

УДК 541.64.539.2

## АНИЗОТРОПИЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ И СТРУКТУРА ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ

© 1993 г. А. Е. Грищенко, В. К. Турков, А. Е. Нестеров

Санкт-Петербургский государственный университет  
199164 Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9

Поступила в редакцию 24.03.93 г.

Изучены теплофизические свойства полизифирмочевиноуретанов. Теоретически и экспериментально исследованы зависимости отношения коэффициентов теплопроводности вдоль  $\lambda_{\parallel}$  и поперек  $\lambda_{\perp}$  оси растяжения от степени растяжения  $\kappa$ . Обнаружено, что при малых  $\kappa$   $\lambda_{\parallel}/\lambda_{\perp} < 1$ , а при  $\kappa \rightarrow \infty$  отношение  $\lambda_{\parallel}/\lambda_{\perp}$  возрастает и достигает насыщения. Обнаруженные закономерности интерпретируются в рамках двухфазной модели полизифирмочевиноуретана, состоящих из образованных жесткими блоками доменов, погруженных в матрицу, состоящую из гибких блоков. Так как молекулярные фрагменты жестких блоков в доменах ориентированы перпендикулярно осям наибольшей вытянутости доменов, при ориентации доменов вдоль оси растяжения жесткие блоки ориентируются перпендикулярно оси растяжения, что приводит к  $\lambda_{\parallel}/\lambda_{\perp} < 1$ . С ростом  $\kappa$  домены разрушаются и молекулярные фрагменты ориентируются параллельно оси растяжения. Разрушение (разборка) доменов с увеличением  $\kappa$  осуществляется по экспоненциальному закону. Молекулярные цепочки полизифирмочевиноуретана характеризуются значениями анизотропии теплопроводности  $\lambda_{\parallel}/\lambda_{\perp}$ , существенно превосходящими  $\lambda_{\parallel}/\lambda_{\perp}$  других полимеров, что связано с наличием большого числа сопряженных связей и ароматических циклов в молекулярных фрагментах жестких блоков полиуретанов.

### ВВЕДЕНИЕ

Известно, что тепловое сопротивление ориентированных аморфных полимеров вдоль оси растяжения существенно меньше, чем в перпендикулярном направлении [1, 2]. Это объясняется тем, что при растяжении полимеров ковалентные связи ориентируются преимущественно вдоль оси растяжения, в то время как в перпендикулярном направлении связь молекулярных цепочек осуществляется за счет слабых ван-дер-ваальсовых взаимодействий соседних цепей. Экспериментально этот факт обнаруживается при сравнении коэффициентов теплопроводностей вдоль  $\lambda_{\parallel}$  и поперек  $\lambda_{\perp}$  оси ориентационной вытяжки. Оказывается, что  $\lambda_{\parallel}/\lambda_{\perp} > 1$ . При этом с ростом степени вытяжки  $\kappa$  аморфных полимеров величина  $\lambda_{\parallel}/\lambda_{\perp}$  увеличивается и достигает насыщения при больших  $\kappa$ .

Для частично кристаллических полимеров наблюдается "аномальная" зависимость  $\lambda_{\parallel}/\lambda_{\perp}$  от  $\kappa$ , связанная с ориентацией кристаллитов, в которых фрагменты молекулярных цепей ориентированы перпендикулярно осям максимальной вытянутости кристаллитов [3, 4]. Естественно, что при ориентации кристаллитов вдоль оси растяжения полимера молекулярные фрагменты ориентируются перпендикулярно этой оси. При увеличении степени вытяжки происходит разрушение кристаллитов, "освобождение" молекулярных фрагментов и их ориентация уже вдоль оси растяжения.

В работах [3, 4] эта необычная зависимость  $\lambda_{\parallel}/\lambda_{\perp}$  от степени растяжения  $\kappa$  была обнаружена при исследовании ПЭ.

Представляется интересным исследовать другой класс полимеров, в частности сегментированных ПУ, в которых происходит микрофазовое разделение в результате сегрегации жестких блоков в домены с соответствующей степенью упорядочения этих блоков в доменах [5 - 11]. В принципе в таких системах должны наблюдаться эффекты, аналогичные обнаруженным в работах [3, 4]. Следовательно, результаты исследования зависимости  $\lambda_{\parallel}/\lambda_{\perp}$  от степени вытяжки  $\kappa$  к ПУ могут служить источником информации о надмолекулярной структуре ПУ и кинетике структурных изменений в процессе вытяжки.

В настоящей работе исследованы теплофизические свойства образцов полизифирмочевиноуретанов (ПЭМУ) с разным соотношением жестких и гибких блоков в молекулярной цепи [7, 8].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Общая химическая формула ПЭМУ имеет вид



Здесь R – остаток олигоуретандиамида (БД-3), равный  $-R'NHC(O)OR''OC(O)NHR'$ ;

$R'$  – остаток 4,4'-дифенилметандиизоцианата (МДИ), равный  $-C_6H_4CH_2C_6H_4-$ ;

$R''$  – остаток полифурита (ПФ), равный  $-[(CH_2)_4O]_{14}(CH_2)_4-$ ;

$R'''$  – остаток тетрабутандиола, равный  $-[(CH_2)_4O]_3(CH_2)_4-$ .

Синтез полимеров осуществляли взаимодействием МДИ со смесью олигоуретандиамина с ПФ в 10%-ном растворе в ДМФА. Пленки получали методом полива на тефлоновой подложке при 343 К.

Молярное соотношение гидроксил- и аминосодержащих ингредиентов, т.е. БД-3 и ПФ, изменяли через 0.1 моль; оно составляет 1.0 : 0 для образца 1; 0.9 : 0.1 для образца 2; 0.8 : 0.2 для образца 3; 0.7 : 0.3 для образца 4; 0.6 : 0.4 для образца 5; 0.5 : 0.5 для образца 6; 0.4 : 0.6 для образца 7; 0.3 : 0.07 для образца 8; 0.2 : 0.8 для образца 9 и 0.1 : 0.9 для образца 10.

Теплофизические характеристики исследуемых образцов определяли следующим образом [3]. Исследуемую пленку закрепляли в зажимах в механизме, предназначенном для растяжения образца. На ориентированные в результате растяжения пленки ПЭМУ снизу наносили тонкий слой легкоплавящегося вещества – ПЭГ ( $M = 10^3$ ,  $T_m = 36^\circ\text{C}$ ). Точечный источник тепла в виде нагреваемой иглы подносили сверху перпендикулярно поверхности пленки. Температуру источника регулировали с помощью электронагревателя. Регулировочный механизм давал возможность изменять расстояние между иглой и пленкой, что позволяло осуществлять контакт источника тепла с пленкой в течение заданного промежутка времени. Образцы размещали в термостате, в котором поддерживали температуру на несколько градусов ниже температуры вещества-индикатора. При распространении теплового потока от точечного источника на нижнем слое-индикаторе образовалась фигура плавления, представляющая собой изотерму плавления. Фигура плавления имела вид эллипса и дала возможность в каждом случае определять отношение коэффициентов теплопроводности вдоль  $\lambda_{||}$  и перпендикулярно  $\lambda_{\perp}$  оси растяжения [2]

$$\frac{\lambda_{||}}{\lambda_{\perp}} = \left( \frac{a}{b} \right)^2,$$

где  $a$  и  $b$  – оси эллипса плавления вдоль и перпендикулярно оси растяжения соответственно.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены зависимости  $\lambda_{||}/\lambda_{\perp}$  от степени вытяжки пленок ПЭМУ  $\kappa = l/l_0$  ( $l_0$  и  $l$  – длина исходного и растянутого образцов). Видно, что приведенные зависимости немонотонны. При этом для исходного образца  $\lambda_{||}/\lambda_{\perp} = 1$ . Для большинства образцов в области малых значений

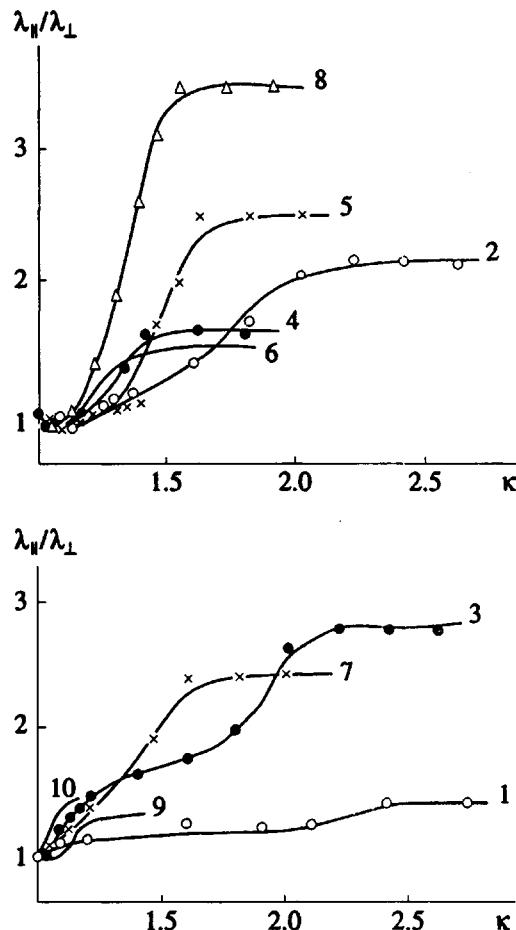


Рис. 1. Экспериментальные зависимости  $\lambda_{||}/\lambda_{\perp}$  от  $\kappa$ . Цифры у кривых соответствуют номерам образцов.

$\kappa$  ( $\kappa < 1.2$ ) величина  $\lambda_{||}/\lambda_{\perp} < 1$ . При дальнейшем увеличении  $\kappa$  значения  $\lambda_{||}/\lambda_{\perp}$  возрастают, достигая насыщения.

Такой необычный ход зависимости  $\lambda_{||}/\lambda_{\perp}$  от  $\kappa$  может быть объяснен исходя из сложной морфологии исследованных образцов. Молекулярные цепи ПЭМУ состоят из термодинамически жестких блоков (ЖБ), чередующихся с гибкими развязками, что и обусловливает их способность к микрофазовому разделению. В работах [7 - 11] показано, что ЖБ образуют домены, в которых молекулярные фрагменты ориентированы преимущественно перпендикулярно оси максимальной вытянутости доменов. Самые домены располагаются в матрице, образованной молекулярными цепочками гибких блоков.

На рис. 2 показана молекулярная модель исследованного полимера ПЭМУ.

Очевидно, что представленные на рис. 1 зависимости  $\lambda_{||}/\lambda_{\perp}$  от  $\kappa$  обусловлены ориентацией анизотропных элементов структуры ПЭМУ в процессе вытяжки. Анизотропия теплопроводности элементов структуры ПЭМУ может быть

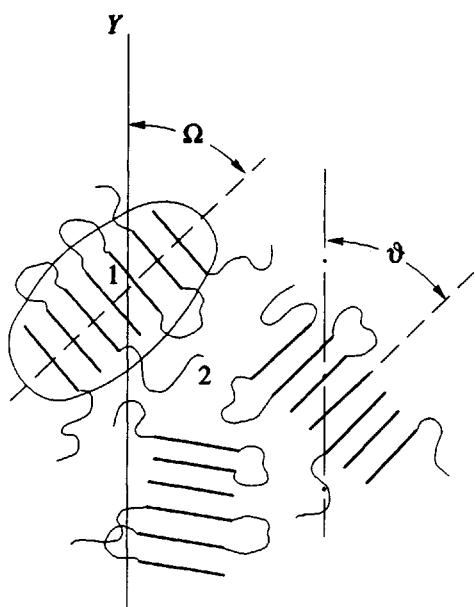


Рис. 2. Молекулярная модель ПЭМУ. 1 – домены, 2 – матрица,  $Y$  – направление растяжения,  $\Omega$  – угол ориентации домена,  $\vartheta$  – угол ориентации ЖБ относительно  $Y$ .

выражена с помощью тензора [3, 4]. При этом преимущественная ориентация элементов структуры приводит к макроскопической анизотропии теплопроводности  $\Delta\lambda = \lambda_{\parallel} - \lambda_{\perp}$ .

Обозначив коэффициенты теплопроводности вдоль элементов структуры  $\lambda_{\parallel}^0$ , а поперек элементов  $\lambda_{\perp}^0$ , можно определить вклад в макроскопическую анизотропию теплопроводности  $\Delta\lambda$ :

$$\Delta\lambda = F(\vartheta) (\lambda_{\parallel}^0 - \lambda_{\perp}^0), \quad (1)$$

$$F(\vartheta) = \frac{1}{2} (3\overline{\cos^2\vartheta} - 1), \quad (2)$$

где  $\overline{\cos^2\vartheta}$  – средний квадрат косинуса угла ориентации элемента структуры относительно оси вытяжки,  $F(\vartheta)$  – функция ориентации молекулярных цепей.

Допустим, что растяжение пленок осуществляется в направлении оси  $Y$ . Если  $\kappa = l/l_0 = 1$ , то домены ориентированы хаотично. При этом  $\overline{\cos^2\Omega} = 1/3$ , а функция ориентации доменов  $\frac{1}{2} (3\overline{\cos^2\Omega} - 1) = 0$ .

Для оценки эффективной функции ориентации необходимо учесть эффекты, связанные с ориентацией доменов, их разрушением (разборкой) в процессе вытяжки, ориентацией “освободившихся” цепей ЖБ при разрушении доменов и ориентацией молекулярных цепей гибких блоков, составляющих матрицу. Для образцов с не-

большой концентрацией гибких блоков вкладом последнего механизма в анизотропию теплопроводности можно пренебречь.

Для простоты условимся, что в исходных образцах все ЖБ связаны в домены и ориентированы строго перпендикулярно осям доменов (рис. 3). Кроме того, предположим, что разрушение доменов осуществляется, начиная с самых малых степеней растяжения, и продолжается до самых больших значений коэффициента  $\kappa$ . При растяжении образцов происходит ориентация доменов вдоль оси растяжения. Это приводит к ориентации ЖБ перпендикулярно оси растяжения. Функция ориентации (2) при этом может служить количественной мерой ориентации ЖБ. Видно, что при  $\kappa = 1$  функция ориентации ЖБ равна нулю, поскольку  $\overline{\cos^2\vartheta} = 1/3$ . При полной ориентации доменов  $\vartheta = \pi/2$ ,  $\overline{\cos^2\vartheta} = 0$  и  $F(\vartheta) = -1/2$ .

В работе [4] показано, что изменение функции ориентации, а также разрушение надмолекулярных структур при растяжении полимерного материала происходят по экспоненциальному закону с ростом  $\kappa$ . Исходя из этого нетрудно показать, что функция ориентации ЖБ, входящих в домены, может быть выражена следующим образом:

$$F_0(\vartheta) = -\frac{1}{2} (1 - e^{\beta(1-\kappa)}). \quad (3)$$

Функция ориентации ЖБ, “освобожденных” в результате разрушения доменов, равна

$$\Phi_0(\vartheta) = 1 - e^{\beta(1-\kappa)}. \quad (4)$$

Здесь  $\beta$  – коэффициент, характеризующий механическую прочность доменов.

Вклад функции ориентации  $F_0(\vartheta)$  в эффективное значение функции ориентации ЖБ  $\mathcal{F}(\vartheta)$  будет пропорционален числу неразрушенных доменов, а вклад функции  $\Phi_0(\vartheta)$  пропорционален концентрации “освобожденных” ЖБ при заданной степени вытяжки  $\kappa$ .

Так как разрушение доменов происходит по экспоненте [3], число неразрушенных доменов  $N$  в образце, подверженном растяжению, можно выразить соотношением

$$N = N_0 e^{\beta(1-\kappa)}, \quad (5)$$

где  $N_0$  – число доменов в исходном образце.

Видно, что с увеличением  $\kappa$  число  $N$  уменьшается и при  $\kappa \rightarrow \infty$  стремится к нулю.

При этом концентрация  $\phi$  “свободных” ЖБ, естественно, повышается с ростом  $\kappa$ , т.е. зависимость  $\phi$  от  $\kappa$  можно выразить следующим образом:

$$\phi = 1 - e^{\beta(1-\kappa)}. \quad (6)$$

Тогда эффективную (результатирующую) функцию ориентации ЖБ с учетом формул (3) - (6) можно представить в виде

$$\begin{aligned} \mathcal{F}(\vartheta) &= \frac{N}{N_0} F_0(\vartheta) + \phi \Phi_0(\vartheta) = \\ &= [1 - e^{\beta(1-\kappa)}] \left[ 1 - \frac{3}{2} e^{\beta(1-\kappa)} \right]. \end{aligned} \quad (7)$$

На рис. 3 приведены зависимости  $\mathcal{F}(\vartheta)$ , построенные по формуле (7), от степени растяжения полимерного материала.

Как видно из рис. 1, при малых степенях растяжения отношение  $\lambda_{\parallel}/\lambda_{\perp}$  оказывается меньше единицы. С ростом  $\kappa$  величина  $\lambda_{\parallel}/\lambda_{\perp}$  для всех образцов возрастает и достигает насыщения.

Обозначив  $\lim_{\kappa \rightarrow \infty} \lambda_{\parallel}/\lambda_{\perp} = \lambda_{\parallel}^0/\lambda_{\perp}^0$  и воспользовавшись формулой (1), нетрудно убедиться, что экспериментальная зависимость эффективной функции ориентации  $\mathcal{F}(\vartheta)$  от  $\kappa$  в первом приближении может быть представлена в виде

$$\mathcal{F}(\vartheta) = \left( \frac{\lambda_{\parallel}}{\lambda_{\perp}} - 1 \right) \left( \frac{\lambda_{\parallel}^0}{\lambda_{\perp}^0} - 1 \right)^{-1}. \quad (8)$$

На рис. 4 показаны экспериментальные функции ориентации  $\mathcal{F}(\vartheta)$ , вычисленные по формуле (8), при различных значениях  $\kappa$ . На этом же рисунке изображены и теоретические зависимости  $\mathcal{F}(\vartheta)$  от  $\kappa$  (7).

Сравнение экспериментальных и теоретических зависимостей иллюстрирует их качественное соответствие. Видно, что при малых  $\kappa$  функции  $\mathcal{F}(\vartheta)$  принимают отрицательные значения. Теоретическая формула (7) также предсказывает, что в области малых  $\kappa$   $\mathcal{F}(\vartheta) < 0$ .

Общий характер зависимостей  $\mathcal{F}(\vartheta)$  от  $\kappa$  соответствует теоретическим зависимостям. Так, например, экспериментальная функция  $\mathcal{F}(\vartheta)$  для образца 2 хорошо описывается формулой (7) при  $\beta = 2$ , а для образца 5 при  $\beta = 4$ . Очевидно, что сравнение теории и опыта имеет смысл для образцов с большими значениями концентрации ЖБ.

Видно, что не всегда экспериментальные значения  $\lambda_{\parallel}/\lambda_{\perp}$  при малых  $\kappa$  становятся меньше единицы. Также видно, что иногда экспериментальные кривые немонотонны (рис. 1, кривые 1, 3). По-видимому, на экспериментальные зависимости  $\mathcal{F}(\vartheta)$  от  $\kappa$  существенно влияет способ получения пленок и предыстория образцов. Само по себе это обстоятельство свидетельствует о том, что метод анизотропии теплопроводности может служить чувствительным методом оценки особенностей молекулярной и надмолекулярной структур полимерных материалов.

Обращают на себя внимание большие значения  $\lambda_{\parallel}^0/\lambda_{\perp}^0$ , достигающие величины 3.5 (например,

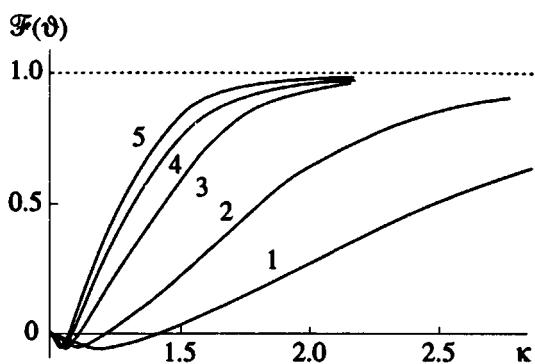


Рис. 3. Теоретические зависимости эффективной функции ориентации от степени растяжения  $\kappa$  (7).  $\beta = 1$  (1); 2 (2); 4 (3); 5 (4) и 6 (5).

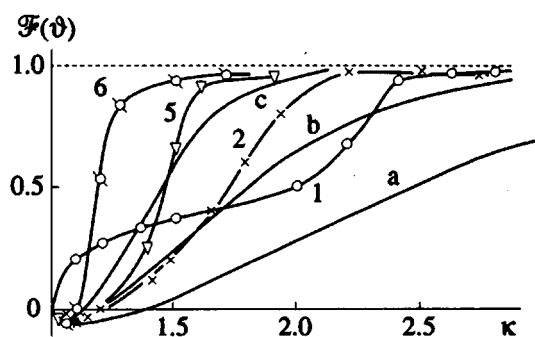


Рис. 4. Сравнение экспериментальных зависимостей  $\mathcal{F}(\vartheta)$  от  $\kappa$  с теоретическими. a, b, c – теоретические зависимости (7):  $\beta = 1$  (a), 2 (b) и 4 (c). Цифры у кривых соответствуют номерам образцов.

для образца 8). Эта величина в ~2 раза превосходит аналогичную величину для ПЭ ( $\lambda_{\parallel}^0/\lambda_{\perp}^0 = 1.6$ ) [3, 4], что указывает на существенную роль внутримолекулярной теплопроводности ПЭМУ. Последнее является следствием большого числа сопряженных связей и ароматических циклов в молекулярных фрагментах жестких блоков полиуретанов.

Таким образом, учет специфической надмолекулярной структуры блок-сополимеров, содержащих мезогенные группы в основной цепи и склонных к микрофазовому расслоению, оказывается плодотворным при описании теплофизических свойств таких полимерных систем.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Годовский Ю.К. Теплофизика полимеров. М.: Химия, 1982.
- Новиченок Л.Н., Шульман З.П. Теплофизические свойства полимеров. Минск: Наука и техника, 1971.

3. Грищенко А.Е., Афонин С.Н., Николаев В.Я., Лапин Г.А., Сказка В.С. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 3. С. 614.
4. Грищенко А.Е. // Высокомолек. соед. (в печати).
5. Ношай А., Мак-Грат Дж. Блок-сополимеры. М.: Мир, 1980.
6. Керча Ю.Ю. Физическая химия полиуретанов. Киев: Наук. думка, 1979.
7. Турков В.К., Липатников Н.А., Забоева Л.Н., Нестеров А.Е., Грищенко А.Е. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 7. С. 499.
8. Турков В.К., Кирьянова Н.А., Нестеров А.Е., Грищенко А.Е. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 1. С. 171.
9. Bonart R. // Angew. Makromol. Chem. 1977. B. 58/59. No. 2. S. 259.
10. Bonart R. // Polymer. 1979. V. 20. No. 11. P. 1389.
11. Летуновский М.П., Шилов В.В., Гомза Ю.П., Оранская Е.А., Крючков Ф.А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 2. С. 289.

## Anisotropy of Thermal Conductivity and Its Relation to the Structure of Oriented Polyurethanes

A. E. Grishchenko, V. K. Turkov, and A. E. Nesterov

*Institute of Physics, St. Petersburg State University,  
Universitetskaya nab. 7/9, St. Petersburg, 199164 Russia*

**Abstract** – We investigated the thermal properties of poly(esterurethane) samples. The dependence of the ratio of thermal conductivity along  $\lambda_{\parallel}$  and perpendicular  $\lambda_{\perp}$  to the direction of stretching on the draw ratio  $\kappa$  was studied both theoretically and experimentally. It was found that, at small draw ratios  $\kappa$  and at  $\lambda_{\parallel}/\lambda_{\perp} < 1$ , ratio  $\kappa \rightarrow \infty \lambda_{\parallel}/\lambda_{\perp}$  increases until the attainment of saturation. The observed dependences are interpreted in terms of the two-phase model of poly(esterurethane) as a system of domains, which are composed of hard segments, embedded in a matrix of soft segments. Molecular fragments of hard segments are perpendicular to the long axes of the domains. Alignment of the domains along the axis of stretching leads to orientation of hard segments perpendicular to this axis, as a result  $\lambda_{\parallel}/\lambda_{\perp} < 1$ . On the draw ratio increases, the domains break and molecular fragments align along the axis of stretching. It was shown that the breakage of domains depends exponentially on the draw ratio. For poly(esterurethane) molecules, the anisotropy of thermal conductivity  $\lambda_{\parallel}/\lambda_{\perp}$  is much higher than for other polymers. This can be attributed to the large number of conjugated bonds and aromatic rings in the hard segments of polyurethanes.