

**STRUCTURAL-MECHANICAL PROPERTIES OF SYSTEMS BASED
ON POLYURETHANE BLOCK-COPOLYMERS**

Yurii M. Mikhailov¹, Yurii M. Lotmentsev², Liudmila V. Ganina¹, Yurii B. Kalmykov¹,
Nataly N. Il'icheva², Mikhail S. Kiselev¹

¹Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka,
pr. Ac. Semenova, 1, Moscow region, 142432 Russia, E-mail: ganina@icp.ac.ru

²Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia, Moscow,
Miusskaya sq., 9, 125047 Russia

Abstract

The structure and physical mechanical properties of individual and plasticized polyurethane block-copolymers with alternating flexible and rigid blocks have been investigated. A different degree of association between "rigid" blocks with a function of physical cross-linkages has been identified. The influence of the nature and plasticizer content on intermolecular interactions degree and the deformation - strength characteristics of the studied systems has been demonstrated. Constants "C1" and "C2" of Muni-Rivlin equation have been calculated. The effective density of the physical network increased at low concentrations of plasticizer. However, it decreased monotonically upon a further increase of the degree of the plasticization. If plasticizer concentration was more than the thermodynamic compatibility with the copolymer we observed a considerable loss of the elastic and strength properties the binary system. A selectivity effect of the plasticizers has been shown.

Key words: polyurethane, block copolymer, thermoelastoplast, domain structure, plasticizer, physical mechanical properties, deformation, strength.

1. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы выполнено значительное количество исследований, в которых изучено влияние молекулярного строения полиуретановых блок-сополимеров на процессы сегрегации, структуру и свойства термоэластопластов. Большинство этих работ связано с изучением полимеров, не содержащих в своём составе растворителей или пластификаторов. Это обусловлено тем, что термоэластопласты обычно применяют в полимерных материалах в непластифицированном виде при высокой температуре переработки (Noshey A. et al. 1977, Korley L.T. et al. 2006, Sanchez-Adsuar M.S. et al. 1998, Керча Ю.Ю. и др. 1998, Mikhailov Yu. M. et al. 2008, Seymour R. W. et al. 1973). Положительной особенностью полиуретановых блок-сополимеров, обладающих свойствами термоэластопластов, является их способность к пластификации. При этом материалы на их основе сохраняют достаточно высокие физико-механические характеристики (Mikhailov Yu. M. et al. 2005, 2010, 2011, Михайлов Ю.М. и др. 2011, Graff D.K. et al. 1999). Пластификация обеспечивает не только снижение температуры переработки термоэластопласта, но и направленное регулирование физико-механических и других эксплуатационных свойств материала. Поэтому изучение влияния пластификаторов на структурно-механические свойства термоэластопластов блочного строения является актуальным.

Уникальные характеристики полиуретановых блок-сополимеров обусловлены их сегрегационной структурой, придающей материалу свойства пространственно сшитого полимера. Узлами пространственной сетки, влияющими на механические свойства полиуретановых термоэластопластов, являются домены, состоящие из относительно коротких жестких уретановых фрагментов цепей блок-сополимера. Домены образуются в результате взаимной нерастворимости жестких (уретановых) и гибких (полиэфируретановых) блоков. Количество образующихся доменов и их размеры (от единиц до десятков нанометров) зависят от ряда факторов, влияющих на степень сегрегации (химическое строение блок-сополимера, длина и соотношение размеров жестких и мягких блоков, температура и термическая предыстория, способ получения и др.).

Устойчивость физических узлов пространственной сетки, а, следовательно, и механические свойства блок-сополимеров должны зависеть не только от температуры и величины действующего напряжения, но и от концентрации и вида используемого пластификатора. Пластификаторы могут обладать различной селективностью действия по отношению к доменам, образованными жесткими и гибкими блоками сополимера и по этой причине изменять степень сегрегации и связанные с этим физико-механические свойства материала. При действии на термоэластопласт достаточно больших напряжений возможно изменение механизма деформирования и температурных границ перехода из вязко-упругого в упруго-вязкое состояние. Эти изменения могут быть связаны как с разрушением физических узлов сетки, так и с перестройкой надмолекулярной структуры полиуретанового блок-сополимеров.

Ранее, при исследованиях механизма деформации непластифицированных термоэластопластов были использованы различные экспериментальные методы (малоугловое и широкоугловое рассеивание рентгеновских лучей, динамический механический анализ, атомно-силовая микроскопия, ИК Фурье-спектроскопия), позволяющие охарактеризовать изменение структуры, ориентацию фрагментов цепи и доменных образований при деформировании (Kalmykov Yu. B, et al. 2010, Lee H.S. et al. 1999, Yeh F. et al. 2003, Yoo S. R. et al. 1997, Wang W. et al. 2010, Dai X.H. et al. 2004, Christenson E.M. et al. 2005).

Целью настоящей работы является изучение влияния пластификаторов на структуру и физико-механические свойства полиуретановых блок-сополимеров.

2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве полимеров изучены полиуретановые блок-сополимеры, синтезированные с использованием сложного олигоэфирдиола (сополимер этиленгликоля и себаценовой кислоты), удлинителя цепи 1,4-бутандиола и 4,4'-дифенилметандиизоцианата (ПУ1) или 2,4-толуиленидиизоцианата (ПУ2). Молекулярно-массовые характеристики: $\bar{M}_n = 23530$, ($\bar{M}_w/\bar{M}_n = 3.3$) для ПУ1 и $\bar{M}_n = 11500$, ($\bar{M}_w/\bar{M}_n = 5.9$) для ПУ2.

В качестве пластификаторов использовали сложноэфирные производные фталевой кислоты: дибутилфталат (ДБФ) и диметилфталат (ДМФ). Образцы пластифицированных полимеров получали отливкой из 2%-ных растворов полимера и пластификатора в тетрагидрофуране на тефлоновых полированных подложках. Для удаления остаточного растворителя пленки выдерживали в вакууме до постоянной массы при остаточном давлении около 650 Па. Остаточное содержание тетрагидрофурана в пленках не превышало 0,02 масс %.

Исследование деформационно-прочностных характеристик в режиме растяжения индивидуальных и пластифицированных блок-сополимеров осуществляли на разрывной

машине при постоянной скорости деформирования 2.5 мин^{-1} с автоматической записью диаграммы растяжения (Kalmykov Yu. B. et al. 2010).

Структуру индивидуального полиуретанового блок-сополимера исследовали методом реплик (Rabek J.F. 1983). с применением просвечивающего электронного микроскопа “Philips EM-301”. Полученные изображения обрабатывали с помощью программы ImageScope M.

Фазовый состав определяли методом рентгеновской дифракции на дифрактометре АДП2-01 (Cu-K α -излучение, Ni-фильтр), оснащенным программой для автоматизации процессов получения, обработки и анализа данных X-RAY, разработанной для рентгеновских дифрактометров серии “ДРОН” (Мартынов М.А. и др. 1972).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Наличие сегрегационной структуры в исходных блок-сополимерах подтверждено методами электронной микроскопии и рентгенофазового анализа (Рис. 1 и 2). Результаты электронно-микроскопических исследований свидетельствуют о том, что блок-сополимер ПУ1 обладает хорошо развитой двухфазной структурой с размерами дисперсной фазы до 500 нм и выше. ПУ2 более гомогенен, размеры дисперсной фазы меньше.

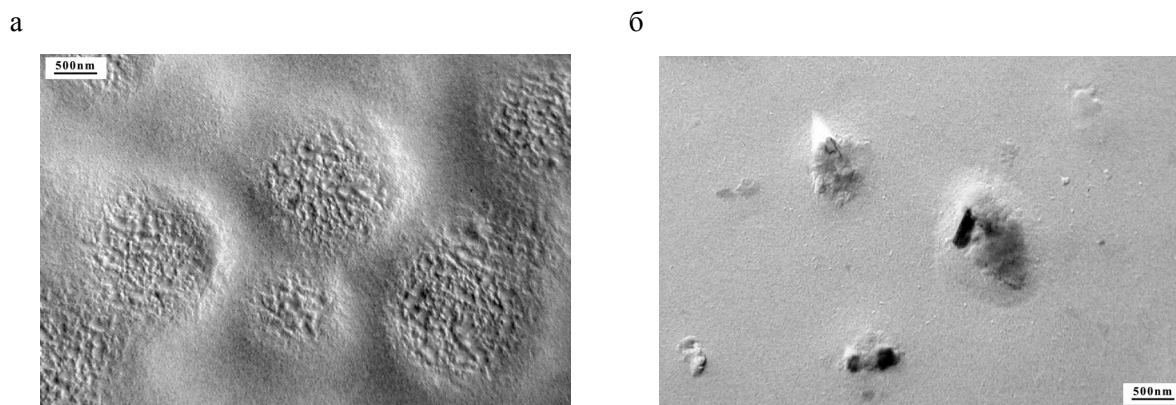


Рис. 1. Микрофотографии реплик исходных ПУ1(а) и ПУ2 (б)

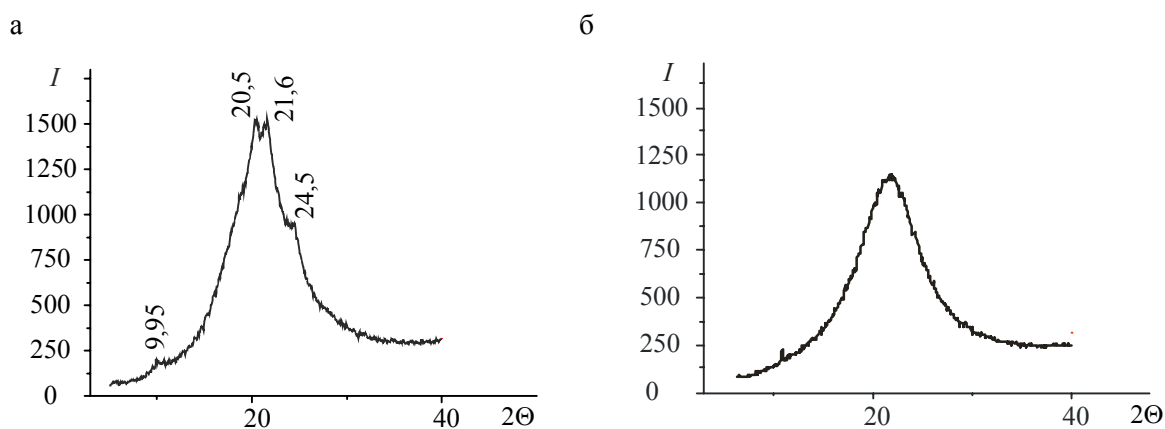


Рис. 2. Дифрактограммы ПУ1(а) и ПУ2 (б).

На дифрактограмме ПУ1 наряду с аморфным гало видны рефлексы при $2\theta=9.95^\circ$, 20.3° , 21.6° и 24.5° от кристаллической доменной фазы полимера с межплоскостными расстояниями ~ 8.89 , 4.4 , 4.1 и 3.6 Å соответственно. Содержание кристаллической фазы в образце составляет около 5 %. Дифрактограмма ПУ2 в целом свидетельствует о его аморфной природе, заметен незначительный рефлекс при $2\theta=9.95^\circ$.

Результаты исследования структуры двух полимеров позволяют предположить, что ПУ1 на основе МДИ имеет более густую физическую сетку по сравнению с ПУ2 на основе ТДИ.

При механических испытаниях исходных термоэластопластов и образцов, содержащих 10% пластификаторов, наблюдались визуальные признаки кристаллизации материала при его деформировании. При величинах деформации более 800 % бесцветный прозрачный образец становился белым. После релаксации напряжения, образцы снова становились прозрачными, при этом их остаточная деформация не превышала 100%.

Диаграммы растяжения исходных и пластифицированных образцов полиуретанов приведены на рис. 3 и 4. На рис.3 показано, что ПУ1с большей степенью межмолекулярных взаимодействий имеет и более высокие физико-механические характеристики по сравнению с ПУ2. Снижение температуры приводит к снижению деформации и росту прочности исходного ПУ1, При повышении температуры наоборот деформация растет, а прочность падает.

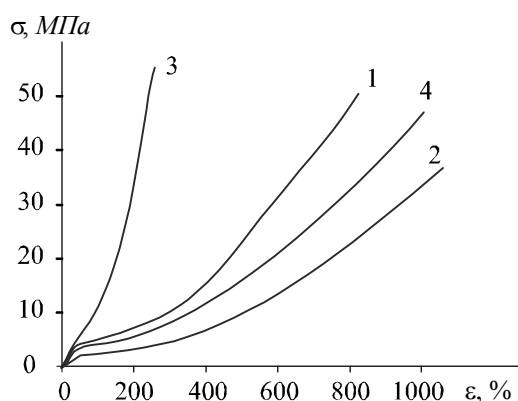


Рис. 3. Влияние температуры и состава жестких блоков на вид диаграмм растяжения индивидуальных полиуретанов:

1 — ПУ1, $T=20^\circ\text{C}$; 2 — ПУ2, $T=20^\circ\text{C}$; 3 — ПУ1, $T=-50^\circ\text{C}$; 4 — ПУ1, $T=30^\circ\text{C}$.

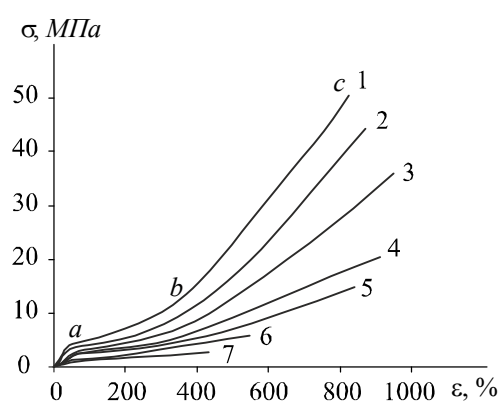


Рис. 4. Диаграммы растяжения пластифицированных ПУ1 с различным содержанием ДБФ:

1 — 0; 2 — 10; 3 — 20; 4 — 30; 5 — 40, 6 — 50, 7 — 60 масс. %. $T=20^\circ\text{C}$.

S-образная форма кривых растяжения непластифицированного полимера сохраняется и для случаев деформирования пластифицированных полимеров (Рис.4). В соответствии с описанным в работах (Wang W. et al. 2010, Sauer B. B. et al. 2004). механизмом ориентационных процессов в непластифицированных термоэластопластах, деформация на участке *oa*, очевидно связана с ориентацией гибких проходных цепей, находящихся в эластичной аморфной матрице

сегрегированного сополимера. На участке ab возможны процессы кристаллизации и рекристаллизации кристаллитов полиэфирной фазы. На этом же участке начинается ориентация жёстких уретановых доменов. На участке bc происходит дальнейшая перестройка структуры, связанная с ориентацией жёстких доменов и уменьшением их размеров. В точке c происходит разрушение образца. Диаграммы растяжения ПУ1, пластифицированные ДБФ и ДМФ, имеют похожий вид.

Для изучения влияния пластификаторов на формирование физической сетки зависимости “напряжение — деформация” были аппроксимированы в координатах уравнения Муни-Ривлина (Тагер А.А. 2007):

$$\sigma = \left[2C_1 (\lambda^2 - \lambda^{-1}) + 2C_2 (\lambda - \lambda^{-2}) \right] \phi_2^{\frac{1}{3}}, \quad (1)$$

где σ — напряжение, C_1 и C_2 — константы, λ — удлинение, ϕ_2 — объемная доля полимера в пластифицированном полимере.

Как известно, константа C_1 характеризует плотность пространственной сетки. Для классических сеток с химическими узлами:

$$2C_1 = \frac{dRT}{M_c}, \quad (2)$$

где d — плотность полимера, R — газовая постоянная, T — температура, M_c — молекулярная масса отрезка цепи между узлами сетки.

Константа C_2 зависит от факторов, влияющих на межмолекулярное взаимодействие (температура, надмолекулярная структура, присутствие растворителей или пластификаторов, степень ориентации и др.). Уравнение Муни-Ривлина обычно используют для измерения параметров сеток с химическими узлами. Возможность его применения для оценки параметров сетки с доменными физическими узлами в непластифицированных полиэфируретановых термоэластопластах показана в работе (Yoshihara N. Et al. 2003).

На рис. 5 приведены зависимости $\sigma - \lambda$ для образцов ПУ1 с ДБФ и ДМФ, перестроенные в координатах уравнения Муни-Ривлина. Из приведенных данных видно, что уравнение Муни-Ривлина выполняется в диапазоне величин $\lambda^{-1} > 0,2-0,4$ (при величинах относительной деформации не превышающих 200 – 400 %). Расчет констант C_1 и C_2 проводили на линейном участке зависимостей методом наименьших квадратов, при этом отрезок, отсекаемый на оси ординат равен величине C_1 , а тангенс угла наклона равен $2C_2$.

Зависимости констант C_1 и C_2 от концентрации пластификаторов ДМФ и ДБФ приведены на рис. 6.

Зависимость C_1 от концентрации пластификатора имеет экстремальный характер. По сравнению с непластифицированным полимером, константа C_1 увеличивается при невысоких дозировках пластификатора, а затем снижается. Увеличение C_1 может свидетельствовать о заметном уменьшении длины отрезков цепи между доменными узлами и увеличении количества доменов в единице объема пластифицированного полимера. На основании этого можно считать, что пластификаторы ДМФ и ДБФ обладают селективностью действия и при невысоких дозировках способствуют увеличению количества доменных узлов физической сетки. При концентрациях пластификаторов более 20% величина C_1 снижается до значений C_1 , характерных для непластифицированного полимера. Таким образом, большие дозировки пластификатора снижают степень сегрегации и уменьшают эффективную плотность

физической сетки. Результаты сравнительной оценки влияния ДБФ и ДМФ на величину C_1 показывают, что пластификатор ДМФ, характеризуется несколько большей селективностью действия. Повышенная селективность ДМФ, возможно обусловлена тем, что термодинамическое качество (растворяющая способность) этого пластификатора меньше, чем у ДБФ (Mikhailov Yu. M. et al. 2010). Как и следовало ожидать, константа C_2 монотонно уменьшается при увеличении степени пластификации, что связано с уменьшением энергетического взаимодействия между отрезками цепей в пластифицированной полиэфирной матрице. Известно, например, что введение пластификаторов в полиэфируретаны приводит к разрушению водородных связей, оказывающих значительное влияние на механические свойства этих полимеров (Mikhailov Yu. M. et al. 2011).

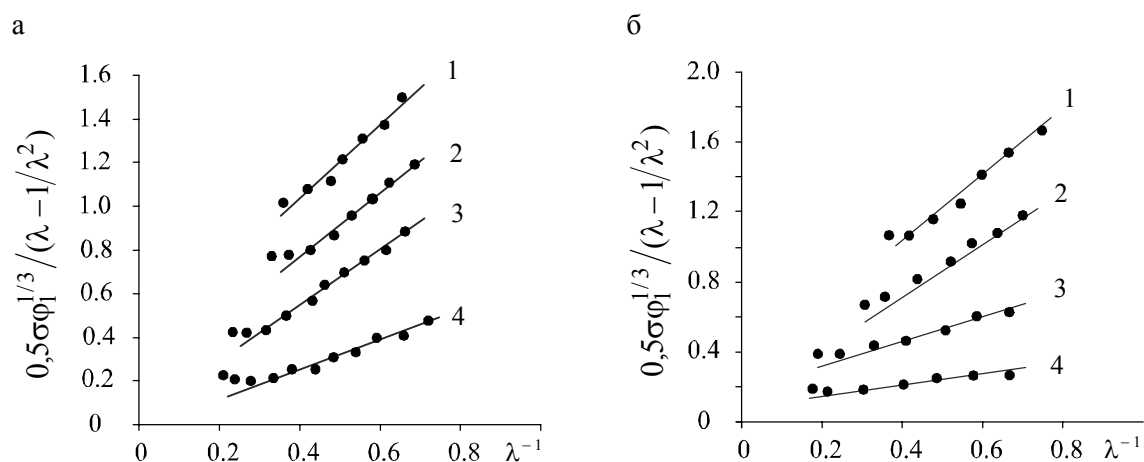


Рис. 5. Зависимости $\sigma - \lambda$ для ПУ1 с различным содержанием пластификатора:

а) 1 — 0; 2 — 10; 3 — 30; 4 — 50 % масс. ДБФ б) 1 — 0; 2 — 10; 3 — 30; 4 — 50 % масс. ДМФ

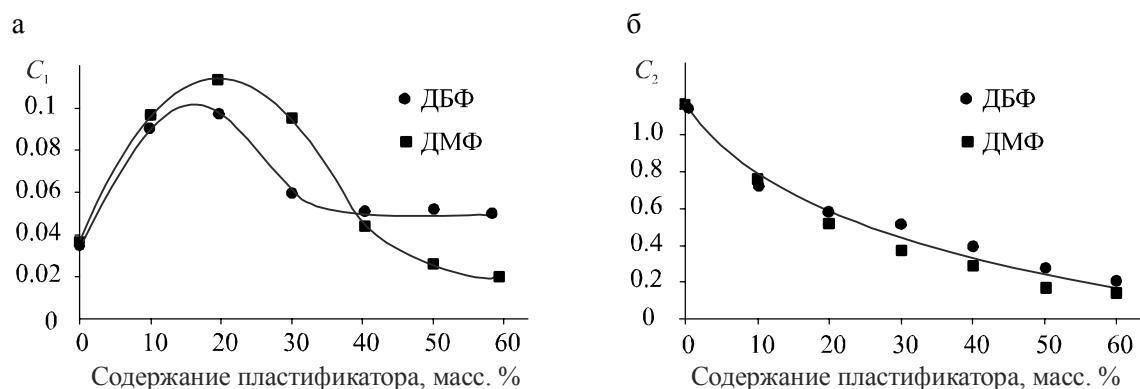


Рис. 6. Зависимость констант C_1 (а) и C_2 (б) от концентрации ДМФ (1) и ДБФ (2).

Влияние степени пластификации на параметры физической сетки, согласуется с видом концентрационных зависимостей величин разрывных прочностей и деформаций пластифицированных полиуретанов (рис. 7).

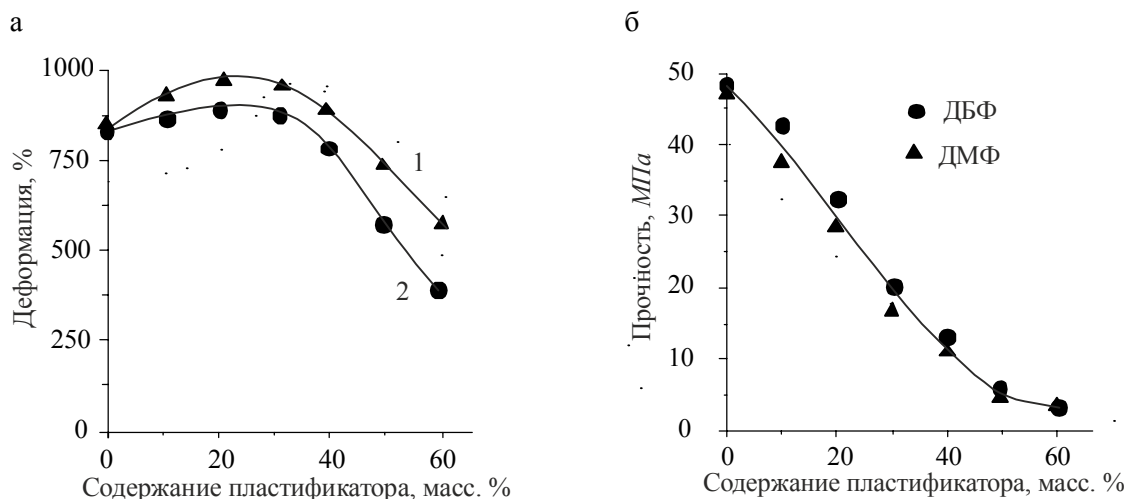


Рис. 7. Зависимость разрывной деформации (а) и прочности (б) от концентрации пластификаторов.

Влияние пластификаторов на формирование доменной структуры может быть связано как с облегчением процессов сегрегации в результате увеличения молекулярной подвижности полимера, так и с изменением термодинамических условий растворимости жестких уретановых сегментов в аморфной полиэфирной матрице, содержащей пластификатор. При невысоких степенях пластификации, способствующих совершенствованию пространственной физической сетки, происходит увеличение разрывной деформации. Значительное снижение деформационных свойств при более высоких степенях пластификации можно объяснить снижением энергии межмолекулярного взаимодействия и увеличением дефектности сетки в результате частичного разрушения доменных узлов. Разрывная прочность пластифицированных ПУ1 монотонно снижается при увеличении степени пластификации и мало зависит от типа пластификатора. Снижение прочности связано, вероятно, с влиянием пластификатора как на энергию межмолекулярного взаимодействия, так и на уменьшение объемной доли полимерных цепей, участвующих в образовании активной сетки. При концентрации пластификаторов более 60 масс. % (в области термодинамически неустойчивых составов) изученные бинарные системы значительно теряют свои эластические и прочностные свойства.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы закономерности влияния пластификаторов на структурно-механические свойства полиуретанов. Показана возможность использования уравнения Муни-Ривлина для оценки влияния пластификаторов на формирование пространственной физической сетки полиуретана. Показано, что сложноэфирные пластификаторы — производные фталевой кислоты обладают селективностью действия. При невысоких дозировках (до 30%) эти пластификаторы эффективно влияют на формирование доменной структуры блок-сополимеров и увеличивают

плотность физической сетки. При дальнейшем увеличении степени пластификации эффективная плотность сетки, величины разрывных деформаций и прочностей пластифицированного блок-сополимера снижаются. Показано, что при концентрациях пластификаторов, превышающих предел термодинамической совместимости компонентов, бинарные системы на основе полиуретана значительно теряют эластические и прочностные свойства, присущие сшитым эластомерам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Dai X.H., Xu J., Guo X.L., Lu Y.L., Shen D.Y., Zhao N., Luo X.D., Zhang X.L. 2004. 'Study on Structure and Orientation Action of Polyurethane Nanocomposites', *Macromolecules*, vol. 37, pp. 5615-5623.
- Christenson E.M., Anderson J.M., Hiltner F., Baer E. 2005. 'Relationship between nanoscale deformation processes and elastic behavior of polyurethane elastomers', *Polymer*, vol. 46, pp. 11744-11754.
- Graff D.K., Wang H.C., Palmer R.A., Schoonover J.R. 1999. 'Static and Dynamic FT-IR Linear Dichroism Studies of Plasticization Effects in a Polyurethane Elastomer', *Macromolecules*, vol. 32, pp. 7147-7155.
- Kalmykov Yu. B., Ganina L. V., Mikhailov Yu. M. 2010. 'Some Specific Features of Deformation of the Block Copolymer of divinyl and -methylstyrene', *International Journal of Polymers and Technologies*, vol. 2, pp. 41-45.
- Korley L.T.J., Pate B.D., Thomas E.L., Hammond P.T. 2006. 'Effect of the degree of soft and hard segment ordering on the morphology and mechanical behavior of semicrystalline segmented polyurethanes', *Polymer*, vol. 47, pp. 3073-3082.
- Lee H.S., Yoo S.R., Seo S.W. 1999. 'Domain and segmental deformation behavior of thermoplastic elastomers using synchrotron SAXS and FTIR methods', *J. Polymer Sci., Part B: Polym. Phys.*, vol. 37, pp. 3233-3245.
- Mikhailov Yu. M., Ganina L.V., Kalmykov Yu.B., Kiselev M.S., Macarova E.N. 2011, 'Investigation of physico-chemical characteristics of thermo reversible polyurethane binders', *Book of Abstracts. 5th Asia-Europe Symposium on Processing and Properties of Reinforced Polymers*. Leibniz Institute of Polymer Research Dresden. Dresden, Germany, p.114.
- Mikhailov Yu. M., Ganina L.V., Kalmykov Yu.B., Macarova E.N. 2010, 'Physico-chemical characteristics of filled composites based on thermoplastic polymers', *Proceedings of 14th European Conference on Composite Materials*. Budapest, Hungary, p.204
- Mikhailov Yu. M., Ganina L. V., Tereshatov V. V., Shapaeva N. V., and Makarova E. N. 2008. 'Effects of Phase Equilibrium and the Rate of Mutual Dissolution of Reactants on the Formation of Polyurethane Block Copolymers' *Polymer Science, Ser. B*, vol. 50, pp. 57.
- Mikhailov Yu. M., Ganina L.V., Kalmykov Yu. B., Badamshina E. R. 2005, 'Phase Equilibrium and Mutual Diffusion in the Polyurethane Thermoelastoplastics — Plasticizers Systems', *Proceedings of European Polymer Congress*. MSU. Moscow, P 5.3-18.
- Noshey A. and McGrath J. E. 1977. *Block Copolymers*. New York, London, Academic Press.
- Rabek J.F. 1983. *Experimental Methods in Polymer Chemistry*. A Wiley-Interscience Publication, N-Y.

Journal of International Scientific Publications:
Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3

- Sanchez-Adsuar M.S., Pastor-Blas M.M., Martin-Martines J.M. 1998. 'Properties of polyurethane elastomers with different hard/soft segment ratio' *J. Adhesion*, vol. 67, pp. 327-345.
- Sauer B. B., Mclean R. S., Gaymans R.J., Niesten M.J.E. 2004 'Crystalline morphologies in segmented copolymers with hard segments of uniform length'. *J. of Polymer Sci. Part B, Polymer Physics*, vol. 42, pp. 1783-1792.
- Seymour R. W. and Cooper S. L. 1973 'Thermal Analysis Polyurethane Block Polymers', *Macromolecules*, vol. 6, pp. 48.
- Wang W., Jin Y., Ping P., Chen X., Jing X., Su Z. 2010. 'Structure Evolution in Segmented Poly(esterurethane) in Shape-Memory Process' *Macromolecules*, vol. 43, pp. 2942-2947.
- Yeh F., Hsiao B.S., Sauer B.B., Michel S., Siesler H.W. 2003. 'In-Situ Studies of Structure Development during Deformation of a Segmented Poly(urethane-urea) Elastomer' *Macromolecules*, vol. 36, pp. 1940-1954.
- Yoo S. R., Lee Y. S., Seo S. W. 1997. 'Orientation and Phase Structure of Polyurethanes Having Various Chemical Structures' *Polymer (Korea)*, vol. 21, no. 3, pp. 467-479.
- Yoshihara N., Ishihara H., Yamada T. 2003. 'Relationship between Segment Structures and Elastic Properties of Segmented Poly(urethane-urea) Elastic Fibers', *Polymer Engineering and Science*, vol. 43 no 11, pp. 1740-1754.
- Керча Ю.Ю., Виленский В.А., Уровский В.Ф., Хасанов М.Ж., Голикова Ф.А. 1999, 'Исследование свойств и структуры сегментированных полиуретанов на основе олигобутиленадипината' В сб.: *Композиционные полимерные материалы*, вып.1, Наук. думка, Киев, с. 39-46.
- Мартынов М.А., Вылегжанова К.А. 1972, *Рентгенография*. Химия, Москва. (Russia)
- Михайлов Ю.М., Ганина Л.В., Терешатов В.В., Бадамшина Э.Р., Смирнов В.С., Калмыков Ю.Б., Лотменцев Ю.М. 2011. 'Синтез и физико-химические свойства полиуретановых блок-сополимеров и их растворов', *Известия РАН, сер. хим.*, № 9, с. 41–50. (Mikhailov Yu. M., Ganina L. V., Tereshatov V. V. Badamshina E. R., Smirnov V. S., Kalmykov Yu. B, Lotmentsev Yu. M. 2011, 'Synthesis and physical chemical properties of polyurethane block copolymers and their solutions', *Russian Chemical Bulletin Ser. Chem.*, vol. 60).
- Тагер А.А. 2007. *Физико-химия полимеров*, Изд.4., Научный мир, Москва. (Russia)