

УДК 541.64 : 539.2

© 1990 Б. Я. Тейтельбаум, А. Т. Губайдуллин, Т. А. Ягфарова,
Н. П. Апухтина, Л. А. Черкасова

**ПОЛИЭФИРУРЕТАНЫ НА ОСНОВЕ
1,5-НАФТИЛЕНДИИЗОЦИАНАТА.
СТРУКТУРА И ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ**

Синтезированы полиэфируретановые термоэластопласты на основе олигобутиленадипината $\bar{M}_n \sim 2000$, 1,5-нафтилендизоцианата и 1,4-бутандиола при различных соотношениях функциональных групп. Исследования рентгеновской дифракции в больших и малых углах свидетельствуют о сохранении кристалличности диолуретанового сегмента при разрушении характерной доменной структуры выше 200°. Полученные данные указывают на то, что текучесть полимера наступает не в результате плавления доменов или достижения взаимной растворимости микрофаз, а вследствие термической диссоциации внедоменных уретановых связей. Кристаллическое поле стабилизирует уретановые группы и водородные связи внутри доменов. Избыток групп NCO при синтезе благоприятно влияет на термическую стойкость полимера.

Среди диизоцианатов, используемых для синтеза полиэфируретанов (ПЭУ), нередко упоминается 1,5-нафтилендизоцианат (НДИ) [1, 2]. Наличие конденсированных ароматических ядер в этом соединении служит благоприятным фактором для формирования в полимерной цепи жестких сегментов, что является обычно предпосылкой получения уретановых термоэластопластов [3]. Такого рода материалам приписывается структурная модель с сегрегацией микрофаз, в которой ассоциаты диолуретановых сегментов представляют собой жесткие домены, связывающие гибкие полиефирные цепи в единую «физическую» сетку [4–6]. Структура ряда термоэластопластов изучена; она соответствует модели и объясняет в общих чертах наблюдаемый комплекс их термомеханических свойств [7–9].

Полиуретаны, синтезированные на основе НДИ, с этой точки зрения не изучались, тогда как можно было ожидать определенного их своеобразия, обусловленного особенностями данного диизоцианата. В данной работе синтезировали и изучали блок-сополимеры из олигобутиленадипината (ОБА) с $\bar{M}_n \sim 2000$, 1,4-бутандиола (БД) и НДИ при стехиометрических соотношениях, либо при избытке реакционноспособных групп в системе. Это достигалось изменением содержания БД при сохранении постоянства мольного соотношения ОБА : НДИ, равного 1 : 2,4 (таблица). Избыток групп – NCO (Δ NCO) обычно вводится с целью образования в ПЭУ редких термолабильных аллофанатных межцепных связей. В настоя-

Состав и некоторые характеристики ПЭУ на основе ОБА, НДИ и БД
(1 : 2,4 : (1,4± Δ))

Образец, №	[БД]	Δ	Температуры переходов (ТМА), °C			ρ_{20} , Г·см ⁻³
			T_c	$T_{пл}$	T_T	
	моль/л					
1	1,7	0,3OH	-45	43	168	1,218
2	1,5	0,1OH	-41	41	174	1,214
3	1,4	0	-46	41	179	1,213
4	1,3	0,1NCO	-43	44	191	1,213
5	1,1	0,3NCO	-41	44	200	1,212

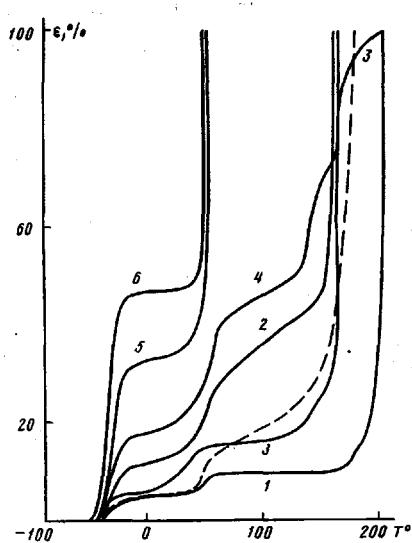


Рис. 1

Рис. 1. ТМА-кривые ПЭУ (ОБА : НДИ : БД = 1 : 2,4 : 1,1) в исходном состоянии (1) и после прогревания до 230° (2, 3), 250° (4), 300° (5) и 320° (6). Образец 3 после прогревания до 230° термостатировали в течение 1 ч при 120°. Штриховая линия – ТМА-кривая для ПЭУ при соотношении ОБА : НДИ : БД = 1 : 1,5 : 0,2

Рис. 2. Фрагменты ТМА-кривых ПЭУ в исходном состоянии (1) и прогретых до 80° (2). $\Delta NCO = -0,3$ (а), 0 (б) и +0,3 моль/л (в, г); г – при периодическом нагружении

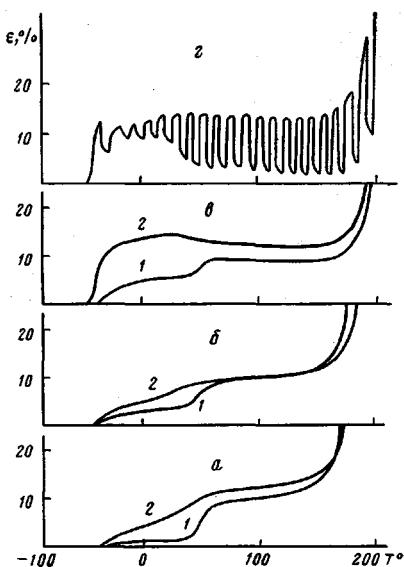


Рис. 2

щей работе изучали также влияние дефицита таких групп (избытка групп ОН). В качестве основных методов исследования использовали термомеханический анализ (ТМА), изучение рентгеновского рассеяния в больших и малых углах.

ТМА выполняли на автоматической установке [10] методом пénéтрации при скорости нагревания 2,5 К/мин и постоянной нагрузке 3,2 МПа. В единичном эксперименте при периодическом нагружении нагрузки 3,264 и 0,064 МПа чередовались каждые 2 мин. Дифрактограммы малоуглового рентгеновского рассеяния получали на приборе КРМ-1, оснащенном коллиматором Кратки (Cu K_{α} -излучение, Ni-фильтр с амплитудной дискриминацией). Дифрактограммы больщеуглового рентгеновского рассеяния (Cu K_{α} -излучение, Ni-фильтр) регистрировали на приборе УРС-50И с использованием сцинтилляционного приемника излучения типа БДС-6. Плотность ПЭУ определяли флотационным методом при 20°.

Для исходных состояний всех изученных ПЭУ получены однотипные ТМА-кривые с тремя отчетливыми переходами. Характерная кривая для одного из полимеров с $\Delta NCO = 0,3$ моль/л приведена на рис. 1 (кривая 1), наиболее информативные фрагменты ТМА-кривых избранных образцов при вариации ΔNCO показаны на рис. 2. Первый из переходов отвечает температуре стеклования T_c , второй, как будет ясно из дальнейшего, связан с плавлением закристаллизованного ОБА-блока. Этот переход (T_{pl}) делит плато высокоэластичности на две части. Уровень низкотемпературной части плато указывает на ослабление закристаллизованности названного блока по мере роста ΔNCO . Значения T_c , как и T_{pl} , для изученных полимеров различаются несущественно (таблица).

Иное наблюдается для третьего перехода: температуры текучести T_t закономерно повышаются с ростом ΔNCO . Нельзя не заметить, что переход к течению не является резким, проявления ползучести можно видеть и в негоризонтальности (выше T_{pl}) плато высокоэластичности: подъем его практически незамечен на кривой 1 рис. 2, в (при $\Delta NCO = 0,3$ моль/л), но достаточно четко проявляется на кривой 1 рис. 2, б и особенно на кривой 1 рис. 2, а.

Приводимые данные соответствуют представлениям о доменной струк-

туре, дополнительно стабилизированной термолабильными межцепочечными сшивками. О том, что последний фактор имеет лишь вспомогательное значение, свидетельствует приводимая на рис. 1 штриховой линией ТМА-кривая для полимера, синтезированного с тем же избытком NCO (0,3 моль/л), но при соотношении компонентов 1 : 1,5 : 0,2; горизонтальное плато на кривой отсутствует.

Для выяснения влияния температурного фактора исследовали образцы, прогретые в режиме ТМА до различных температур и закаленные. В результате прогревания до 80° (рис. 2, а-в, кривые 2) наблюдаются изменения, связанные с плавлением (аморфизацией) ОБА-блока. В образцах, где нет избытка NCO, кристалличность успевает в значительной мере восстановиться в неизотермическом процессе охлаждения при закалке, так что скачок при $T_{\text{пл}}$ исходного полимера (ср. рис. 2, кривые 1) вырождается в плавный переход, охватывающий всю область между T_c и $T_{\text{пл}}$ ОБА.

Необычен результат, полученный для прогретого до 80° образца с $\Delta \text{NCO}=0,3$ моль/л (рис. 2, в, кривая 2). Ввиду меньшей кристаллизационной способности ОБА-фаза при закалке остается аморфной, и на ТМА-кривой в области T_c проявляется резкий подъем. Кристаллизация такого образца в ходе эксперимента происходит под нагрузкой в деформированном состоянии, релаксация внутренних напряжений становится возможной лишь при плавлении. Этим объясняется специфический вид кривой с «обратным ходом» деформации в области плавления ОБА. Показательны данные ТМА в режиме периодического нагружения (рис. 2, г). Рост деформаций в области T_c сопровождается сначала сокращением амплитуд (увеличение жесткости при кристаллизации), а затем — их новым ростом (размягчение вследствие плавления). Достигнутые при этом значения амплитуд остаются постоянными вплоть до развития пластических деформаций, обусловленных переходом к течению.

Поведение ПЭУ после прогревания выше T_c демонстрируется на примере полимера, ранее рассмотренного на рис. 1 (кривая 1). Как и для других исследованных ПЭУ, прогревание до 230, и тем более до 250° (кривые 2 и 4), приводит к утрате свойств эластомера. Однако последующее выдерживание прогретого до 230° образца при 120° — температуре, благоприятной для структурирования, приводит к получению материала, вновь обнаруживающего плато высокоэластичности, хотя и с изменившимися высотой и протяженностью (кривая 3). Это свидетельствует об обратимости происходящих процессов. Прогревание до 300—320° вызывает настолько глубокую деструкцию, что на ТМА-кривых (кривые 5 и 6) проявляется наличие одной лишь фазы ОБА. При закалке эта фаза застеклевывается, а в ходе ТМА при достижении T_c размягчается и затем начинает кристаллизоваться, чему соответствует плато на кривых. При 40—50° образовавшиеся кристаллы ОБА плавятся и остается вязкотекучая масса, пенетрация которой быстро завершается. Возможное присутствие твердых продуктов деструкции в виде диспергированных частиц этому не препятствует.

Доменная структура исходных ПЭУ характеризуется данными малоуглового рентгеновского рассеяния. Дифрактограммы, снятые при различных температурах, до 200° имеют четко выраженный интерференционный пик рассеяния, соответствующий доменной структуре материала [11]. Выше этой температуры пик вырождается, что указывает на распад доменной структуры. На рис. 3 при сопоставлении ПЭУ, не содержащих и содержащих избыток NCO-групп, обращает на себя внимание смещение пика с температурой в первом случае и неизменность его положения во втором. Это свидетельствует о стабилизирующем влиянии химического связывания на доменную структуру полимера, хотя термическая стойкость предполагаемых аллофанатных групп оценивается обычно не выше 130°.

Во всех изученных ПЭУ доменная структура сохраняется до 200°, тогда как по данным ТМА переход к течению наблюдается при более низких температурах. Эти факты требуют признания возможности реализации «химического течения» [12] путем диссоциации внедоменных уретановых связей в условиях силового и теплового воздействия, — процесса,

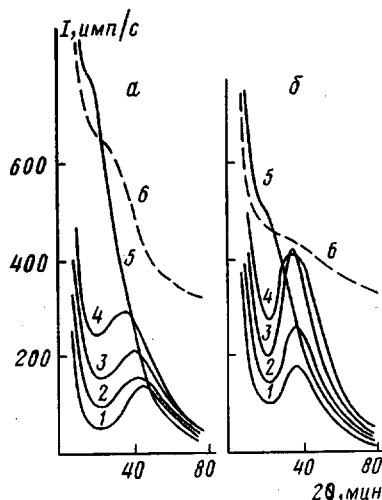


Рис. 3

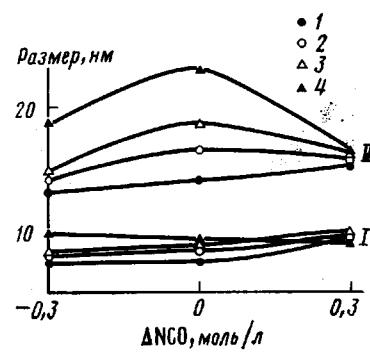


Рис. 4

Рис. 3. Дифрактограммы малоуглового рентгеновского рассеяния для образцов ПЭУ при $\Delta\text{ОН}=0,3$ моль/л (а) и $\Delta\text{NCO}=0,3$ моль/л (б), снятые при 20 (1), 60 (2), 160 (3), 200 (а) и 210 (б) (4), 250° (5). Кривые 6 сняты при 20° после прогревания до 250°, смещены вверх по оси на 300 единиц

Рис. 4. Характеристики доменной структуры ПЭУ в зависимости от ΔNCO по данным малоуглового рентгеновского рассеяния при 20 (1), 60 (2), 160 (3) и 200° (4). I – средний диаметр домена (областей негомогенности); II – среднее междоменное расстояние (большой период)

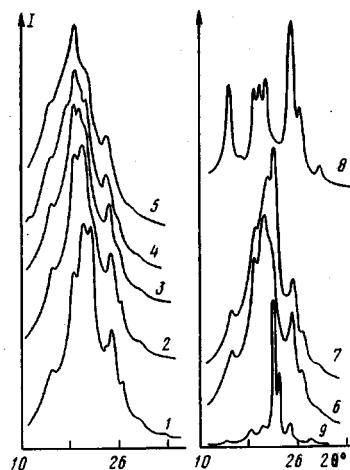
до определенной температуры происходящего обратимо. Избыток групп NCO способствует рекомбинации. Заметим, что на рис. 3, б кривая 4 снята не при 200°, а при 210°, и на ней уже можно видеть признаки начинающегося вырождения рефлекса (чего нет при 200° на рис. 3, а). При 250° доменная структура полностью разрушена во всех ПЭУ (ср. кривые 5) и не восстанавливается при охлаждении.

На рис. 4 приводятся значения некоторых параметров доменной структуры исследованных ПЭУ в зависимости от ΔNCO по данным малоуглового рентгеновского рассеяния¹. Размеры доменов (семейство кривых I) изменяются с температурой мало, особенно при $\Delta\text{NCO}=0,3$. Экстремальный характер изменений большого периода (семейство кривых II) указывает на усиление корреляции (уменьшение дисперсии) при росте избытка как групп NCO, так и групп OH. Если в первом случае это объясняется образованием межцепных химических связей, то во втором приходится допустить усиление межмолекулярных взаимодействий с образованием водородных связей благодаря избыточным группам OH. Данному случаю соответствует более значительная температурная зависимость параметров.

Как ясно из изложенного выше, исследования малоуглового рентгеновского рассеяния дают характеристику дисперской структуры ПЭУ, находящуюся в согласии с данными ТМА. Однако по данным указанных методик невозможно судить о фазовом состоянии диолуретановых доменов. Между тем данные большеуглового рентгеновского рассеяния всех ПЭУ (для одного из них они приводятся на рис. 5, кривые 1–5) определенно указывают не только на закристаллизованность этого сегмента, но и на сохранение кристалличности выше 200°, когда доменная структура разрушается. Наблюдаемые при столь высоких температурах небольшие изменения картины большеуглового рентгеновского рассеяния обратимы.

¹ Использование при этом численных оценок, разработанных на основе одномерной модели [13, 14], представлялось приемлемым [15]. В самом деле, в объеме с диспергированной микрофазой рентгеновский луч проходит такую же последовательность участков с большой и меньшей электронной плотностью, как и в слоистой системе в поперечном направлении. На это обращено внимание также в работе [16].

Рис. 5. Дифрактограммы большеуглового рентгеновского рассеяния образца ПЭУ с $\Delta NCO = 0$, снятые при 20° (1), 60° (2), 130° (3), 200° (4) и 250° (5), а также при 20° после прогревания до 200° (6) и 250° (7). Для сравнения приводятся (в уменьшенном по оси I масштабе) дифрактограммы полиуретана НДИ-БД (8) и ОВА (9), снятые при 20°



Сопоставление дифрактограмм ПЭУ и специально синтезированного из БД и НДИ полимера, соответствующего диолуретановому сегменту, приводит к заключению, что во всех изученных ПЭУ закристаллизованы домены, составленные из этих сегментов. Как показало специальное исследование, упомянутый полимер, для которого на рис. 5 показана только дифрактограмма, снятая при 20° (кривая 8), обладает весьма высокой термостойкостью. Плавления его, как такового, не наблюдается; начинаящаяся выше 300° термическая деструкция сопровождается постепенным понижением интенсивности отдельных рефлексов большеуглового рассеяния.

В ПЭУ наряду с кристаллической фазой, составляющей домены, в некоторой мере закристаллизована и ОВА-матрица, что и проявляется при ТМА. Этим же объясняется и закономерность изменения плотности полимеров ρ_{20} (таблица): образование сетки химических связей при избытке групп NCO затрудняет переход аморфной микрофазы ОВА в кристаллическое (более плотное) состояние. На дифрактограммах большеуглового рассеяния во всех исходных ПЭУ, как это показано на рис. 5 (кривая 1), отмечаются рефлексы кристаллической фазы ОВА (ср. рисунок, кривая 9 из работы [17]). Интенсивность их относительно невелика (она намного выше в образцах, подвергнутых одноосной вытяжке до 200%). В полном соответствии со сказанным, рефлексы фазы ОВА в ряду ПЭУ убывают с ростом ΔNCO . Эти рефлексы исчезают на дифрактограммах, снятых выше $T_{\text{пл}}$ ОВА. Важно отметить, что для образцов, прогретых выше 200° , в которых по данным малоуглового рентгеновского рассеяния доменная структура разрушена (кривая 7), после их охлаждения рефлексы ОВА сильно возрастают. Прогревания до 200° в этом отношении еще недостаточно (кривая 6).

Совокупность полученных данных приводит к заключению, что разрушение доменной структуры происходит вследствие термической диссоциации уретановых групп, связывающих олигоэфирные цепи с кристаллическими диолуретановыми доменами. В результате «освобождается» олигоэфир, получающий возможность реализовать в более полной мере свою кристаллизационную способность, а домены сохраняются как таковые, хотя и утрачивают первоначальную корреляцию взаимного расположения. В благоприятных термических условиях в таких системах протекают рекомбинационные процессы и наблюдается частичное восстановление свойств эластомера.

Весьма важен факт сохранения кристаллической структуры доменов при температурах, значительно превышающих термостойкость внедоменных уретановых связей. Можно утверждать, что наличие кристаллического поля стабилизирует не только уретановые группы, но и водородные связи в диолуретановых доменах. ИК-спектры, снятые для полимера, со-

ответствующего жесткому сегменту, показывают в общем сохранение всех этих связей по меньшей мере до 250°.

Обычно рассматриваются физические факторы термического разрушения доменной структуры, такие как переход доменов в текучее состояние (плавление) или же гомогенизация вследствие повышения взаимной растворимости микрофаз. При этих механизмах доменная структура в принципе обратима, что и является предпосылкой перерабатываемости ТЭП. Настоящее исследование позволяет утверждать, что разрушение доменной структуры может быть вызвано и химическими причинами. При достаточно высокой теплостойкости самих доменов и отсутствии термической гомогенизации микрофаз причиной распада доменной структуры становится термическая диссоциация внедоменных связей. Частичная обратимость такого процесса обусловлена возможностями рекомбинации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Саундерс Дж. Х., Фриш К. К. Химия полиуретанов. М., 1968. 470 с.
2. Райт П., Камминг А. Полиуретановые эластомеры. Л., 1973. 304 с.
3. Апухтина Н. П., Сотникова Э. Н. // Синтетический каучук. 2-е изд./Под ред. Гармонова И. В. Л., 1983. С. 144.
4. Липатов Ю. С., Керча Ю. Ю., Сергеева Л. М. Структура и свойства полиуретанов. Киев, 1970. 280 с.
5. Керча Ю. Ю. Физическая химия полиуретанов. Киев, 1979. 224 с.
6. Термоэластопласти/Под ред. Моисеева В. В. М., 1985. 184 с.
7. Cooper S. L., Tobolsky A. // J. Appl. Polymer Sci. 1966. V. 10. P. 1837.
8. Апухтина Н. П., Тейтельбаум Б. Я., Черкасова Л. А., Ягфарова Т. А., Палихов Н. А. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 11. С. 2481.
9. Тейтельбаум Б. Я., Ягфарова Т. А., Апухтина Н. П., Черкасова Л. А., Зерникова В. И., Палихов Н. А. // Синтез и физикохимия полимеров. Киев, 1973. № 12. С. 127.
10. Тейтельбаум Б. Я. Термомеханический анализ полимеров. М., 1979. С. 62.
11. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Гомза Ю. П., Кругляк Н. П. Рентгенографические методы изучения полимерных систем. Киев, 1982. 296 с.
12. Карагин В. А., Слонимский Г. Л. Краткие очерки по физикохимии полимеров. М., 1967. С. 130.
13. Цванкин Д. Я. // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 11. С. 2078; 2083.
14. Buschenan D. R. // J. Polymer Sci. A-2. 1971. V. 9. № 4. P. 645.
15. Тейтельбаум Б. Я., Магдалев Е. Т., Ягфарова Т. А., Пантелеева В. Н., Апухтина Н. П. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 266, № 2. С. 409.
16. Meuer H., Bonart R. // Progr. Colloid and Polymer Sci. 1985. V. 71. P. 103.
17. Ягфаров М. Ш., Власов В. В., Ягфарова Т. А. // Структура и механические свойства высокомолекулярных соединений. Киев, 1976. С. 18.

Институт органической и физической химии
им. А. Е. Арбузова Казанского филиала АН СССР

Поступила в редакцию
04.07.88

Всесоюзный научно-исследовательский институт
синтетического каучука им. С. В. Лебедева

B. Ya. Teitel'baum, A. T. Gubaidullin, T. A. Yagfarova,
N. P. Apukhtina, L. A. Cherkasova

POLYESTERURETHANES ON THE BASIS OF 1,5-NAPHTHYLENE DIISOCYANATE. STRUCTURE AND THERMAL BEHAVIOUR

Summary

Polyesterurethane thermoelastoplasts have been synthesized from oligobutylene adipate ($M_n \sim 2000$), 1,5-naphthylene diisocyanate and 1,4-butane diol with various ratios of functional groups. Wide- and small-angle X-ray analysis points out keeping of crystallinity of the diol urethane segment after the fracture of the characteristic domain structure (above 200°). These data show that at elevated temperatures the flow of a polymer is not a result of domains melting or mutual solubility of microphases, but a result of thermal dissociation of interdomain urethane bonds, while the crystalline field stabilizes the urethane groups and hydrogen bonds inside domains. The excess of NCO groups improves the thermal stability of a polymer.