

УДК 541.64:536.63

© 1990 г. В. П. Привалко, Е. С. Хаенко, Г. И. Хмеленко,  
В. Я. Веселов, С. Г. Корвяков, Ю. В. Савельев

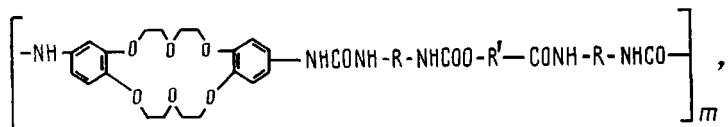
### ТЕПЛОЕМКОСТЬ КРАУН-СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИЭФИРОУРЕТАНОМОЧЕВИН

Методом ДСК в интервале 140–470 К исследовали теплоемкость исходных и закаленных из расплава полиэфироуретаномочевин, содержащих макроциклический полизефир дibenzo-18-краун-6 в основной цепи. Анализ полученных результатов в терминах уравнения Каучмена показал, что природа гибкого сегмента, его ММ и термическая предыстория образца существенно влияют на процесс микросегрегации в исследованных полимерах и проявление конформационных перестроек в краун-эфирных фрагментах макроцепи.

Введение макроциклических фрагментов в основную цепь полимеров позволяет придавать им уникальные свойства, сочетающие качества ВМС с селективной способностью к комплексообразованию по отношению к ионам металлов и небольшим молекулам [1]. В силу особенностей строения сегментированных ПУ присутствие в основной цепи краун-эфиров приводит к образованию полимера, состоящего из фрагментов различной жесткости: жесткого изоцианатного, менее жесткого краун-эфирного и гибкого полизефирного, каждый из которых обладает способностью к самостоятельной релаксации, что может влиять на свойства полимера [2, 3].

Цель настоящей работы – изучение методом ДСК влияния химической природы и ММ гибкого блока, а также термообработки полиэфироуретаномочевин (ПЭУМ), содержащих в основной цепи фрагмент макроциклического полизефира дibenzo-18-краун-6, на их фазовое состояние и температуры переходов.

Элементарное звено исследуемых полимеров имеет следующий вид:



где  $R = -\text{C}_6\text{H}_4\text{---CH}_2\text{---C}_6\text{H}_4-$ ;  $R' = \left[ -\text{CH}_2\text{---CH---O---} \right]_n$  для ПЭУМ-1/430,

ПЭУМ-1/1050 и ПЭУМ 1/2100 (последняя цифра отвечает ММ гибкого блока);  $R' = [-\text{CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---}]_n$  для ПЭУМ-2,  $M=400$ ;  $R' = [-\text{OC---}(CH_2)_4\text{---COO---}(CH_2)_2\text{---O---}]_n$  для ПЭУМ-3,  $M=430$ .

Синтез ПЭУМ осуществляли в две стадии. Первая стадия заключалась в получении форполимера взаимодействием 4,4'-дифенилметандиизоцианата с олигоэфирными различной химической природы и разной ММ. Использовали олигооксипропиленгликоли (ОПГ) с  $M=430, 1050, 2100$  (ОПГ/430, ОПГ/1050, ОПГ/2100 соответственно), олигоэтиленгликоловадипинат (ОЭА) с  $M=430$  (ОЭА/430), олигооксиэтиленгликоль (ОЭГ) с  $M=400$  (ОЭГ/400). На второй стадии к полученным форполимерам добавляли расчетное количество раствора диаминодibenzo-18-краун-6 (ДАДБК) в ДМФА. Пленки ПЭУМ готовили из растворов полимеров в ДМФА на тefлоновых подложках; раствор полимера предварительно дегазировали в течение нескольких часов при комнатной температуре при пониженном давлении. Исходный ДАДБК (смесь *цис*- и *транс*-изомеров) получали нитрованием товарного реагента ДБК концентрированной

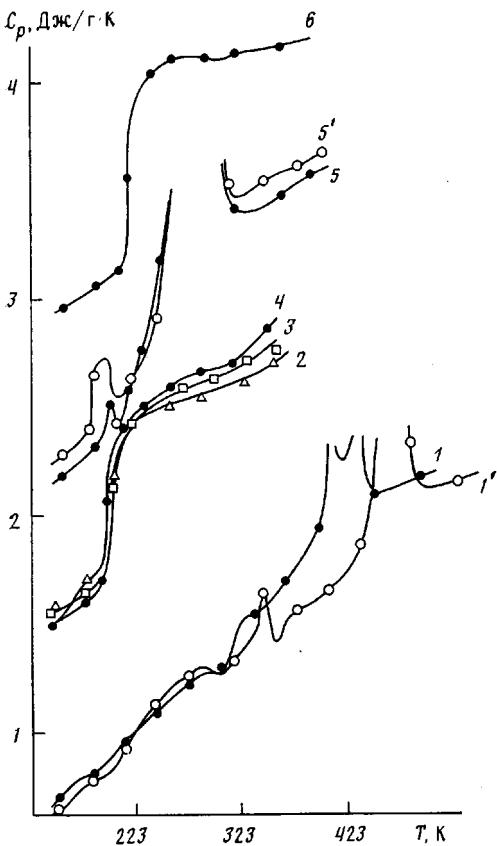


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости исходных компонентов: ДАДБК (1, 1'), ОПГ/2100 (2), ОПГ/1050 (3), ОПГ/430 (4), ОЭГ/400 (5, 5'), ОЭА/430 (6). Кривые 1' и 5' получены для закаленных образцов. Графики смещены на 0,7 Дж/г·К

азотной кислотой в смеси хлороформа и ледяной уксусной кислоты с последующим восстановлением полученных нитропроизводных гидразин-гидратом на никеле Ренея в диоксане [4].

Теплоемкость исходных и закаленных в жидким азоте образцов ПЭУМ измеряли в интервале 140–470 К методом ДСК на диатермической оболочке [5]. Скорость нагревания 2 К/мин, относительная погрешность измерения <4%.

На температурной зависимости теплоемкости исходного ДАДБК (рис. 1) наблюдали слабый экзотермический процесс в области 170–190 К, эндотермическую релаксацию в области 290–325 К и два мощных эндотермических пика с максимумами при 415 и 425 К в области плавления (тепловой эффект плавления  $\Delta H_{\text{пл}}=37,3$  Дж/г). Закалка приводит к некоторому смещению низкотемпературных аномалий, а также к резкому повышению температуры плавления и теплоты плавления кристаллической фазы (соответственно  $T_{\text{пл}}=466$  К и  $\Delta H_{\text{пл}}=76,6$  Дж/г). Судя по полученным данным, в исходном (приготовленном кристаллизацией из раствора) и в закаленном из расплава образцах ДАДБК реализуются различные полиморфные модификации кристаллической фазы диамина. Равновесной температуре перехода низкотемпературной модификации 1 в высокотемпературную модификацию 2 ( $T^*$ ) отвечает равенство их изобарно-изотермических потенциалов ( $\Delta G_1=\Delta G_2$ ), которые можно оценить по формуле Хоффмана [6]

$$\Delta G = \Delta H_{\text{пл}} T^* (T_{\text{пл}} - T^*) / T_{\text{пл}}^2 \quad (1)$$

Записав уравнение (1) для каждой из модификаций и приравняв их [7], находим  $T^*=525$  К. Этот результат означает, что низкотемпературная и высокотемпературная модификации кристаллической фазы

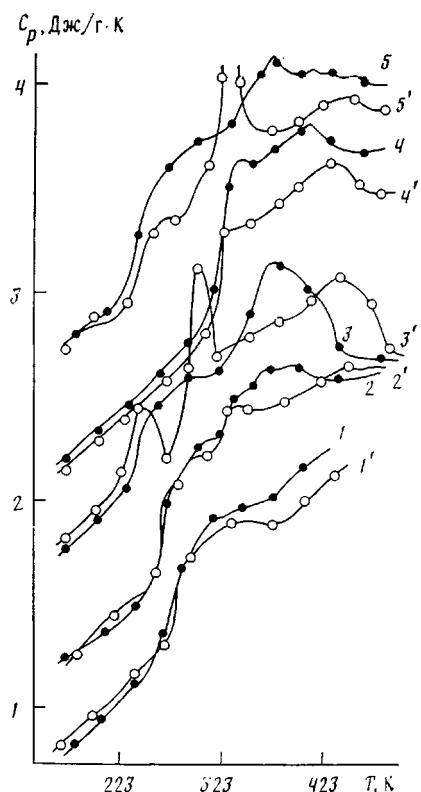


Рис. 2

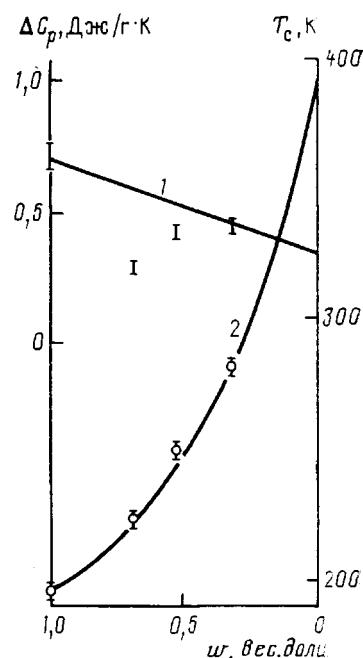


Рис. 3

Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости ПЭУМ-1/430 (1, 1'), ПЭУМ-1/1050 (2, 2'), ПЭУМ-1/2100 (3, 3'), ПЭУМ-2 (4, 4') и ПЭУМ-3 (5, 5'). Кривые 1'-5' получены для закаленных из расплава образцов. Графики смещены на 0,5 Дж/г·К

Рис. 3. Зависимость скачка теплоемкости при стекловании  $\Delta C_p$  (1) и температуры стеклования  $T_c$  (2) от весовой доли гибких фрагментов  $w$  в исследуемых образцах ряда ПЭУМ-1

ДАДБК являются монотропными (иначе говоря, переход из одной модификации в другую необратим).

На кривых теплоемкости всех исследованных ОПГ при  $T_c=195\pm 2$  К наблюдаются скачки теплоемкости, высота которых проявляет тенденцию к уменьшению при переходе от ОПГ/430 ( $\Delta C_p=0,77$  Дж/г·К) к ОПГ/2100 ( $\Delta C_p=0,68$  Дж/г·К). В температурном интервале  $T>T_c$  после начального линейного участка теплоемкость начинает изменяться нелинейно (рис. 1), что можно объяснить повышением тепловой подвижности макромолекул в расплаве благодаря уменьшению густоты сетки межмолекулярных водородных связей с участием концевых гидроксильных групп. Это предположение согласуется с результатами исследования низкомолекулярных ОПГ методами вискозиметрии и ИК-спектроскопии [8, 9].

Теплоемкость ОЭА/430 в целом изменяется с температурой как и ОПГ/430 (рис. 1), в то время как для исходного образца ОЭГ/400 после небольшого скачка теплоемкости при  $T_c=193$  К имеет место эндотермический процесс плавления кристаллической фазы с максимумом при  $T_{\text{пл}}=280$  К и  $\Delta H_{\text{пл}}=114$  Дж/г. Близкие значения были получены в работе [10]. Закалка из расплава ОЭГ/400 привела к повышению скачка теплоемкости при стекловании на 0,14 Дж/г·К и появлению экзотермического эффекта «холодной» кристаллизации (рис. 1), после которого наблюдали процесс плавления с  $T=280$  К и  $\Delta H=114$  Дж/г.

На кривых теплоемкости всех исходных образцов ПЭУМ отсутствуют эндотермические эффекты плавления, что свидетельствует о полном по-

давлении способности к кристаллизации ДАДЕК и ОЭГ/400 в составе макромолекулы ПЭУМ. В исследованном температурном интервале проявляется несколько процессов энталпийной релаксации (рис. 2), наиболее заметные из которых можно отнести к стеклованию смешанных фаз олигоефиров и жестких фрагментов макроцепи (диамин + диизоцианат) различного состава: обогащенной олигоефирам (низкотемпературная область) и обогащенной жесткими фрагментами (высокотемпературная область).

При анализе этих данных заметим, что прежде всего в ряду ПЭУМ-1 высокотемпературная релаксация слабее всего проявляется в образце ПЭУМ-1/430. Это означает, что единственная область скачкообразного изменения теплоемкости относится к стеклованию гомогенной (однофазной) смеси гибких и жестких сегментов номинального состава (весовая доля гибких фрагментов  $w=0,32$ ). Полагая, что скачок теплоемкости при стекловании двухкомпонентной однофазной смеси аддитивно зависит от состава [11], по экспериментальным значениям  $\Delta C_p=0,70\pm 0,05$  Дж/г·К для исходных ОПГ ( $w=1,0$ ) и  $\Delta C_p=0,45\pm 0,05$  Дж/г·К для ПЭУМ-1/430 ( $w=0,32$ ) находим  $\Delta C_{p2}=0,35\pm 0,05$  Дж/г·К для гомополимера жестких фрагментов ( $w=0$ ). Найденное таким образом значение  $\Delta C_{p2}$  позволяет теперь определить соответствующую температуру стеклования  $T_{c2}$  по уравнению Каучмена для однофазных смесей [11]:

$$\ln T_c = [w \ln T_{c1} + (1-w) \ln T_{c2} K_c] / [w + (1-w) K_c], \quad (2)$$

где  $K_c=\Delta C_{p2}/\Delta C_{p1}$ . Расчетное значение  $T_{c2}=390\pm 7$  К практически совпадает с экспериментальными ( $T_{c2}=387$  К [3]).

Как видно из рис. 3, экспериментальные значения  $T_c$  для всех исследуемых исходных образцов ПЭУМ-1 удовлетворительно описываются уравнением (2). Обращают на себя внимание, однако, заниженные (по сравнению с аддитивными) значения скачков теплоемкости при  $T_c$  для образцов ПЭУМ-1/1050 и ПЭУМ-1/2100 (рис. 3), а также появление на кривых теплоемкости процессов высокотемпературной релаксации (рис. 2). Эти результаты свидетельствуют о возникновении структурной микрогетерогенности этих образцов, состоящих из областей номинального состава, стеклование которых наблюдается при низких температурах, и областей иного состава, оценить который можно по температурному положению высокотемпературного процесса. Например, из сопоставления экспериментального ( $\Delta C_p=0,43\pm 0,05$  Дж/г·К) и аддитивного ( $\Delta C_p^0=0,53$  Дж/г·К) скачков теплоемкости при низкотемпературном стекловании образца ПЭУМ-1/1050 вытекает, что в этом процессе принимает участие около 80% массы образца в виде гомогенной фазы номинального состава ( $w=0,52$ ), а остальные 20% с  $T_c=320\pm 5$  К, согласно уравнению (2), приходятся на фазу, обогащенную жесткими фрагментами ( $w'=0,20$ ). Аналогичные оценки для образца ПЭУМ-1/2100 показали, что он наполовину состоит из фазы номинального состава ( $w=0,69$ ) и наполовину — из фазы, обогащенной жесткими фрагментами ( $w'=0,15$ ). Отсюда следует, что термодинамическое «сродство» олигоефирных и жестких фрагментов ПЭУМ ухудшается с ростом ММ олигоефира.

Закалка образцов ПЭУМ-1/430 и ПЭУМ-1/1050 заметно не изменяет кривые теплоемкости в области низкотемпературной релаксации, хотя смешает высокотемпературный процесс для ПЭУМ-1/1050 в область более низких температур (рис. 2). В то же время закалка предварительно прогретого образца ПЭУМ-1/2100 приводит к разительным изменениям: низкотемпературное стеклование смешается на 8 К в область более низких температур; высокотемпературное, напротив, уменьшается по интенсивности и смешается в область 390 К и появляются промежуточные экзотермический и эндотермический процессы с максимумами соответственно при 253 и 285 К (рис. 2). Анализ перечисленных данных позволяет сделать вывод о том, что в низкотемпературном процессе принимает участие 45% общей массы образца состава  $w=0,75$ , в высокотемпературном — индивидуальная микрофаза жестких фрагментов макроцепи ( $w=0$ ) в количестве 10–15% и оставшееся количество участвует в про-

межуточных релаксациях. Механизм промежуточных релаксаций остается неясным, однако не исключено, что имеют место кооперативные конформационные перестройки типа упорядочения (экзоэффект) и последующего разупорядочения (эндоэффект) макроциклов с примыкающими к ним олигоэфирными фрагментами макроцепи.

Как и для образца ПЭУМ-1/430, на кривой теплоемкости исходного образца ПЭУМ-2 наряду со слабовыраженным высокотемпературным процессом наблюдается скачок теплоемкости в области более низких температур, который, однако, имеет меньшую ширину и смешен в сторону повышенных температур (по сравнению с соответствующим процессом в ПЭУМ-1/430 на 15 К (рис. 2). В рамках уравнения (2) последний эффект можно частично объяснить различием состава (так, при прочих равных условиях переход от ПЭУМ-1/430 с  $w=0,32$  к ПЭУМ-2 с  $w=0,30$  должен сопровождаться повышением расчетных значений  $T_c$  от 282 до 287 К), но более существенным, по-видимому, можно считать различие «сродства» ОПГ и ОЭГ к жестким фрагментам цепи ПЭУМ.

Наконец, для исходного образца ПЭУМ-3 обнаружены две области энтальпийной релаксации при 226 и 325 К (рис. 3). Подставив значение  $T_{c1}=214$  К и  $\Delta C_{p1}=0,85\pm 0,05$  Дж/г·К для исходного ОЭА/430 (рис. 1) в уравнение (2) можно показать, что низкотемпературный и высокотемпературный процессы в ПЭУМ-3 относятся к стеклованию гомогенных фаз состава  $w'=0,77$  и  $w'=0,17$  соответственно (при номинальном составе  $w=0,32$ ). Это несоответствие можно объяснить меньшим (по сравнению с простыми олигоэфирами) термодинамическим сродством ОЭА/430 к жестким фрагментам макроцепи ПЭУМ, что приводит к микрофазовому разделению на области разного состава.

Для оценки относительного содержания  $v$  микрообластей разного состава как и раньше будем сравнивать экспериментальные ( $\Delta C_p$ ) и аддитивные ( $\Delta C_p^0$ ) скачки теплоемкости в соответствующих интервалах стеклования. Для высокотемпературной фазы состава  $w'=0,17$  по  $\Delta C_p=-0,20$  Дж/г·К и  $\Delta C_p^0=0,44$  Дж/г·К находим  $v=0,45$ . Отсюда следует, что в эту фазу входит  $v(1-w')/(1-w)=54\%$  всех имеющихся в системе жестких и  $vw'/w=25\%$  гибких (олигоэфирных) фрагментов. Если предположить, что все оставшиеся в наличии 75% гибких фрагментов вошли в состав низкотемпературной микрофазы с  $w'=0,77$ , то для этого потребуется лишь ~10% жестких фрагментов. В этом случае  $\Delta C_p^0=-0,25$  Дж/г·К, в то время как в эксперименте получено  $\Delta C_p=-0,52$  Дж/г·К. Обнаруженное расхождение можно объяснить лишь при условии, что в стекловании при  $T_c=226$  К принимают участие не только гибкие и жесткие фрагменты макроцепи, входящие в состав гомогенной микрофазы с  $w'=0,77$ , но и оставшиеся 35% жестких фрагментов, которые не вошли в состав двух гомогенных микрофаз с  $w'=0,17$  и 0,77. Судя по полученным данным, исходный образец ПЭУМ-3 состоит из непрерывной фазы состава  $w'=0,17$ , включений состава  $w'=0,77$  и промежуточного межфазного слоя состава  $w'=0$ .

Закалка предварительно прогретого образца ПЭУМ-3 не изменяет положения низкотемпературной релаксации, однако наблюдается уменьшение скачка теплоемкости до значения, близкого к аддитивному (рис. 2). Высокотемпературный процесс несколько уменьшается по интенсивности и смешается в область 373–423 К, а в промежуточном температурном интервале после слабого экзотермического процесса возникает сильный эндотермический процесс с максимумом при 310 К (рис. 2). Эти результаты позволяют предположить, что закаленный образец ПЭУМ-3 состоит из гомогенной смешанной квазифазы состава  $w'=0,77$  и двух существующих фаз жестких фрагментов ( $w'=0$ ), также различающихся по составу. Принимая во внимание, что жесткие фрагменты ПЭУМ состоят из диаминных и дизоцианатных блоков, каждый из которых в принципе может в результате самоассоциации выделяться в индивидуальную микрофазу, вполне вероятно, что в высокотемпературной релаксации при 373–423 К участвует микрофаза жестких фрагментов, обогащенная дизоцианатными блоками, а промежуточный эндотерми-

ческий процесс при 310 К обусловлен конформационным переходом в диаминных фрагментах, в котором принимают участие соседние по макроцепи диизоцианатные блоки.

Таким образом, ПЭУМ с краун-эфирными фрагментами в основной макроцепи представляют собой микрогетерогенные аморфные системы, глубина микрорасслоения в которых определяется совместимостью олигоэфирных и жестких фрагментов макроцепи. Она повышается по мере увеличения ММ олигоэфира одной и той же химической природы в ряду ПЭУМ-1, а также при переходе от простых олигоэфиров к сложному такой же ММ. Высокотемпературная термообработка усиливает процесс микросегрегации и способствует проявлению конформационных превращений в краун-эфирных блоках макроцепи ПЭУМ.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хираока М. Краун-соединения. Свойства и применения. М., 1986. 363 с.
2. Керча Ю. Ю. Физическая химия полиуретанов. Киев, 1979. 224 с.
3. Cowie J. M. G., Wu H. H. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 7. P. 2116.
4. Греков А. П., Веселов В. Я., Журило А. А. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 6. С. 471.
5. Годовский Ю. К. Теплофизические методы исследования полимеров. М., 1976. 216 с.
6. Hoffman J. D. // J. Chem. Phys. 1958. V. 29. № 5. P. 1192.
7. Привалко В. П. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 6. С. 1235.
8. Кузнецов В. П., Лесневская Л. В., Петрова В. А., Коган В. В., Вилесова М. С. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 1. С. 213.
9. Barlow A. J., Erginsav A. // Polymer. 1975. V. 16. № 1. P. 110.
10. Afifi-Effat A. M., Hay J. N. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1972. V. 68. № 4. P. 656.
11. Couchman P. R. // Macromolecules. 1978. V. 11. № 6. P. 1156.

Институт химии высокомолекулярных  
соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
06.05.89

V. P. Privalko, Ye. S. Khaenko, G. I. Khmelenko, V. Ya. Veselov,  
S. G. Korvyakov, Yu. V. Savel'ev

#### HEAT CAPACITY OF CROWN-CONTAINING POLYETHERURETHANEUREAS

#### Summary

Heat capacity of initial and quenched from the melt polyetherurethaneureas containing macrocyclic dibenzo-18-crown-6 polyether in the backbone has been studied by the DSC method in the 140–470 K range. Analysis of obtained results in terms of the Kauchmen equation shows the essential effect of the nature of the flexible segment, its MM and thermal prehistory of a sample on the microsegregation process in polymers under study and manifestation of conformational rearrangements in crown-ether fragments of the macrochain.