мягкими образцами.

В исходных образцах, содержащих 58 и 45% жесткого блока, механическая работа существенно превышает количество рассеянного тепла. Это свидетельствует о том, что при деформации часть ее «запасается» в образце, приводя к увеличению внутренней энергии (рис. 4), и сравнимо с эффектами, сопровождающими ориентационную вытяжку твердых полимеров. Увеличение энергетических эффектов с ростом  $\varphi_{ж}$  подтверждает связь наблюдавшихся изменений с процессами перестройки жестких доменов при растяжении.

Таким образом, проведенные исследования показали, что вклад жесткого компонента в деформационные свойства полизифуретанов (гетерогенных систем со смешанными микрофазами) не ограничивается эффектом наполнения и выражается в существенном повышении энергетических эффектов, отражающих разрушение и перестройку жестких доменов. В исходных образцах он проявляется на начальной стадии, а при  $\varphi_{ж}>30\%$  и при дальнейшем растяжении. После размягчения концентрационная граница смещается в сторону более жестких образцов. При небольшом содержании жестких блоков их вклад зависит от механической предыстории и состава.

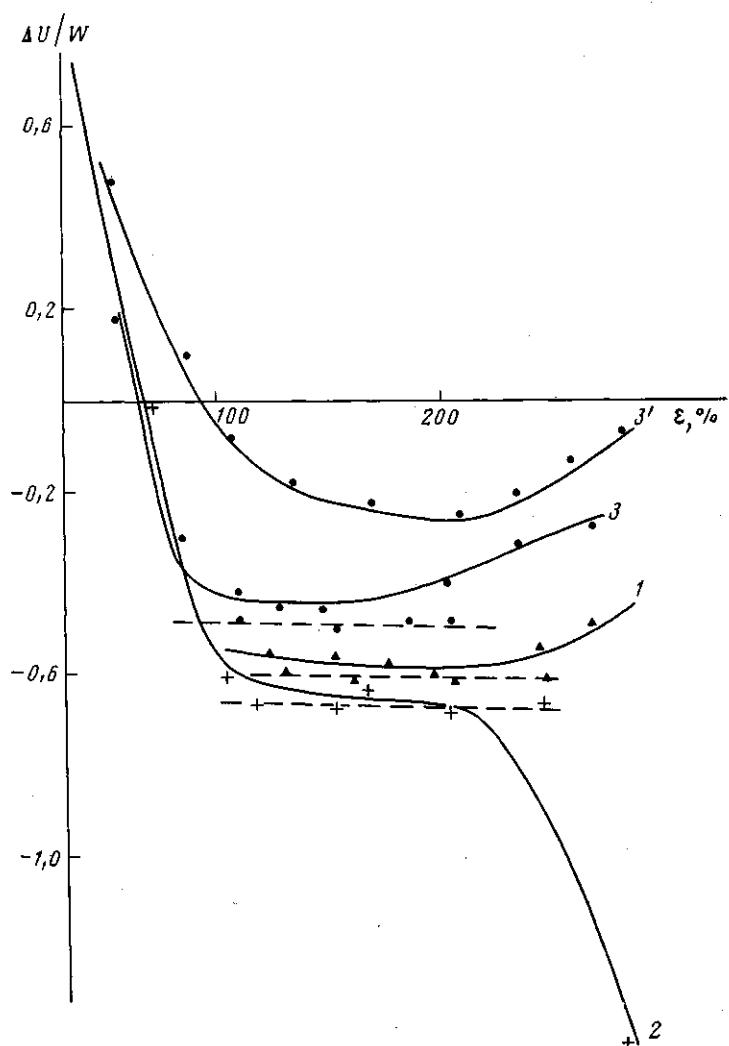


Рис. 5. Деформационные зависимости  $\Delta U/W$  при больших степенях растяжения ПУЭ, содержащих 18 (1), 23 (2) и 33% жесткого блока (3, 3'). Режим возрастающей деформации: 1–3 – растяжение – полное сокращение; 3' – растяжение – неполное сокращение.  $(\Delta U/W)_{pt}$  – сплошные линии;  $(\Delta U/W)_{vt}$  – штриховые линии

Увеличение взаимодействия между жесткими и гибкими блоками в ПУЭ по сравнению с ПБУ приводит к большему вовлечению жесткого компонента в деформационное поведение системы.

Определяющий вклад гибкой матрицы в деформационное поведение системы обнаруживается только в размягченных ПУЭ с содержанием жестких блоков, не превышающим 30%.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Leung L. M., Koberstein J. K. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1985. V. 23. № 9. P. 1883.
2. Ношай А., Мак-Грат Дж. Блок-сополимеры. М., 1980. 478 с.
3. Allport D. C., Janes W. H. Block Copolymers. L., 1973. P. 620.
4. Годовский Ю. К. Термофизические методы исследования полимеров. М., 1976. 240 с.
5. Bonart R., Morbitzer L., Muller E. H. // J. Macromolec. Sci. B. 1974. V. 9. № 3. P. 447.
6. Abuzahr S., Wilkes G. L., Ophir L. // Polymer. 1982. V. 23. № 7. P. 1077.
7. Годовский Ю. К., Конюхова Е. В., Бессонова Н. П., Тарасов С. Г. // Междунар. конф. по каучуку и резине: Препринт А84. М., 1984.

8. Годовский Ю. К. Термофизика полимеров. М., 1982. 280 с.
9. Godovsky Yu. K. // Polymer. 1984. V. 22. № 1. P. 75.
10. Тарасов С. Г., Цвянкин Д. Я., Годовский Ю. К. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 7. С. 1534.
11. Годовский Ю. К., Бессонова Н. П., Миронова Н. Н. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 2. С. 296.
12. Mark J. E. // J. Polymer Sci. Macromolec. Rev. 1976. V. 11. P. 135.

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

Поступила в редакцию  
30.X.1987

#### THERMOELASTICITY OF POLYESTERURETHANES

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

#### S u m m a r y

The phase and relaxational transitions in polyesterurethanes have been analysed and the strain dependences of the changes of internal energy and entropy effects in initial and softened samples have been determined using the calorimetric methods. The contribution of the rigid component into the strain mechanism for polyurethane elastomers is shown to depend on its content and on the degree of sample stretching. The predominating role of the flexible component is proved to be manifested only in softened samples with the content of rigid blocks not exceeding 30%.