ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 1995, том 37, № 8, с. 1377 - 1381

ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ДЕФОРМАЦИИ В СЕГМЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИУРЕТАНАХ

© 1995 г. Жинан Хоу*, Ксианквинг Ма*, Ксиан Жанг*, Вей Жу*, Мао Сю*, Ксиаолие Луо **, Дежу Ма**

* Лаборатория физики полимеров, Институт Химии, Академия Синика, Пекин Бейджинг, 100080 Китай

** Отделение физики и материаловедения, Университет науки и технологии Китая, Хейфей, 230026 Китай

Поступила в редакцию 21.09.94 г.

Изучен эффект термостимулированного восстановления деформации для сегментированных полиуретанов, полученных из 4,4'-дифенилметандиизоцианата и толуол диизоционата и содержащих гибкие фрагменты поликапролактона. Обнаружено, что эти сегментированные полиуретаны способны к появлению типичных эффектов памяти формы и способны при этом к восстановлению очень больших деформаций с большой скоростью. Критическая температура восстановления близка к точке плавления кристаллов поликапролактона в исследованных образцах, т.е. около 50 - 60°С. Дана схема, объясняющая способность к эффектам памяти формы для анализируемых сополимеров. Многократные испытания показали, что некоторые слабые сшивки в полиуретане разрываются после первого растяжения и образец может стать после этого динамически идеальной упругой сеткой, способной к практически полному восстановлению деформации.

ВВЕДЕНИЕ

Деформация полимерных пластиков включает в себя две составляющих: остаточную пластическую деформацию и упругую деформацию. Упругая деформация восстанавливается немедленно после разгрузки образца. При нагревании деформированного образца остаточная деформация может восстанавливаться частично или полностью. В этом случае речь идет о термостимулированном восстановлении размеров, важной эксплуатационной характеристике функциональных полимерных материалов. Однако в обычных термопластах количество восстанавливаемой при нагревании деформации, так же как и скорость этого процесса, часто слишком малы для их возможного использования в качестве материалов, обладающих свойством памяти формы.

Существует несколько подходов к решению этой проблемы. Один из них – приготовление композитов с параллельным расположением слоев каучука и пластичного материала. Другой подход подразумевает использование слабо сшитых кристаллических полимеров [1 - 3]. В последнем случае типичным примером является сшивание полиэтилена ионизирующим излучением.

Сегментированные сополимеры построены из чередующихся фрагментов гибких и жестких сегментов [2 - 5]. Обычно сегментированные сополимеры ведут себя как термопластичные эластомеры. Мы полагаем, что введение в сегментированный сополимер гибких сегментов с температурами стеклования или плавления, лежащих выше комнатной температуры, может привести к созданию материала, обладающего способностью к эффекту памяти формы.

В данной работе представлены результаты, полученные для двух различных сегментированных полиуретанов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сегментированные полиуретаны получали двустадийным синтезом, включающим реакцию концевых гидроксильных групп поликапролактона (**ПКЛ**) с диизоцианатами и последующую реакцию в растворе с удлинителем цепи 1,4-бутандиолом (**БД**) [6]. В данной работе использовали два диизоцианата: 4,4'-дифенилметан диизоцианат (**МДИ**) или 2,6-толуол диизоцианат (**ТДИ**). Полиуретановые образцы на их основе обозначены в тексте как ПУ (МДИ) и ПУ (ТДИ) соответственно. Мольное соотношение между двумя полиуретанами ПКЛ : МДИ : БД или ПКЛ : ТДИ : : БД составляло 1 : 3 : 2.

Характеристики температурных переходов в гибких сегментах ПКЛ для двух исследуемых полиуретанов

Образец	$T_{пл}$, °С	T_c, °С
ПУ (МДИ)	62	19
ПУ (ТДИ)	60	7

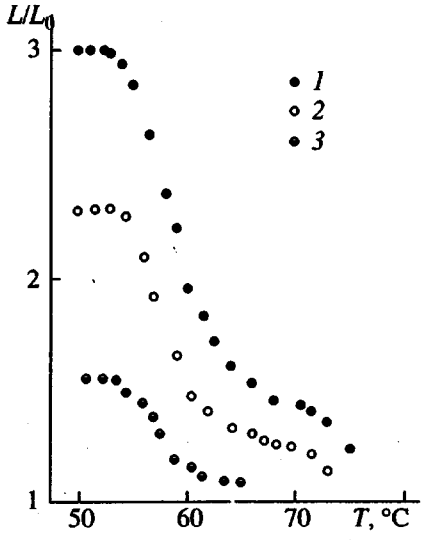

Рис. 1. Кривые восстановления остаточной деформации при нагревании деформированных образцов ПУ(МДИ) с начальной степенью вытяжки 3.0 (*1*), 2.3 (*2*) и 1.5 (*3*).

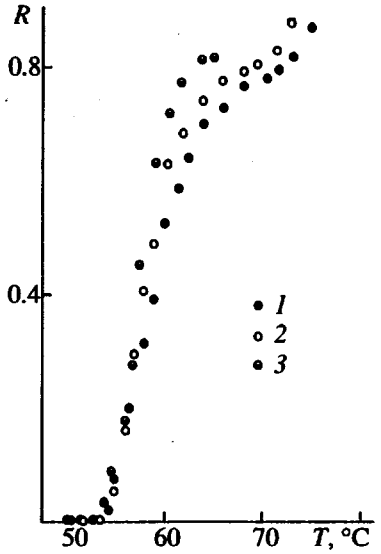

Рис. 2. Температурная зависимость скорости восстановления для ПУ(МДИ) образцов, показанных на рис. 1.

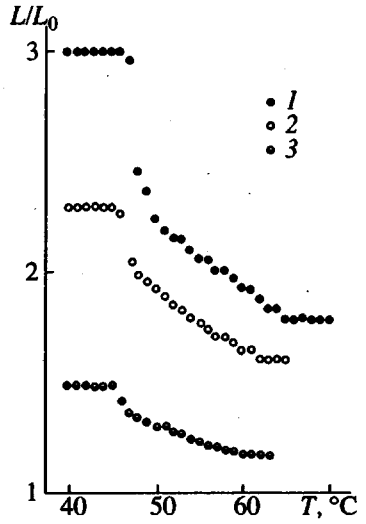

Рис. 3. Кривые восстановления деформации при нагревании деформированных ПУ(ТДИ) образцов с начальной степенью вытяжки 3.0 (*1*), 2.3 (*2*) и 1.5 (*3*).

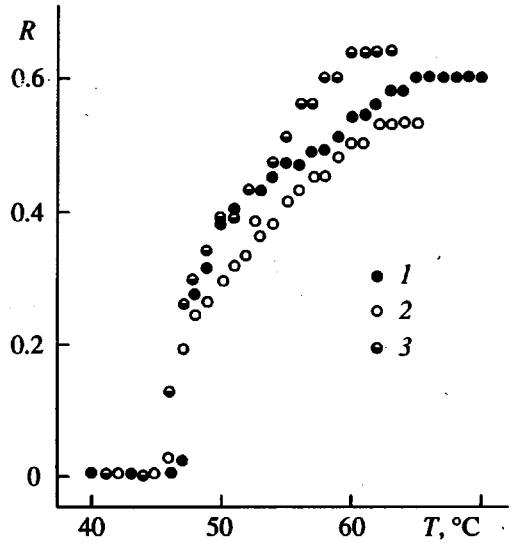

Рис. 4. Температурная зависимость скорости восстановления деформации для ПУ(ТДИ) образцов, показанных на рис. 3.

Пленки толщиной 1 мм получали осаждением из растворов. Образцы для измерения эффектов термостимулированного восстановления формы получали растяжением пленок до различных степеней вытяжки при температурах, превышающих $T_{пл}$ кристаллических сегментов ПКЛ, и последующим охлаждением деформированных пленок в условиях стеснения, т.е. при постоянной длине. За температурным восстановлением следили или прямо под микроскопом или с помощью специального экстензометра. Скорость нагревания была при этом около 1 - 2 град/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные относительно температурных переходов гибких сегментов ПКЛ приведены в таблице для двух полиуретанов. В обоих случаях температура плавления была около 60°С, а температура кристаллизации 19 и 7°С соответственно. Для жестких сегментов точное определение температуры плавления затруднительно, но превышает, по-видимому, 200°С.

Тепловое восстановление деформации можно выразить через изменение степени вытяжки

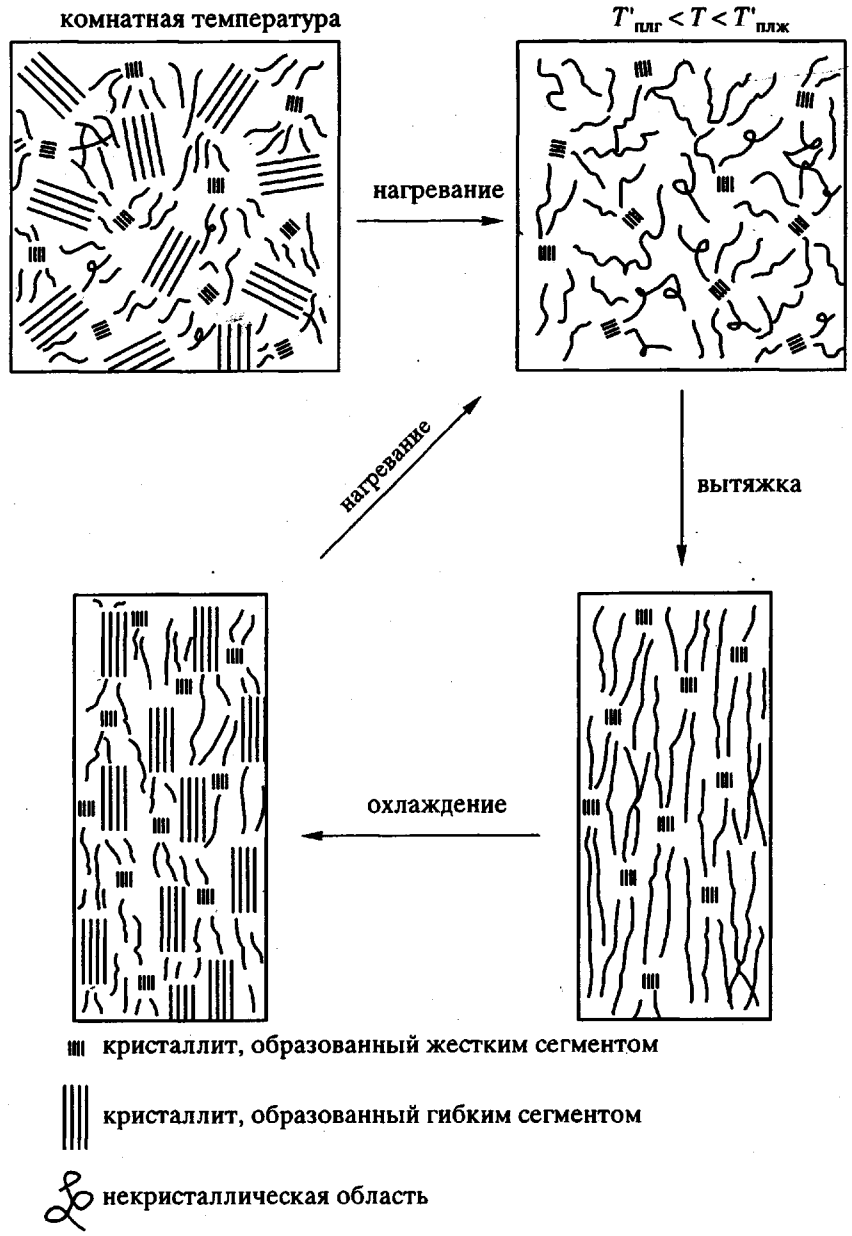

Рис. 5. Схематическое изображение эффектов памяти формы для сегментированных полиуретанов.

образца L/L_0 с температурой, где L и L_0 соответствует длине образца во время нагревания и перед вытяжкой. На рис. 1 представлены кривые термовосстановления ПУ (МДИ) образцов с различными величинами исходной деформации. При низких температурах величина деформации не меняется, а затем резко уменьшается при достижении температуры около 55°C, т.е. температуры, близкой к температуре плавления кристаллов ПКЛ сегментов в ПУ (МДИ). По завершении начальной стадии восстановления скорость процесса снижается, и деформация стремится к своему равновесному значению. Видно, что для исследуемых ПУ количество восстановленной деформации достаточно велико. Способность образцов восстанавливать свои исходные размеры может быть охарактеризована также скоростью восстановления R, которая определяется как $R = S_r/S_0$, где S_r и S_0 соответствует восстановленной и исходной (общей) деформации образца соответственно. На рис. 2 представлены результаты, полученные для исследуемых ПУ(МДИ) образцов, которые являются хорошими эластичными материалами. Даже при больших степенях вытяжки восстанавливаемая деформация достигает 90% от общей.

Экспериментальные результаты, полученные для ПУ (ТДИ) образцов, представлены на рис. 3 и 4. Хорошо видно, что их поведение аналогично поведению ПУ(МДИ) образцов, показанному на рис. 1 и 2. Для ТДИ (ПУ) образцов характерна

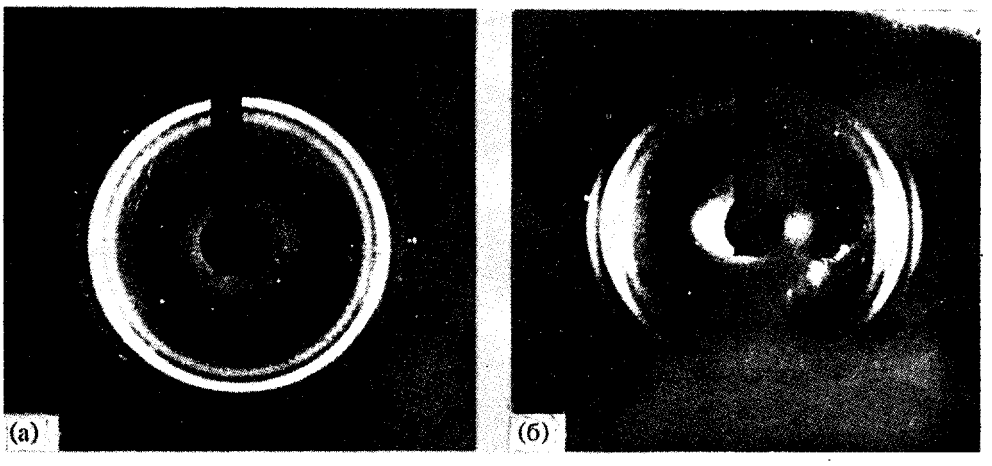

Рис. 6. Дифрактограммы в больших углах образцов ПУ(ТДИ): а – исходный деформированный образец, б – образец после восстановления размеров при нагревании.

более низкая критическая температура восстановления около 47°С, что несколько ниже соответствующей температуры плавления кристаллитов ПКЛ сегментов. Основное и очевидное различие в поведении двух разных полиуретанов состоит в том, что скорость восстановления деформации для ПУ (ТДИ) обычно ниже соответствующей величины для ПУ (МДИ) и составляет около 60% от последней. Эффекты обратимости формы для различных сегментированных полиуретанов, по-видимому, следует отнести к различным структурным характеристикам кристаллических областей в них при комнатной температуре. Кристаллические области, образованные жесткими сегментами, играют роль физических сшивок, в то время как гибкие сегменты способны "замораживать" каучукоподобную упругую деформацию. Схематически роль обоих сегментов представлена на рис. 5. В исходных образцах возможно протекание микрофазового разделения, и оба вида сегментов способны к раздельной кристаллизации и хаотическому распределению кристаллитов по образцу без сколь-либо заметной макроскопической анизотропии. В этом случае при температурах выше температуры плавления кристаллитов гибких сегментов наблюдается каучукоподобная эластичность. Образцы способны восстанавливать свои исходные размеры даже при высоких исходных степенях вытяжки. Однако, если вытянутые образцы охладить до низких температур в изометрических условиях, то это позволяет "заморозить" и сохранить каучукоподобную эластическую деформацию вследствие кристаллизации гибких сегментов. При повторном нагревании подобных образцов происходит плавление кристаллитов гибких сегментов, и запасенная упругая энергия реализует восстановление исходных геометрических размеров образцов.

На рисунке 6а представлены дифрактограммы исходных ПУ (ТДИ) образцов, полученные в широких углах. Хорошо видно, что в основном рентгенограммы содержат информацию о дифракции ПКЛ-кристаллитов. Тот факт, что интенсивность дифракции распределена равномерно при всех азимутальных углах, свидетельствует об отсутствии предпочтительной ориентации кристаллов. Как и предполагалось, очевидная ориентация ПКЛ-кристаллов достигается в вытянутых образцах вдоль направления одноосной вытяжки (рис. 6б). Восстановление деформации под действием температуры приводит к восстановлению исходных размеров образцов, и соответствующие дифрактограммы в широких углах полностью идентичны приведенным на рис. 6а.

Согласно представлениям о существовании кристаллических областей, отвечающих гибким и жестким сегментам, совершенство кристалла, морфология кристаллической фазы и, следовательно, условия кристаллизации должны оказывать существенное влияние на память формы полиуретановых образцов. Различия в способности двух полиуретанов к восстановлению деформации, по-видимому, предполагает, что ПУ(МДИ) домены, состоящие из жестких сегментов и выполняющие роль физических сшивок, более стабильны в процессе растяжения по сравнению с ПУ(ТДИ) доменами. Это означает, что под напряжением происходит полное или частичное разрушение некоторых кристаллитов, построенных из жестких сегментов, и как следствие часть деформации остается невосстановленной пластической деформацией. На рис. 7 представлены результаты повторных испытаний, проведенных для ПУ(МДИ) образцов. При первичной и повторной вытяжке степень вытяжки составляла пять. Во втором эксперименте степень вытяжки рассчитывали с учетом истинной длины образца, полученной после первичного восстановления размеров, а не начальной исходной длины образца L_0. При повторных испытаниях равновесная скорость

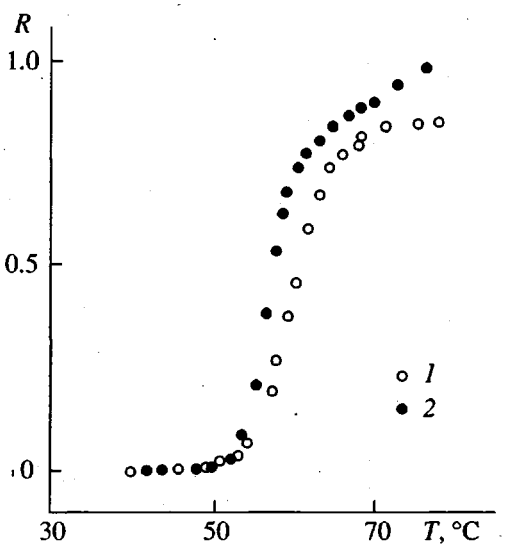

Рис. 7. Повторные испытания ПУ(МДИ) образцов (светлые точки – первый цикл, темные – второй цикл).

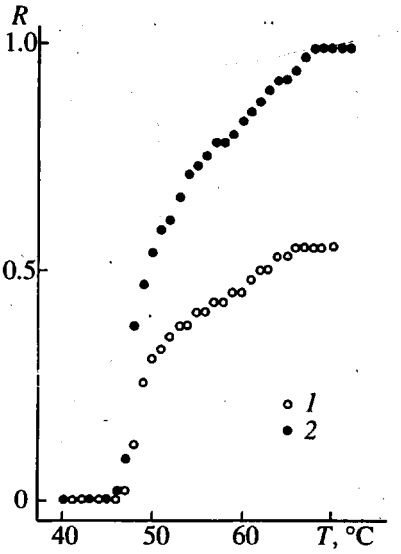

Рис. 8. Повторные испытания ПУ(МДИ) образцов (светлые точки – первый цикл, темные – второй цикл).

восстановления деформации была выше, чем в первом цикле, и достигала 1.0. Это явление еще более ярко выражено для образцов на основе ПУ(ТДИ) (рис. 8). При этом наблюдалось увеличение скорости восстановления деформации от 0.55 до 1.0. Этот результат показывает, что при разрушении некоторого количества "слабых" сшивок в первом цикле образцы становятся динамически идеальными упругими сетками. Их деформация полностью обратима.

Полученные в данной работе результаты показывают, что возможно получение сегментированных сополимеров, проявляющих типичные эффекты термостимулирования памяти формы с высокими скоростями протекания этих процессов. Введение гибких сегментов различной химической природы или различной молекулярной массы в сополимер позволяет получать полимерные материалы, отвечающие различным требованиям. В принципе сегментированные сополимеры, содержащие некристаллическую компоненту с соответствующей температурой стеклования, способны проявлять память формы. При этом не требуется проведения химического сшивания, и эти материалы легко могут быть использованы вторично.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ota S.* // Radiat. Phys. Chem. 1981. V. 18. P. 81.
2. *Ishii M.* // Plastics Age. 1989. June. P. 158.
3. *Ishii M.* // Zairyo Gijutsu. 1989. V. 7. P. 183.
4. *Kishimoto Y.* // Zairyo Gijutsu. 1989. V. 7. P. 192.
5. *Karouji M., Hirata A.* // Plastics Age. 1989. June. P. 173.
6. *Mao R.* Thesis. Department of Applied Chemistry, University of Science and Technology of China, 1985.

Thermally Stimulated Deformation Recovery Effect of Segmented Polyurethanes

Jianan Hou*, Xianqing Ma*, Xian Zhang*, Wei Zhu*, Mao Su*, Xiaolie Luo, Dezhu Ma****

** Polymer Physics Laboratory, Institute of Chemistry*
Academia Sinica, Beijing 100080, China

*** Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China*
Hefei 230026, China

Abstract – The thermally stimulated deformation recovery effect of 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI)- and toluene diisocyanate (TDI)-based segmented polyurethanes with polycaprolactone (PCL) soft segments was investigated. It was found that these segmented polyurethanes may exhibit typical shape memory behavior with very large recoverable deformation and recovery rates. Their critical recovery temperature was around 50 - 60°C, close to the melting temperature of the PCL crystals of the specimens. A schematic diagram was given to describe the shape recovery function of these copolymers. Repeated tests indicate that, after the destruction of some weak crosslinks in the first stretching, the polyurethane specimens may become dynamically ideal elastic networks, and their deformation is almost completely recoverable.