

УДК 221.112

ИЗУЧЕНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И ЕЕ ЭВОЛЮЦИИ В ПРОЦЕССЕ ФИЗИЧЕСКОГО СТАРЕНИЯ ПОЛИУРЕТАНОВ¹

Горбунова М.А.¹, Анохин Д.В.^{1,2}, Зайцев В.Ю.², Комратова В.В.¹,
Грищук А.А.¹, Бадамшина Э.Р.¹

¹*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

²*МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

e-mail: zav@icp.ac.ru

Синтезированы новые сегментированные полиуретановые термоэластопласты, содержащие жесткие полиуретан-мочевинные и мягкие полидиэтиленгликольадипинатные блоки. Выявлены основные особенности их формирования. Используя метод рентгеновской дифракции на малых углах, установлено, что после формования образцы имеют нанодоменную фазово-разделенную структуру, характерную для блок-сополимеров с несовмещающимися блоками. Изменения термодинамических свойств материалов были связаны со структурной эволюцией в процессе длительного старения. Конкурирующая роль кристаллизации и разделения фаз была предложена для объяснения необычного механического поведения материалов.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что процесс физического старения оказывает существенное влияние на механические, термодинамические и другие физические свойства материала [1-6]. Для частично-кристаллических термопластичных полиуретанов (ТПУ) большую роль играют процессы формирования кристаллической фазы и ее медленная реорганизация при комнатной темпера-

¹ Работа выполнена по теме Государственного задания, № гос. регистрации 01201361836

туре [2, 3]. Было замечено, что кристаллические участки оказывают заметное влияние на стеклование и подвижность аморфных сегментов цепи, в результате чего наблюдается повышение температуры стеклования [3]. Кристаллиты создают дополнительную сетку зацеплений, что приводит к повышению модуля упругости таких материалов [5, 6]. Тем не менее, в литературе имеется крайне ограниченное количество сведений по изменению прочностных, тепловых и структурных характеристик ТПУ при длительном хранении. Релаксация ТПУ является сложным многостадийным процессом. В частности, кристаллизация мягкого блока в нанодоменах испытывает определенные ограничения на долю кристаллической фазы, размеры и форму кристаллитов [7-10]. В свою очередь, кристаллизация может разрушать фазово-разделенную морфологию, влияя тем самым на конечную структуру полимера и его свойства [11-13].

Таким образом, целью настоящей работы является исследования структурообразования в сегментированном ТПУ на основе кристаллизующегося полидиэтиленгликольадипинатного блока в процессе старения на микро- и наноуровнях.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Полидиэтиленгликольадипинат (ПДЭГА) предварительно высушивали и дегидратировали при 80 °С в вакууме в течение 4 часов. Содержание ОН-групп, определенное химическим методом [14], составляет 1,7 вес. %. Диизоцианаты (2,4-толуилендиизоцианат (ТДИ), 1,6-гексаметилендиизоцианат (ГМДИ) фирмы «Aldrich» перегоняли в вакууме при 50-55 °С/0,12 мм рт. ст., хранили в запаянных ампулах. 2-амино-1-этанол (ЭА) и 1,4-бутандиол (БД) очищали по стандартной методике [15]. Катализатор дибутилдилауринат олова (ДБДЛО) фирмы «Aldrich» исполь-

зовали без дополнительной очистки. Метиленхлорид (х.ч.) предварительно очищали по стандартной методике [15].

ТПУ получали из ПДЭГА, кристаллизующегося при температуре 57 °С, смеси диизоцианатов симметричного (ГМДИ) и несимметричного строения (ТДИ) и агентов удлинения цепи (БД и ЭА). Реакции проводили в растворе метиленхлорида в присутствии катализатора ДБЛДО в атмосфере аргона при комнатной температуре. Синтез ТПУ проводили в три стадии. В первом реакторе (*стадия 1*) осуществляли синтез макродиизоцианата (МДЦ) взаимодействием ПДЭГА с ароматическим диизоцианатом ТДИ при (NCO/OH=2), далее добавлялись агенты удлинения цепи ЭА и БД. Во втором реакторе (*стадия 2*) проводили синтез линейного полиуретана взаимодействием ПДЭГА с алифатическим ГМДИ. Далее содержимое реакторов смешивалось и добавлялся ГМДИ до NCO/OH=1 с образованием ТПУ (*стадия 3*). По достижении степени превращения по группам NCO (~98 %), реакционную массу выливали в плоскую форму из тефлона и высушивали при 40 °С в течение суток до постоянного веса. Затем вынимали полученную пленку из формы и выдерживали образец в шкафу при 40 °С в течение двух недель. Контроль за полнотой протекания реакции проводили методом ИК-спектроскопии по полному исчезновению полос поглощения изоцианатных ($\nu_{\text{NCO}}=2271 \text{ см}^{-1}$) и гидроксильных групп ($\nu_{\text{OH}}=3620 \text{ см}^{-1}$). Из полученных пленок толщиной 0,7 мм вырубали образцы в форме лопаток (ГОСТ 11262-80), необходимых для проведения физико-механических испытаний.

Температуру плавления, стеклования, кристаллизации ($T_{\text{пл}}$, $T_{\text{с}}$, $T_{\text{кр}}$), удельную энтальпию плавления ($\Delta H_{\text{пл}}$) и кристаллизации ($\Delta H_{\text{кр}}$) определяли из ДСК-анализа с использованием дифференциального сканирующего калориметра DSC 30 Mettler Toledo¹. Образцы сканировались в диапазоне

¹ Измерения проведены в АЦКП ИПХФ РАН Альяновой Е.Е.

от $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+80\text{ }^{\circ}\text{C}$ при скорости нагрева/охлаждения при $5\text{ }^{\circ}\text{C}\text{ мин}^{-1}$. Точность измерений $\pm 10\%$.

Двумерные дифрактограммы регистрировали при помощи детектора Pilatus 300k. Высокотемпературные измерения проводили, используя температурную приставку Linkam LTS 420. Вертикально ориентированные растянутые пленки нагревали в свободном состоянии до заданной температуры со скоростью $30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Анализ полученных двумерных дифрактограмм проводили с помощью пакета программ, созданных авторами в среде Igor Pro (Wavemetrics Inc.) [16].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

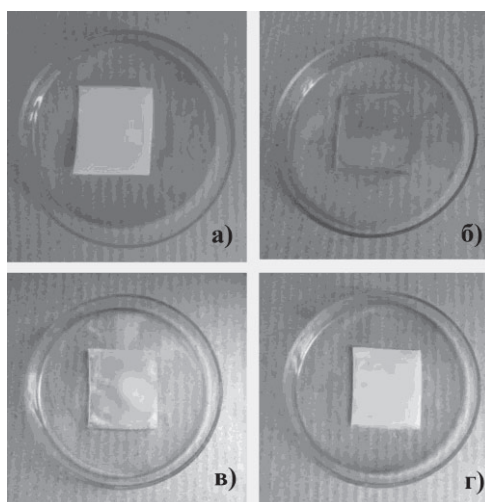


Рис. 1. Фотографии пленки ТПУ перед нагревом (а) и сразу после нагрева до $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ (б), через 20 минут после нагрева (в), через 40 минут после нагрева (г).

Полимерные цепи синтезированного ТПУ содержат гибкие полиэфирные фрагменты ПДЭГА, способные к кристаллизации при температуре ниже $57\text{ }^{\circ}\text{C}$, и жесткие блоки, содержащие остатки БД и ЭА, соединенные соответственно уретановыми и уретан-мочевинными группами с остатками ТДИ и ГМДИ. Эти полярные группы обеспечивают формирование достаточно прочной при обычных условиях сетки физических связей в полимере, сохраняющейся при нагреве до $80\text{--}90\text{ }^{\circ}\text{C}$. Благодаря такой структуре, полимер при комнатной температуре обладает достаточно высокими физико-механическими характеристиками, а также способностью к много-

кратной вытяжке вплоть до 800-900 %. Выше температуры плавления полиэфирного блока полимер переходит в высокоэластическое состояние. Полимер при обычных условиях непрозрачен (рис. 1а), что свидетельствует о его гетерофазной структуре. При температуре выше 57 °С полимер становится прозрачным и эластичным (рис. 1б). Гетерофазная структура восстанавливается при комнатной температуре в течение 20-40 мин (рис. 1в, г). Структурные изменения, происходящие в ориентированных и неориентированных пленках при нагреве были исследованы методами малоуглового рентгеновского рассеяния и ДСК. Образец неориентированного ТПУ, приготовленный за несколько месяцев до эксперимента, при комнатной температуре демонстрирует наличие малоуглового пика, соответствующего упаковке кристаллов с большим периодом 16,8 нм (рис. 2, крив. 1). Для предварительно растянутого образца морфология существенно отличается. Наблюдается формирование малоуглового пика с большим периодом 13 нм (рис. 2, крив. 2). Подобная картина характерна для кристаллов с наклоненными гранями типа «шеvron» [16] и соответствует наклону цепей относительно поверхности кристалла 17°. При нагреве образца выше температуры плавления кристаллической фазы, основной малоугловой пик исчезает (рис. 2, крив. 3). Вместо него появляется неориентированный широкий пик с расстоянием 21 нм, характерный для нанофазно-разделенных блок-сополимеров, состоящих из аморфных блоков различной плотности [17]. Данная структура сохраняется и после охлаждения образца до комнатной температуры до начала кристаллизации (рис. 2, крив. 4). Таким образом, прозрачная пленка ТПУ после прогрева выше температуры 57 °С, характеризуется аморфной фазово-разделенной структурой, а ее помутнение, вероятно, связано с кристаллизацией мягких блоков.

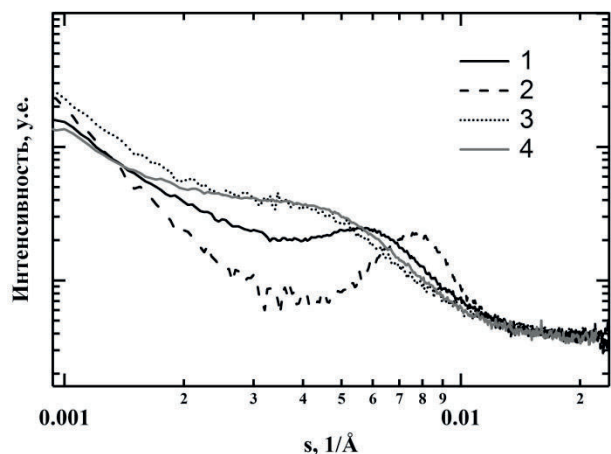


Рис. 2. Одномерные малоугловые дифрактограммы ТПУ: неориентированного образца при 25 °С (1), ориентированного образца при 25 °С (2), неориентированного образца при 70 °С (3), неориентированного образца, нагретого до 70 °С и охлажденного после этого до 25 °С (4).

(рис. 3б, в, крив. 5, 7) и 60 месяцев (рис. 3б, в, крив. 6, 8) после синтеза ТПУ. На рис. 3г показан крупным планом часть термограммы в интервале температур от -90 °С до -10 °С после второго нагрева. Для исследования обратимости теплофизических процессов, происходящих в образцах с различной длительностью хранения, были проведены два последовательных нагрева до температур выше плавления кристаллической фазы ПДЭГА. Как видно из рис. 3а (крив. 1), при нагреве образца после 2-х недельной выдержки на ДСК-термограмме в интервале температур -12÷-8 °С наблюдается экзотермический пик, соответствующий кристаллизации аморфной фазы мягкого блока.

В диапазоне температур 32÷52 °С наблюдаются множественные эндотермические пики. Множественные пики плавления в литературе объясняются реорганизацией частично-кристаллического материала в процессе нагрева [17]. Поведение образца, выдержанного 4 месяца, существенно меняется (рис. 2а, крив. 2). Экзотермический пик отсутствует, что свидетельствует о завершении основного этапа кристаллизации мягкого блока при комнатной температуре до начала нагрева. Это подтверждается и отсутствием рекристаллизационных пиков вплоть до момента основного

Влияние термической предистории на морфологию пленок подтверждается результатами ДСК. На рис. 3 представлены термограммы ТПУ, снятые в процессе длительного хранения пленок: через 2 недели (рис. 3а, крив. 1), 4 месяца (рис. 3а, крив. 2), 6 месяцев (рис. 3а, крив. 3), 7 месяцев (рис. 3а, крив. 4), 30 месяцев

плавления при 46 °С. При дальнейшем нагреве наблюдается второй пик плавления при 56 °С, что указывает на процессы фазового разделения и упорядочения кристаллитов, происходящие в свежеприготовленном образце (рис. 2а, крив. 1) при нагреве. При этом в частично-кристаллическом образце после 4 месяцев при комнатной температуре подвижность цепей значительно ограничена упорядоченными доменами (рис. 2а, крив. 2).

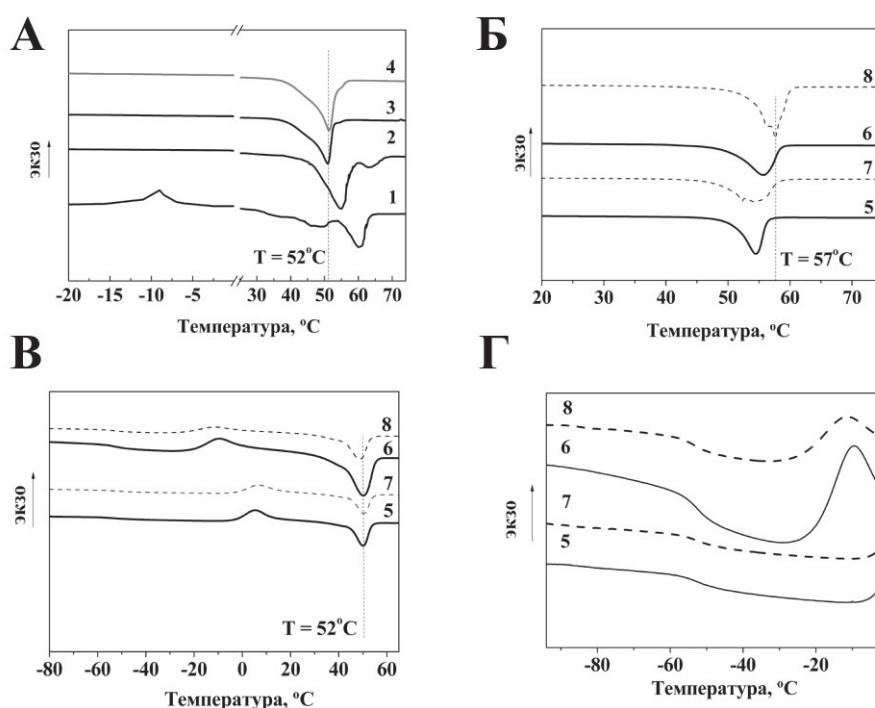


Рис. 3. ДСК-термограммы неориентированных (крив. 1-6) и ориентированных (7, 8) пленок ТПУ после физико-механических испытаний в процессе хранения (а) от 2 недель до 4 месяцев после первого нагрева; (б) от 6 до 60 месяцев после первого нагрева, (в) от 6 до 60 месяцев после второго нагрева; (г) крупный план второго нагрева в интервале температур от -90 ° до -10 °С. Цифры на ДСК-термограммах соответствуют порядковым номерам образцов в таблице 1.

После выдержки образцов при комнатной температуре в течение достаточно длительного времени на ДСК-термограмме наблюдается единственный эндотермический пик (рис. 3б), который сначала сдвигается в низкотемпературную область, что связано, вероятно, с отсутствием реорганизации кристаллической фазы в процессе нагрева (7 месяцев хранения). Дальнейшее хранение образцов (от 7 месяцев до 5 лет) приводит к повы-

шению температуры плавления кристаллитов полиэфирного блока ТПУ, приближаясь к значениям, полученным для свежеприготовленного образца и к температуре плавления чистого ПДЭГА (рис. 3а).

Важно отметить, что энтальпия плавления в процессе длительного хранения монотонно возрастает, что свидетельствует о повышении степени кристалличности, которая достигает 0,65 для образца с выдержкой 5 лет (табл. 1, номер образца 6). Мы предполагаем, что в процессе длительного хранения проявляется эффект реорганизации мягкой фазы, сильно замедленный при комнатной температуре. Важно отметить, что формирование кристаллической фазы практически не оказывает влияние на температуру стеклования, которая остается в интервале $-54 \div -52$ °С (рис. 3в, табл. 1, номер 1 и 2).

Различия в фазово-разделенной морфологии аморфных пленок ТПУ влияют на процессы кристаллизации. Сравнение кривых 5 и 6 на рис. 2в показывает, что в образце после длительной выдержки экзотермический пик кристаллизации смещается с -3 до -20 °С. Такое заметное снижение температуры кристаллизации может быть связано с увеличением размеров доменов ПДЭГА при хранении [18]. В результате увеличивается конечная степень кристалличности образцов и улучшается качество кристаллических доменов, что приводит к увеличению энтальпии плавления образца 6 при 52 °С (табл. 1). Это может служить прямым доказательством сложной картины старения образцов ТПУ происходящего на различной временной шкале. В процессе хранения при комнатной температуре в них протекают параллельные процессы фазового разделения жестких и мягких блоков и реорганизации мягкого блока. Из таблицы видно, что значение $T_{пл(2)}$ ТПУ, хранившегося 60 месяцев после синтеза (образец 6), увеличилось на ~ 10 °С по сравнению с относительно свежеприготовленным образцом (табл. 1, образец 1). Это, вероятно, связано с ростом размеров кристаллитов мягкого сегмента на основе ПДЭГА после длительного хранения и/или вытяжки.

Таблица 1. Температурные характеристик ТПУ в процессе выдержки, полученные методом ДСК-анализа.

№ п/п	Время хранения, месяцы	Первый нагрев		Второй нагрев				
		$T_{пл(1)}$, °С	$\Delta H_{пл}$, Дж/г	T_c , °С	$T_{кр}$, °С	$\Delta H_{кр}$, Дж/г	$T_{пл(2)}$, °С	$\Delta H_{пл}$, Дж/г
Неориентированная пленка								
0	ПДЭГА	51	69	36	-	-	41	65
1	0,2	32	28	-51	-17	17	43	15
		42						
		52						
2	4	46	35	-51	-16	-	44	-
		56						
3	6	46	39	-53	-13	8	43	20
4	7	46	42	-54	-	-	-	-
5	30	52	40	-53	-3	20	45	29
6	60	52	45	-53	-20	14	48	27
Ориентированная пленка								
7	30	52	50	-52	-2	21	45	23
8	60	52	49	-54	-25	19	42	28

Влияние размеров доменов мягкого блока на температуру кристаллизации указывает на то, что при формировании кристаллической структуры в образцах ТПУ не происходит разрушения фазово-разделенной морфологии. Такое поведение дает возможность получать из данных полимеров материалы с эффектом памяти формы. Ориентационная вытяжка приводит к кристаллизации аморфных областей ПДЭГА и к увеличению толщины кристаллов. На ДСК-термограммах первых нагревов ориентированных после вытяжки пленок наблюдается сдвиг пиков плавления в область высоких температур (рис. 2б, крив. 7, 8) по сравнению с нагревом неориентированных пленок (рис. 2б, крив. 5, 6). Энтальпия плавления после вытяжки также возрастает до 50 Дж/г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проанализировано изменение структурных характеристик ТПУ на основе ПДЭГА при длительном хранении при комнатной температуре. При изучении структуры методом РСА обнаружено, что свежеприготовленные образцы имеют фазово-разделенную нанодоменную морфологию. При кристаллизации мягких блоков формируется частично-кристаллическая ламеллярная морфология. При этом процесс кристаллизации не разрушает исходную фазово-раздельную структуру. При вытяжке образцов после достижения предела вынужденной высокоэластичности наблюдается процесс ориентации кристаллических блоков олигоэфира вдоль оси вытяжки и ориентирование доменов аморфных полиуретан-мочевинных блоков фибриллярной морфологии. Нагрев ориентированных пленок выше температуры плавления кристаллов ПДЭГА приводит к усадке пленки и ее возвращению к исходной фазово-разделенной морфологии.

Обнаружено влияние длительного хранения на теплофизические характеристики материала. При этом можно различить три характерных стадии: быстрая кристаллизация мягкого блока сразу после формования (длится около часа), медленная докристаллизация и упорядочение сформированных кристаллических доменов (длится несколько месяцев) и сверхмедленный процесс фазового разделения, происходящий, по крайней мере, в течение нескольких лет. С одной стороны, кристаллиты формируют дополнительную физическую сетку зацеплений, с другой стороны процесс кристаллизации полиэфирных блоков затрудняет процесс разделения фаз.

Полученные результаты позволят прогнозировать поведение ТПУ в процессе его физического старения в течение длительного времени. Это поможет разработать методы оптимизации структуры и морфологии тер-мопластичных эластомеров для проектирования интеллектуальных поли-мерных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Skaja A., Fernando D. and Croll S. // J. Coatings Technol. Res. 2006. V.3. №1. P.41–51.*
2. *Odegard G M. and Bandyopadhyay A. // J. Polym. Sci.: Part B – Polym. Phys. 2011. V.49. №24. P.1695–1716.*
3. *Hay J.N. // Pure Appl. Chem. 1995. V.67. №11. P.1855–1858.*
4. *De la Fuente J.L. // Polym. Degrad. Stab. 2009. V.94. №4. P.664–669.*
5. *Boubakri A., Haddar N., Elleuch K., Bienvenu Y.C.R. // C.R. Mecanique. 2011. V.339. №10. P.666–673.*
6. *Boubakri A., Haddar N., Elleuch K., Bienvenu Y. // J. Mater. Des. 2010. V.31. P.4194–4201.*
7. *Zhu L., Cheng S.Z.D., Calhoun B.H., Ge Q., Quirk R.P., Thomas E.L., Hsiao B.S., Yeh F., Lotz B. // J. Am. Chem. Soc. 2000. V.122. P.5957–5967.*
8. *Zhu L., Mimnaugh B. R., Ge Q., Quirk R.P., Cheng S.Z., Thomas E.L., Lotz B., Hsiao B.S., Yeh F., Liu L. // Polymer. 2001. V.42. P.9121–9131.*
9. *Sen Sun Y., Chung T.M., Li Y.J., Ho R.M., Ko B.T., Jeng U.S., Lotz B. // Macromolecules. 2006. V.39. P.5782–5788.*
10. *Chen H.-L., Wu C.-J., Lin T.-L., Lin J.S. // Macromolecules. 2001. V.34. P.6936–6944.*
11. *Yu-Su S.Y., Sheiko S.S., Lee H.L., Jakubowski W., Nese A., Matyjaszewski K., Anokhin D.V. and Ivanov D.A. // Macromolecules. 2009. V.42. P.9008–9017.*
12. *Xu J.T., Fairclough J.P., Mai S. M., Ryan A.J. // Macromolecules. 2002. V.35. P.6937–6945.*
13. *Loo Y.L., Register R., Ryan A.J. // Macromolecules. 2002. V.35. №6. P.2365–2374.*

14. *Гафурова М.П., Лодыгина В.П., Григорьева В.А., Черный Г.И., Комратова В.В.* // *Высокомолек. соед.* 1982. Т.24. №4. С.858.
15. *Weissberger A., Proskauer E., Riddick J., Toops E.* *Organic Solvents. Physical Properties and Methods of Purification.* New York: Wiley, Intersci. Publ., 1955.
16. *Wunderlich B.* *Macromolecular physics - crystal nucleation, growth, annealing.* New York: Academic Press, 1976.
17. *Берштейн В.А., Егоров В.М.* *Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров.* Л.: Химия, 1990. 256 с.
18. *Wang J., Odarchenko Y.I., Defaux M., Lejnieks J., Ahokhin D.V., Keul H., Ivanov D.A., Möller M., Mourran A.* // *Macromolecules.* 2013. V.46. №15. P.6159–6168.