ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А)XXXI 1989 № 5

УДК 541.64 : 539.2

ОЦЕНКА ВКЛАДА ЖЕСТКИХ ДОМЕНОВ В ГИСТЕРЕЗИСНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИЭФИРУРЕТАНОВ

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

Методом деформационной калориметрии исследована термодинамика размягчения и гистерезисные явления в ПУ-эластомерах различного состава и различной механической предыстории. Показано, что вклад жестких доменов в механизм деформации ПУ-эластомеров, обусловливающий гистерезисные свойства, определяется механической предысторией, а также содержанием жесткого компонента. Этот вклад вызывает неоднородность механического поведения как исходных, так и размягченных образцов. Нестабильность поведения размягченных систем отнесена на счет взаимодействия гибкого и жесткого компонентов.

Механическое поведение термоэластопластов (**ТЭП**), к которым наряду с бутадиен-стирольными и полиэфирными блок-сополимерами относится обширный класс сегментированных полиуретанов, в целом аналогично поведению усиленных каучуков [1—3], поскольку домены жестких блоков, образующиеся вследствие микрофазового разделения компонентов, играют роль наполнителя, а также узлов физической сетки. Однако термоэластопласты отличаются от усиленных каучуков способностью жестких доменов изменяться при механическом воздействии [1—4].

Подобно наполненным каучукам силовое размягчение ТЭП сопровождается существенными гистерезисными потерями, ограничивающими применение ряда ТЭП при циклических нагрузках. Уровень гистерезисных потерь определяется содержанием жестких доменов (резко возрастая с появлением их непрерывности) и степенью деформации [3, 5—7]. При этом эффект силового размягчения обратим, и с течением времени материал восстанавливает пластикоподобные свойства.

Определение значений термодинамических составляющих энергетического баланса деформационного цикла [8] дало возможность обнаружить, что в противоположность изоэнергетическому характеру перехода в усиленных каучуках размягчение ТЭП сопровождается значительным повышением внутренней энергии, отражающим процессы разрушения и перестройки жестких доменов. В настоящее время связь гистерезисных явлений в полиуретановых эластомерах (**ПУЭ**) с перестройкой их жестких доменов не вызывает сомнений [6—9]. В связи с этим исследование гистерезиса позволяет количественно проследить за изменениями, происходящими как в жестких доменах, так и в ТЭП в целом. В большинстве исследований такие испытания проводятся при увеличении уровня деформации в каждом цикле [3, 6, 10], т. е. при постоянном изменении механической предыстории образца. С нашей точки зрения, такой метод дает искаженные величины гистерезиса, состоящие из нескольких, не поддающихся разделению вкладов, зависящих от поведения системы, размягченной в предыдущем цикле, а также от поведения системы на новом уровне деформации. Избежать такого искажения можно, лишь проводя измерения для каждого уровня деформации на неразмягченном образце.

Зависимость энергетических характеристик гистерезиса от состава и степени деформации изучали для полибутадиенуретанов (**ПБУ**) [7]. Отсутствие водородных связей между компонентами в этих системах обеспечивает высокую степень фазового разделения. Однако уровень гистере-

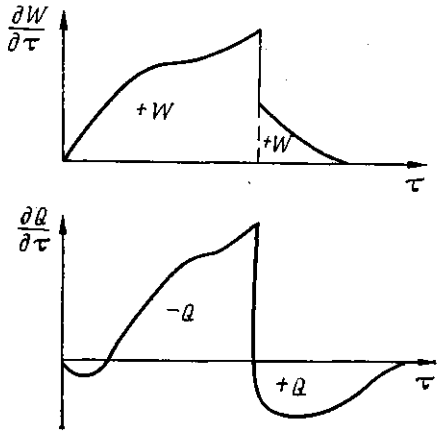

Рис. 1

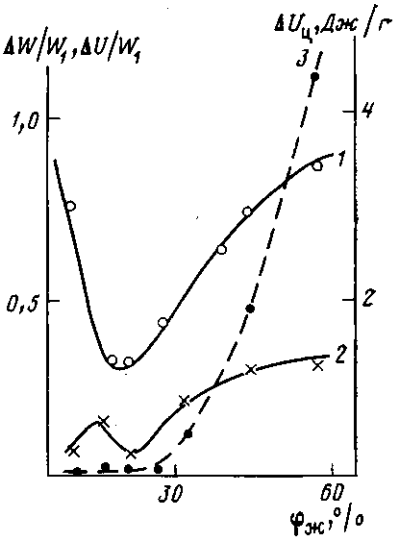

Рис. 2

Рис. 1. Общий вид механических и тепловых эффектов в первом цикле деформации ПУЭ

Рис. 2. Концентрационные зависимости параметров гистерезиса: *1* – $\Delta W/W_1$, *2* – $\Delta U/W_1$, *3* – $\Delta U_ц$ ($V_р$=11 мм/мин)

зисных потерь довольно высок, поскольку обусловлен процессами, протекающими в жестких доменах. Гистерезис в ПУ с полиэфирными гибкими блоками, характеризующимися наличием водородных связей не только между жесткими, но и между гибкими и жесткими блоками, должен быть выражен в еще большей степени. В связи с этим основная задача данного исследования заключалась в оценке роли взаимодействий между компонентами в формировании гистерезисных свойств ПУ, а также выявлении вклада каждого компонента в деформационное поведение системы.

Для исследования были выбраны широко используемые полиэфируретаны с олигоэтиленбутиленгликольадипинатными гибкими и дифенилметандиизоцианатными жесткими блоками, «удлиненными» бутандиолом. Содержание жесткого блока [1] варьировали от 11 до 58%. Механические свойства и фазовый состав данных ПУЭ рассмотрены в работе [11]. Термодинамические параметры гистерезиса $\Delta W_ц$, $\Delta Q_ц$, $\Delta U_ц$ в каждом цикле растяжение – сокращение без промежуточной остановки определяли с помощью деформационного калориметра [12] по описанной методике.

Общий характер механических и тепловых эффектов в первом цикле деформации представлен на рис. 1. Видно, что начальная деформация сопровождается поглощением тепла. В момент образования шейки на эндоэффект накладывается тепловыделение, которое сопровождает дальнейшее растяжение. Количество тепла, поглощаемого при сокращении, существенно меньше. Необходимо отметить, что экзопик при растяжении имеет сложный характер, что свидетельствует о неоднородности деформации. Изменение внутренней энергии за цикл $\Delta U_ц$ определяли по соотношению

$$\Delta U_ц = \Delta W_ц - \Delta Q_ц$$

Для облегчения сравнения гистерезиса в образцах с различным содержанием жестких блоков все параметры относили к работе первичного растяжения W_1, определяя таким образом долю механической работы, затраченную на изменение того или иного параметра. Определение проводили для первых пяти циклов. Сравнение параметров первого и пятого циклов дает представление о гистерезисных свойствах исходных и размягченных образцов.

[1] Числовые обозначения образцов соответствуют содержанию жесткого блока; например, образец ПУЭ-11 содержит 11% жестких блоков.

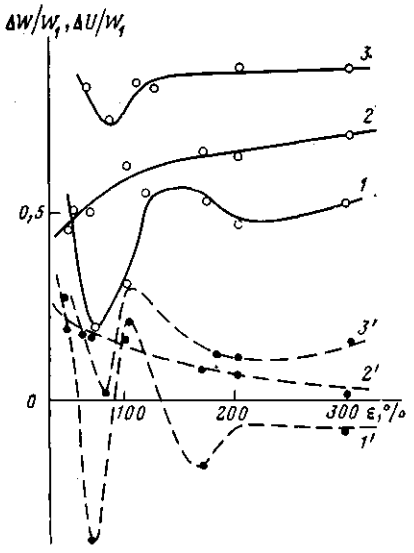

Рис. 3

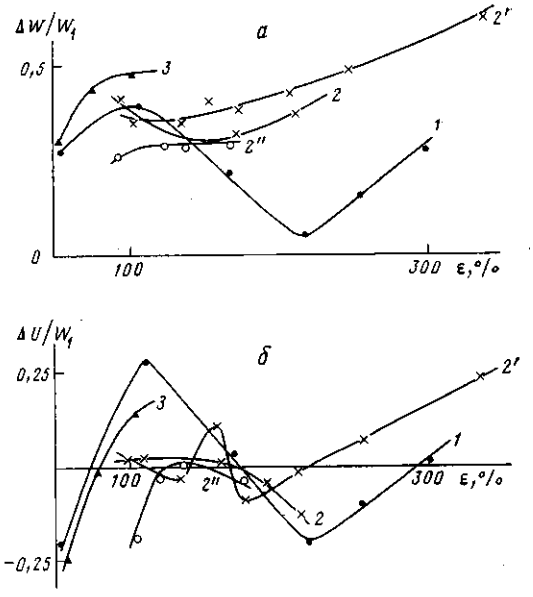

Рис. 4

Рис. 3. Деформационные зависимости параметров гистерезиса $\Delta W/W_1$ (*1–3*), $\Delta U/W_1$ (*1′–3′*) для ПУЭ, содержащих 18 (*1*, *1′*), 33 (*2*, *2′*) и 58% жестких блоков (*3*, *3′*)

Рис. 4. Деформационные зависимости параметров гистерезиса $\Delta W/W_1$ (*а*) и $\Delta U/W_1$ (*б*) для размягченных образцов ПУЭ, содержащих 18 (*1*), 33 (*2*, *2′*, *2″*) и 45% жестких блоков (*3*); размягчение 500 (*2*) и 800% (*2′*, *2″*); *2′* – образец отожжен 1 ч при 100°

На рис. 2 представлены концентрационные зависимости параметров гистерезиса исследуемых систем. Видно, что наименьшие гистерезисные эффекты наблюдаются при 20%-ном содержании жестких блоков. При этом большая часть работы, затраченной на размягчение, рассеивается в виде тепла, так как энергетические эффекты малы (рис. 2, кривые *2*, *3*). Увеличение механического гистерезиса при переходе к ПУЭ-11, очевидно, вызвано отсутствием физических сшивок — сегрегированных жестких блоков, поскольку образец ПУЭ-11 является гомогенным [11]. Такое заключение согласуется с высокими остаточными удлинениями в этом образце. Повышение содержания жесткого компонента до 30% и более также вызывает рост гистерезисных потерь, однако здесь он сопровождается резким увеличением энергетических изменений $\Delta U_ц$, приводящих к повышению внутренней энергии системы в результате первого цикла деформации. При этом доля механической работы, затраченной на энергетические изменения, возрастает не так резко, достигая в ПУЭ-58 30%.

Наблюдаемый эффект аналогичен эффектам, сопровождающим размягчение других ТЭП [7, 8]. Поскольку энергетическая составляющая гибкого компонента, определяемая особенностями конформационного строения его макромолекул и обусловливающая характер его термоупругости, имеет отрицательное значение [11], то это дает основание предполагать, что и в ПУЭ размягчение обусловлено процессами, связанными с перестройкой доменов. Интенсивность таких процессов резко увеличивается при концентрации жестких блоков $\varphi_ж > 30\%$. По-видимому, размягчение этих образцов не связано с образованием дискретных доменов, а сопровождается их перестройкой и пластической деформацией под действием приложенных напряжений.

В случае бутадиен-стирольного, ПБУ и ПЭ-термоэластопластов наиболее интенсивное поглощение энергии наблюдается на начальных стадиях деформации [7, 8, 13]. В исследуемых системах аналогичная зависимость обнаруживается только в ПУЭ-33 (рис. 3). В остальных образцах деформационные зависимости энергетических параметров гистерезиса пред-

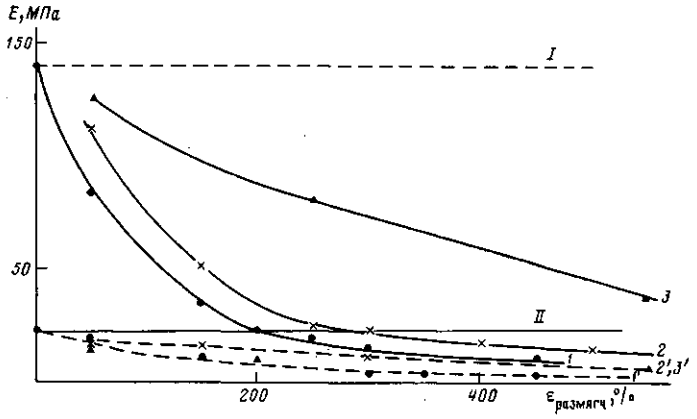

Рис. 5. Зависимость начального модуля размягченных образцов от их предварительной деформации при различном времени восстановления: 0 (*1*, *1'*): 10 (*2*, *2'*) и 30 мин (*3*, *3'*) при содержании жестких блоков 45 (*1–3*) и 33% (*1'–3'*). Прямые I и II соответствуют значениям $E_{исх}$ для образцов ПУЭ-45 и ПУЭ-33

ставляют собой сложные кривые с несколькими экстремумами. Такие же экстремумы наблюдаются и для механических и тепловых параметров. На этих зависимостях можно выделить несколько областей, соответствующих 50—70 (*1*), (50—70)—(100—120) (*2*) и (100—120)—(170—200)% (*3*). В ПУЭ-18 энергетические изменения в широком интервале деформаций отрицательны, а положительные значения наблюдаются лишь в узких областях (рис. 3). Это свидетельствует о том, что жесткие домены дают вклад в энергетические характеристики в основном в этих областях. Для ПУЭ-33 и ПУЭ-58 значения $\Delta U_п$ везде положительны, следовательно, вклад доменов осуществляется на всех стадиях деформации. Следует отметить, что в первом цикле деформации общий уровень потерь в ПУЭ заметно ниже, чем в ПБУ [7], тогда как для пятого цикла наблюдается обратное соотношение (рис. 4).

Неожиданным результатом явилось то, что несмотря на общее падение гистерезисных эффектов к пятому циклу, экстремумы на деформационных зависимостях сохраняются и в размягченных образцах они обнаруживаются даже для тех составов, для которых в исходных образцах не проявляются. Так, на рис. 4 представлены деформационные зависимости для размягченного ПУЭ-33. На них также отчетливо просматриваются три области. При этом положение областей зависит от температурно-временно́й предыстории образца. Полученные результаты, очевидно, следует связать с нестабильностью свойств размягченных полиэфируретанов, т. е., по-видимому, даже при комнатной температуре время восстановления размягченных ПУЭ в противоположность бутадиен-стирольному и полиэфирному ТЭП сравнимо с временем эксперимента.

Такое заключение подтверждается быстрым восстановлением модуля образца после размягчения. Из рис. 5 видно, что при комнатной температуре выдерживание размягченных образцов после снятия нагрузки в течение 10 мин уже приводит к заметному восстановлению модуля упругости независимо от степени размягчения, а 30 мин достаточно, чтобы модуль восстановился на 50%. Из представленного графика также видно, что при размягчении интенсивное изменение модуля происходит до 200%-ной деформации. При этом в ПУЭ-45 значение E уменьшается в 7 раз, тогда как в ПУЭ-33 в 2 раза.

Было использовано несколько приемов для стабилизации свойств размягченных образцов: отжиг (T=100°) и введение мочевинных групп (химическая модификация жесткого блока) улучшающих фазовое разделение системы. Они не дали положительного результата. Как и следовало ожидать, отжиг лишь перевел систему в новое структурное состояние, такое же нестабильное к приложенному напряжению. Химическая модификация

привела к некоторому уменьшению экстремумов, однако они сохранились.

Таким образом, проведенные исследования показали, что вклад жестких доменов в процесс циклического растяжения как исходных, так и размягченных образцов вызывает неоднородность их механического поведения. Этот вклад, определяемый механической предысторией и содержанием жестких блоков, обусловливает гистерезисные свойства системы. Взаимодействие между гибким и жестким компонентами осуществляемое в ПУЭ посредством водородных связей, приводит к нестабильности механического поведения размягченных систем, которое зависит от времени и степени размягчения.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Allport D. C., Janes W. H.* Block Copolymers. L., 1973. P. 620.
2. *Bonart R., Morbitzer L., Muller E. H.* // J. Macromolec. Sci. Phys. 1974. V. 9. № 3. P. 447.
3. *Abuzahr S., Wilkes G. L., Ophir L.* // Polymer. 1982. V. 23. № 7. P. 1077.
4. *Тарасов С. Г., Годовский Ю. К.* // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 9. С. 1879.
5. *Kawai H., Hashimoto T.* // Contemporary Topic in Polymer Sci. 1979. V. 3. P. 245.
6. *Bonart R.* // Colloid and Polymer. Sci. 1981. V. 259. № 9. P. 926.
7. *Бессонова Н. П., Миронова Н. Н.* // Тез. докл. I Всесоюз. конф. «Смеси полимеров». Иваново, 1987. С. 98.
8. *Годовский Ю. К., Конюхова Е. В., Бессонова Н. П., Тарасов С. Г.* // Междунар. конф. по каучуку и резине: Препринт А48. М., 1984.
9. *Kolterborn J. C., Soong D. S.* // Polymer Engng Sci. 1982. V. 22. № 11. P. 654.
10. *Paik Sung C. S., Smith T. W., Hu C. B., Nak-Ho Sung* // Macromolecules. 1980. V. 13. № 1. P. 117.
11. *Годовский Ю. К., Бессонова Н. П., Миронова Н. Н., Летуновский М. П.* // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 5. С.
12. *Годовский Ю. К.* Теплофизические методы исследования полимеров. М., 1976. 240 с.
13. *Годовский Ю. К., Тарасов С. Г.* // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 9. С. 2097.

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

Поступила в редакцию 30.X.1987

EVALUATION OF THE CONTRIBUTION OF RIGID DOMAINS INTO THE HYSTERESIS PROPERTIES OF POLYESTERURETHANES

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

Summary

Thermodynamics of softening and hysteresis phenomena in PU elastomers of various composition having various mechanical prehistory have been studied by strain calorimetry method. Contribution of the rigid phase into the strain mechanism of PU elastomers affecting the hysteresis properties is shown to depend on its mechanical prehistory and on the content of the rigid component. This contribution results in heterogeneity of mechanical behaviour both of initial and softened samples. Unstability of behaviour of softened systems is assumed to be related with the interaction of flexible and rigid components.