

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ХІМІЇ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК

На прерах рукопису

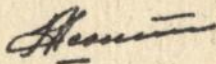
УСЕНКО АНДРІЯ АНАТОЛІЙОВИЧ

СТРУКТУРА І ТЕПЛОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СКІМЕНТОВАНИХ ПОЛІУРЕТАНІВ

03.00.07 - фізична хімія полімерів

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук



Київ - 1996



Дисертація в рукописі .

Робота виконана в Інституті

НАН України.

Науковий керівник:

доктор хімічних наук,
професор В.П. Привалко

Офіційні опоненти:

доктор фізико-математичних
наук, професор Н.І. Шут
доктор хімічних наук,
професор В.В. Шалов,

Провідна організація:

Український державний хіміко-
технологічний університет,
м. Дніпропетровськ

Захист відбудеться "3" липня 1996 р. о 14 годині на
засіданні Спеціалізованої вченої ради Д 01.71.01. при Інституті
хімії високомолекулярних сполук НАН України / 253660, м. Київ..
Харківське шосе, б.48, тел. 559 03 96 /.

В дисертації можна ознайомитись в бібліотеці Інституту
хімії високомолекулярних сполук НАН України.

Автореферат розіслано "31" травня 1996 р.

Вчений секретар

спеціалізованої вченої

ради Д 01.71.01.

доктор хімічних наук

D.M. Нізельський

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Широкі можливості практичного використання уретановмісних полімерних матеріалів обумовлюють необхідність подальшого пошуку шляхів ефективного регулювання їх структури і властивостей.

Згідно з сучасним уявленням про морфологію сегментованих поліуретанів (СПУ) характерною їх особливістю є мікрогетерогенність структури, яка обумовлена мікрофазовим розшаруванням термодинамічно несумісних гнучких і жорстких блоків.

Внаслідок неповного мікрофазового розшарування гнучко- і жорстколанцюгової складових СПУ утворюється міжфазний прошарок (ММП) який здатний самостійно впливати на фізико-хімічні властивості уретановмісного полімеру. В зв'язку з цим, виникає необхідність експериментальних досліджень впливу зміни складу СПУ (зміни хімічної будови, вмісту жорстких блоків та ін.) на склад ММП та його ефективні властивості, що й визначено актуальність виконаної дисертаційної роботи.

Робота виконана в рамках фундаментальних досліджень ІХВС НАН України згідно з темою: "Моделювання теплових процесів у композиційних полімерних матеріалах та створення бігетотильового банку даних "Теплофізика полімерів"" (1991 - 1994 рр.), номер державної реєстрації 0193UC37253.

Мета роботи полягала у вивченні впливу хімічної будови гнучко- і жорстколанцюгової складових уретановмісних полімерних систем та зміни молярного співвідношення діізоціанатного і діольного, чи діамінного фрагментів жорстких блоків сегментованих поліуретанів на їх мікрофазову структуру та фізико-хімічні властивості.

Наукова новизна роботи полягає в тому, що вперше у рамках трифазної морфологічної моделі продемонстрована можливість визначення внеску ММП в макроскопічні фізичні властивості СПУ.

Вперше встановлено, що в інтервалі температур (від 4,2 до 45 К) надлишкова енергія Гіббса в СПУ завжди залишається позитивною, причому, її абсолютні значення зростають пропорційно вмісту ММП. Показано, що дуже високі значення термодинамічних параметрів ММП в СПУ є причиною його власної термодинамічної нестабільності.

Дослідженням надмолекулярної структури СПУ в різних вмістом

жорстких блоків ($\phi = 0,13-0,94$ м.ч.) виявлено, що при $\phi 0,55$ м.ч. відбувається зміна структурного стану поліуретану, що проявляється в переході від матриці гнучких блоків з диспергованими в ній жорсткими доменами до жорстколанцюгової матриці з вкрапленнями мікрообластей гнучких блоків (ГБ).

Вивченням впливу мікрофазової морфології сегментованих поліуретансечовин (СПУС) на теплоти їх розчинення вперше встановлено, що головною причиною стрибкоподібного падіння теплот розчинення СПУС при $\phi = 0,23$ м.ч. є зміна конформаційного стану ГБ.

Практична цінність роботи. Одержані в роботі результати досліджень структури та теплофізичних властивостей уретановмісних полімерів можуть бути використані для оптимізації умов одержання поліуретанових термоеластопластів з наперед заданими фізико-хімічними властивостями. Одержані експериментальні дані дослідження впливу МПІ на макроскопічні фізичні властивості СПУ можуть бути використані при прогнозуванні теплофізичних властивостей уретановмісних полімерних композиційних матеріалів в залежності від температурних режимів їх одержання, переробки і експлуатації.

Апробація роботи. Основні наукові положення дисертаційної роботи доповідались (опубліковані в матеріалах) на Міжнародному симпозиумі "Advances in Structured and Heterogeneous Continua" (Росія, Москва, 1993), Міжнародному симпозиумі "Polymers at the Phase Boundary" (Львів, 1994), II Всеукраїнській конференції, присвяченій 75-річчю УДУ (Київ, 1996), Міжнародній конференції по дослідженню полімерів "Polychar-4" (США, Девтон, 1996).

Публікації. Основний зміст дисертаційної роботи викладений у 6 публікаціях (2 статтях та 4 тезах доповідей).

Структура та обсяг роботи. Дисертація складається з вступу, 3-х глав, висновків, списку цитованої літератури. Робота викладена на 106 сторінках машинописного тексту і містить 11 таблиць, 26 рисунків, 126 посилань на роботи вітчизняних та зарубіжних авторів.

Особистий внесок дисертанта полягає у самостійному виконанні експериментальної частини роботи, обробці даних експерименту, узагальненні окремих етапів досліджень та формулюванні основних висновків дисертаційної роботи в цілому.

Методологія, методи досліджень. Основні положення та висновки дисертаційної роботи сформульовані на основі всебічного

аналізу наукової літератури та даних власних експериментальних досліджень. Для досягнення мети дисертаційної роботи автором використано сучасні методи дослідження структурної організації уретановмісних полімерів (інтерференції рентгенівського випромінювання під великими та малими кутами) та теплофізичних властивостей СПУ в широкому інтервалі температур (дилатометрії, адіабатичної та диференціальної скануючої калориметрії).

Об'єктами досліджень було обрано два систематичні ряди модельних уретановмісних полімерів, які відрізнялись хімічною будовою гнучко- і жорстколанцюгової складових та зміною молярного співвідношення діізоціанатного і діольного чи діамінного фрагментів жорстких блоків:

- а) СПУ на основі олігопропіленгліколю ММ = 2000 (ОПГ) і 4,4'-дифенілметандіізоціанату (ДТМДІ) з етиленгліколем (ЕГ);
- б) СПУС на основі олігодіетиленгліколядипінаету (ДЕГА) ММ = 780, 1360, 1780, 3200 і 2,4'-толуїлендіізоціанату (ТДІ) з 2,4-толуїлендіаміном (ТДА).

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульовано мету та завдання досліджень, визначено наукову новизну роботи, висвітлено сучасний стан та перспективи розвитку проблем, пов'язаних з вивченням уретановмісних полімерних систем. Обґрунтовано вибір теми дисертації.

В першій главі робиться аналіз теоретичних та експериментальних літературних даних з питання мікрофазового розшарування в блоккополімерах. Розглянуто особливості структуроутворення в блоккополімерах із специфічними фізичними взаємодіями між блоками різної гнучкості, зокрема, розглянуто особливості мікрофазового розшарування в сегментованих поліуретанах.

В другій главі описано синтез та способи виготовлення зразків сегментованих поліуретанів і сегментованих поліуретансечовин, які було обрано для досліджень, методи, використані для дослідження їх структури та фізичних властивостей, а саме: дифракції рентгенівського випромінювання під великими кутами, розсіювання рентгенівського випромінювання під малими кутами, дилатометрії, адіабатичної та скануючої диференціальної калориметрії.

В третій главі представлені дані експериментальних досліджень впливу хімічної будови гнучко- та жорстколанцюгової складових уретановмісних полімерних систем і зміни молярного співвідношення діізоціанатного та діольного, чи діамінного фрагментів

жорстких блоків на мікрофазову структуру та фізико-хімічні властивості.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

Сегментовані поліуретани на основі простого олігоетеру

Для встановлення впливу хімічної будови та мольного співвідношення гнучко- і жорстколанцюгової складових на структуру та фізичні властивості СПУ були проведені дослідження систематичного ряду модельних СПУ на основі олігопропіленгліколю $M_n = 2000$ (ОПГ) і 4,4'-дифенілметандіізоціанату (ДМДІ) в етиленгліколем (ЕГ), при цьому останній використовувався в ролі подовжувача жорстких блоків.

Характеристична в'язкість, визначена при температурі 298 К у диметилформаміді (ДМФА), всіх СПУ становила $[\eta] = 0,9 - 1,2$ дл/г.

Рентгеноструктурний аналіз мікрофазового стану СПУ

Структурна організація СПУ була досліджена методами інтерференції рентгенівських променів під великими і малими кутами.

Встановлено, що всі досліджувані СПУ характеризуються ближнім структурним впорядкуванням їх гнучких і жорстких блоків, тобто є аморфними.

Встановлено, що всі СПУ є мікрогетерогенними системами, в яких ступінь мікрофазового розмерування (α) гнучко- та жорстколанцюгової складових визначається вмістом жорстких блоків. Всі досліджені зразки характеризуються переважно низьким рівнем мікрофазової сегрегації (табл.1), що свідчить про існування в цих полімерах дифузного міжфазного про шарку значної товщини.

За експериментальними даними малокутового розсіювання рентгенівського випромінювання були визначені товщина $M\lambda I$ (L) та щільності внутрішня поверхня областей мікрогетерогенності (S/V) (табл. 1).

Встановлено кореляцію S/V з вмістом жорстких блоків в СПУ, яка має екстремальну залежність з максимумом при $\phi \approx 0,55$, при цьому відбувається зміна структурного стану поліуретану ("інверсія фаз"), що проявляється в переході від матриці гнучких блоків з диспергованими в ній жорсткими доменами до жорстколанцюгової матриці з вкрапленнями мікрообластей гнучких блоків.

Таблиця 1. Фізико-хімічні та структурні параметри СПУ на основі простого олігоефіру

Повначення	Мольний склад	φ	Густина ρ	$T_{\alpha.1}$	$\Delta C_{p.1}$	ΔH_d	α	L	$\langle D \rangle$	$\langle d_g \rangle$	$\langle d \rangle$	S _y
зразка	ОПГ/ЕГ/ДГМАІ	м.ч.	$\frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$	К	$\frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$	$\frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$		нм	нм	нм	нм	нм ⁻¹
ОПГ	1/0/0	0	1006	195	0,70	40,0
СПУ-13	1/0,35/1,35	0,13	1113	237	0,53	2,7	0,28	1,44	30,0	25,1	3,9	0,149
СПУ-26	1/1,5/2,5	0,26	1125	0,40	0,77	10,0	7,4	2,6	0,197
СПУ-38	1/2,5/3,5	0,38	1145	240	0,38	-3,8	0,24	1,28	9,0	5,6	3,4	0,216
СПУ-43	1/4/5	0,43	1151	-6,8	0,36	1,26	9,0	5,1	3,9	0,205
СПУ-51	1/5,5/6,5	0,51	1178	239	0,31	-7,6	0,33	1,52	10,8	5,3	5,5	0,224
СПУ-55	1/7/8	0,55	1188	240	0,22	...	0,27	0,99	10,0	4,5	5,5	0,372
СПУ-64	1/11/12	0,64	1225	239	0,15	-25,0	0,24	1,28	10,0	3,6	6,4	0,314
СПУ-75	1/18/19	0,75	1267	-33,3	0,26	1,35	15,0	3,8	11,2	0,265
СПУ-82	1/24/25	0,82	1285	0,21	1,24	11,8	2,1	9,6	0,234
СПУ-94	1/99/100	0,94	1321	-41,6	0,18	1,17	11,0	0,7	10,3	0,102
СПУ-100	0/1/2	1,00	1325	-52,4

φ - об'ємний вміст зростких блоків у складі СПУ; α - ступінь сегрегації в СПУ; L - ширина МРН;
 $\langle D \rangle$ - середня відстань між центрами сусідніх доменів; $\langle d \rangle$ - середній розмір доменів;
 $\langle d_g \rangle$ - середня товщина гнучкої матриці, яка знаходиться в просторі між сусідніми доменами.

За результатами аналізу одно- та тривимірних кореляційних функцій, одержаних за даними малокутового розсіяння рентгенівських променів зразками СПУ, були розраховані середні розміри $\langle d \rangle$ жорстких доменів, які утворюють просторову макрорешітку, великий період $\langle D \rangle$ якої (середня відстань між центрами найближчих сусідніх доменів) залежить від вмісту жорстких блоків в СПУ (табл.1).

Аналіз мікрофазового стану СПУ за даними калориметрії

На основі даних диференційної скануючої калориметрії (ДСК) були одержані значення питомої теплоємності C_p зразків СПУ в інтервалі температур від 133 до 453 К.

Встановлено, що при збільшенні ϕ , інтенсивність сегментальної релаксації гнучких блоків ($\Delta C_{p,1}$) в низькотемпературній області поступово знижується та взагалі зникає при $\phi \rightarrow 1$ (табл.1), а у високотемпературній області, за яку відповідальні жорсткі блоки, - зростає. В той же час виявлено, що температура, при якій відбувається сегментальна релаксація гнучких блоків СПУ $T_{g,1}$, суттєво не змінюється. Цей результат є показником незалежності ступеню мікрофазового розшарування гнучких та жорстких блоків в СПУ від вмісту в них жорстколанцюгової складової.

Дослідженнями встановлено, що при $\phi < 0,55$ м.ч., в СПУ відбувається прискорення лінійного зниження $\Delta C_{p,1}$ зі збільшенням вмісту жорстких блоків в полімері. Це явище пояснюється існуванням стеричних обмежень молекулярної рухливості олігофірних фрагментів, які знаходяться в безпосередній близькості від жорстких доменів (тобто в МФП).

Теплоємність СПУ при низьких температурах

Методом адіабатичної калориметрії одержані значення C_p для зразків серії СПУ в температурному інтервалі 4,5 - 200 К.

Показано, що C_p зразків СПУ, при $T < 20$ К, може бути описана в межах моделі Стокмайера - Хечта (С-Х) в припущенні, що характеристична температура $T^* = 280$ К; характеристична частота коливань $\nu^* = 195$ см⁻¹; ефективна маса коливального елемента ланцюга $m^* = 65$ г/моль.

На основі аналізу одержаних результатів вимірювання C_p було виділено два температурні інтервали (8 - 10 К і 10 - 30 К), в яких експериментальні значення C_p описуються скейлінговими співвідношеннями $C_p \sim T^\alpha$ з експонентами $\alpha = 2$ і $5/3$.

Термодинамічний стан структури СПУ

Калориметричні дані, одержані для СПУ в широкому інтервалі температур (4,5 - 200 К та 133 - 453 К), було використано для розрахунку абсолютних значень ентальпії $H = \int C_p dT$; ентропії $S = \int C_p \frac{dT}{T}$; а також вільної енергії Гіббса $G = H - TS$.

Встановлено, що залежності H, S і G демонструють неадитивність стосовно складу СПУ, причому відхилення від адитивності обернено пропорційні вмісту жорстких блоків в СПУ.

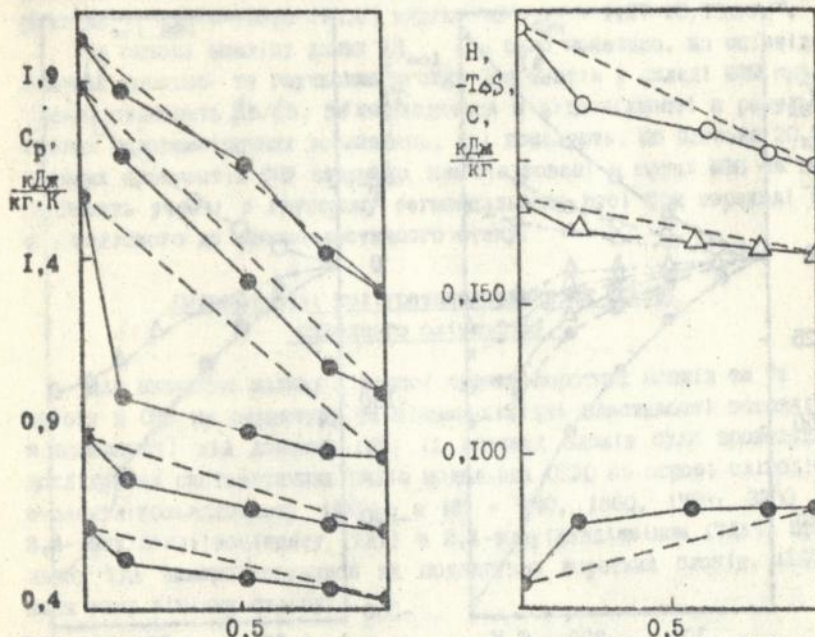


Рис. 1 Залежності: а) C_p (зверху до низу, при 300, 250, 200, 150 та 100 К, відповідно; б) - $H-N_0$, - $T(S-S_0)$, G при 300 К, від вмісту жорстких блоків ϕ в складі СПУ.

Згідно зі співвідношенням (1) були розраховані відповідні ефективні термодинамічні параметри МШ (P_{eff}).

$$P = (1 - \nu) [(1 - \phi)P_g + \phi P_x] + \nu P_{\text{eff}}, \quad (1)$$

де P, P_g і P_x - характеристики (H , або S , або G) СПУ, гнучко- (ОПГ) та жорстколанцюгового (СПУ-100) гсмолімерів, відповідно; ν - вміст міжфазного прошарку у складі СПУ.

Високі за абсолютною величиною ефективні значення $P_{\text{МП}}$ ($H_{\text{МП}} = 180 \text{ кДж/кг}$, $S_{\text{МП}} = 1,21 \text{ кДж/(кг К)}$ і $G_{\text{МП}} = -105 \text{ кДж/кг}$), є показником того, що "специфічні" взаємодії між гнучкими та жорсткими блоками СПУ, які локалізовані в МП, зменшують його термодинамічну стабільність відносно будь-якого з гомополімерів.

Аналіз надлишкових властивостей P_{ex} , одержаних на основі співвідношення (2), показав, що значення всіх P_{ex} приблизно лінійно зростають з підвищенням вмісту МП (ν) (рис.2).

$$P = (1 - \varphi)P_2 + \varphi P_1 + P_{\text{ex}} \quad (2)$$

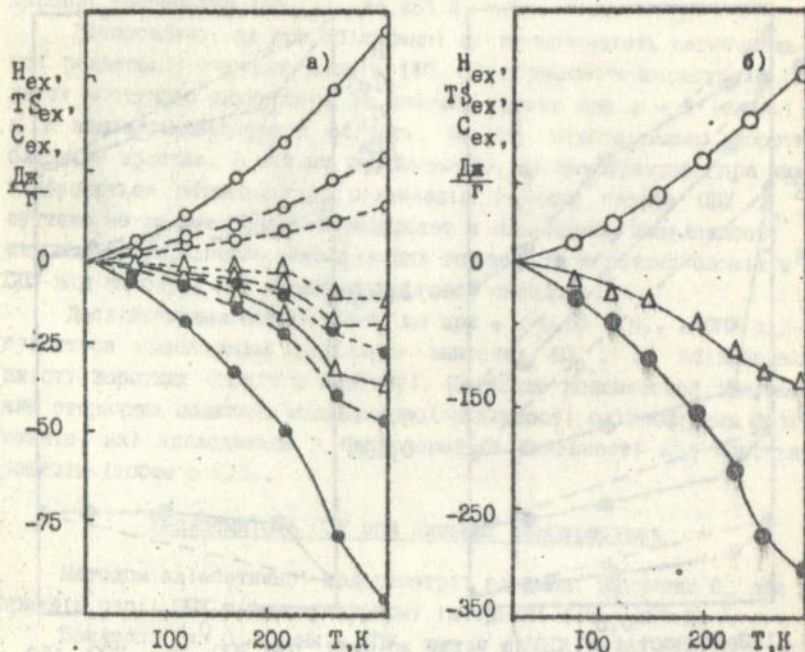


Рис 2. Температурні залежності надлишкових термодинамічних характеристик (● - H_{ex} , Δ - TS_{ex} , ○ - G_{ex}):
 а) для СПУ-13 (—), СПУ-55 (---), СПУ-82 (· · · ·);
 б) для МП.

Таким чином, одержані в ході експерименту високі (за величиною) значення надлишкових значень термодинамічних характеристик (P_{ex}) МП дають змогу зробити висновок про його власну термодинамічну нестабільність.

Термодинаміка розчинів СПУ

На основі аналізу експериментальних досліджень теплот розчинення ($\Delta H_{\text{ср}}$) і густини (ρ) СПУ (табл.1) та їх залежності від вмісту жорстких блоків φ у СПУ, в межах трифазної морфологічної моделі вперше була продемонстрована можливість визначення внеску міжфазного проварку в ці макроскопічні властивості.

Показано, що залежності $\Delta H_{\text{ср}}$ і ρ від вмісту жорстколанцогової складової у СПУ можуть бути лінеаризовані у припущенні не змінних вкладів ефективних значень теплоти розчинення і густини ММР: $\Delta H_{\text{ср}, \text{ММР}} = -(45,6 \pm 10,3)$ кДж/кг та $\rho_{\text{ММР}} = 1,27 \pm 0,09$ кг/м³.

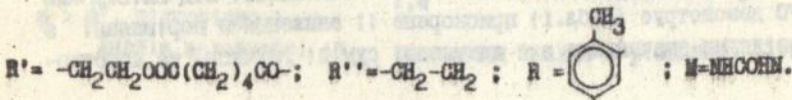
На основі аналізу даних $\Delta H_{\text{ср}}$ і ρ було показано, що співвідношення жорстко- та гнучколанцогових фрагментів у складі ММР приблизно становить 5/45. Це знаходиться в відповідності в результатами калориметричних досліджень, які показують, що близько 20 % гнучких фрагментів СПУ стерично іммобілізовані в межах ММР та не приймають участі в груповому сегментальному русі при переході в склоподібного до високоеластичного стану.

Сегментовані поліуретансечовини на основі складного олігоєфіру

Для вивчення впливу хімічної будови жорстких блоків та їх вмісту в СПУ на структуру та фізико-хімічні властивості останніх в залежності від довжини (ММ) їх гнучких блоків були проведені дослідження систематичних рядів модельних СПУС на основі олігодіетиленглікольадипнату (ДЕГА) в ММ = 780, 1360, 1780, 3200 і 2,4-толуїлендіізопцінату (ТДІ) в 2,4-толуїлендіаміном (ТДА), при цьому ТДА використовувався як подовжувач жорстких блоків. СПУС мали таку хімічну будову:



де $n = 0, 2, 6$ та $m = 4, 6, 8, 15$.



Таблиця 2. Позначення та теплофізичні властивості зразків СПУС

№	Позначення зразка	φ	ρ Г/см ³	$T_{g,1}$ К	$\Delta C_{p,1}$ Дж/г К	$-\Delta H_{g,1}$ Дж/г
1	СПУС-0/4	0,392	1,252	260	0,35	25,5
2	СПУС-2/4	0,515	...	255	0,26	57,3
3	СПУС-6/4	0,641	1,285	256	0,12	...
4	СПУС-0/6	0,300	1,230	244	0,44	15,3
5	СПУС-2/6	0,386	1,248	237	0,34	35,3
6	СПУС-6/6	0,505	1,257	240	0,21	48,4
7	СПУС-0/8	0,221	1,222	236	0,44	17,4
8	СПУС-2/8	0,325	1,234	235	0,37	...
9	СПУС-6/8	0,439	1,290	56,8
10	СПУС-0/15	0,127	...	235	0,56	20,7
11	СПУС-2/15	0,178	1,226	233	0,45	41,2
12	СПУС-6/15	0,250	1,234	230	0,42	45,1

Аналіз мікрофазового стану за даними калориметрії

Методом ДСК були одержані температурні залежності теплоємності C_p зразків СПУС в інтервалі температур від 143 до 453 К.

Встановлено, що всі СПУС є аморфними системами, в яких відбулося мікрофазове розшарування з утворенням доменної структури жорстких блоків.

Виявлено, що $T_{g,1}$ при збільшенні вмісту жорстких блоків (m) в СПУС та фіксованій довжині гнучких блоків (n) практично не змінюється (табл.1), але поступово знижується при збільшенні мм олігоефірної складової полімерів, що свідчить про підвищення рівня мікрофазової сегрегації гнучких та жорстких блоків.

Показано, що аналогічно як і для зразків СПУ на основі простого олігоефіру, зміна величини $\Delta C_{p,1}$ в залежності від вмісту Σ в СПУС демонструє (табл.1) прискорене її зниження в порівнянні з відповідними значеннями для адитивної суміші гнучкого та жорстко-

го гомополімерів (ОДГА та моделі жорсткого блоку), що свідчить про те, що частка гнучких блоків СПУМ ($\approx 20\%$) знаходиться в суміші в жорсткими блоками у складі МПІ, що знижує їх рухливість.

Термодинаміка розчинення

Досліджена залежність теплот розчинення СПУС від вмісту в їх складі жорстколанцюгової складової. Як видно з рис.3, екзотермічні значення $\Delta H_{\text{ср}}$ лінійно зростають в φ , стрибкоподібно зменшуються при $\varphi^* = 0,23$, потім знову починають лінійно збільшуватись зі зростанням φ .

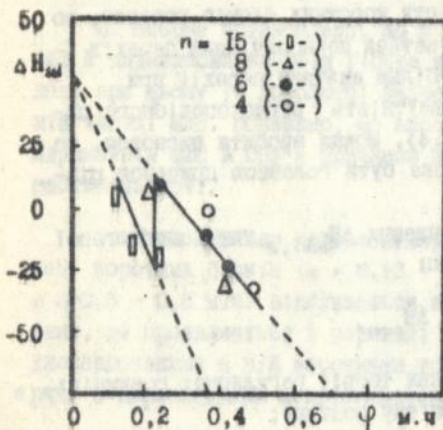


Рис.3. Залежність теплот розчинення $\Delta H_{\text{ср}}$ від вмісту жорстких блоків в СПУС, φ .

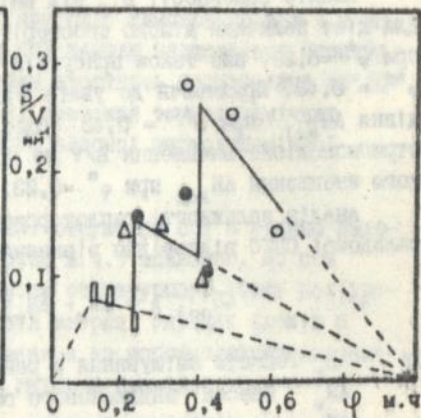


Рис.4. Залежність питомої внутрішньої поверхні S/V від φ .

Цю поведінку можна описати двома прямими, які виходять із спільної точки в координатах розчинення ДЕГА, але мають різні нахили ($\Delta H_{\text{ср},1} = -345,9$ кДж/кг для $n = 15$ при $\varphi < \varphi^*$ та $\Delta H_{\text{ср},2} = -181,6$ кДж/кг для всіх останніх послідовностей при $\varphi > \varphi^*$, відповідно).

Аналіз залежності $\Delta H_{\text{ср}}$ проводили згідно з рівнянням (2).

Зважаючи на відсутність фізичних причин для залежності характеру самоасоціації жорстких блоків від ϕ , яка є рушійною силою процесу мікрофазового розшарування в уретановмісних полімерах, можна припустити, що $\Delta H_{sc1,1} = const$. Таким чином, відповідальною за перколяційний перехід при $\phi^* = 0,23$ слід вважати стрибкоподібну зміну $\Delta H_{sc1,2}$ або ΔH_{sc} .

Для фазово розшарованих бінарних систем головний внесок в ΔH_{sc} припадає на міжфазну енергію, тобто

$$\Delta H_{sc} = \gamma_{12} S_{12},$$

де S_{12} - площа межі розділу між мікрофазами 1 і 2, $S_{12} \sim S/V$;
 γ_{12} - відповідна міжфазна поверхнева енергія. Для всіх зразків СЛС $\gamma_{12} = const$.

Аналіз залежності S_{12} від вмісту жорстких блоків показав, що для цієї величини дійсно спостерігається перколяційний перехід при $\phi^* = 0,23$, але також присутній більш значний перехід при $\phi^{**} = 0,43$. Приймаючи до уваги відсутність стрибкоподібного падіння ΔH_{sc1} при $\phi^{**} = 0,43$ (рис.4), можна зробити висновок, що стрибкоподібне зменшення S/V не може бути головною причиною різкого зменшення ΔH_{sc1} при $\phi^* = 0,23$.

Аналіз залежності теплот розчинення $\Delta H_{sc1,2}$ гнучколанцегової складової СЛС відповідно рівнянню:

$$\Delta H_{sc1,2} = \Delta H_r + \Delta H_v + \Delta H_{conf}$$

де ΔH_r -теплота змішування в рамках теорії регулярних розчинів;
 ΔH_v - внесок надлишкового об'єму розчину;
 ΔH_{conf} - конформаційний внесок.

Показано, що з усіх внесків в $\Delta H_{sc1,2}$, залежним від ϕ може бути лише ΔH_{conf} , оскільки утворення ізольованих доменів жорстких блоків внаслідок мікрофазового розшарування СЛС впливає на конформаційний стан гнучких фрагментів.

Таким чином, за даними експериментальних досліджень теплот розчинення показано, що в СЛС відбувається дискретна зміна морфологічного стану при об'ємній вмісті жорстких блоків $\phi = 0,23$ і $\phi = 0,40$. Доведено, що головною причиною стрибкоподібного падіння теплот розчинення СЛС в ДМФА при $\phi = 0,23$ є зміна конформаційного стану гнучких фрагментів макроланцєга СЛС.

ОСНОВНІ ВИСНОВКИ

1. Методами рентгеноструктурного аналізу, диференціальної та адиабатичної калориметрії в широкому інтервалі температур (від 4,2 до 453 К), а також калориметрії розчинення (при 293 К), вивчено вплив зміни співвідношення блоків різної гнучкості (молярного співвідношення діізоціанатного і діольного, чи діамінного фрагментів жорстких блоків) сегментованих поліуретанів на їх мікрофазову структуру та фізико-хімічні властивості.

2. У рамках трифазної морфологічної моделі вперше продемонстрована можливість визначення внеску ММН в макроскопічні фізичні властивості сегментованих уретановмісних полімерів.

3. Вперше встановлено, що в інтервалі температур від 4,2 до 453 К надлишкова енергія Гіббса в СПУ завжди залишається позитивною, при цьому її абсолютні значення зростають пропорційно об'ємній частці ММН. Показано, що високі значення термодинамічних параметрів ММН в СПУ є причиною його власної термодинамічної нестабільності.

4. Дослідженням надмолекулярної структури СПУ в різних вмістом жорстких блоків ($\varphi = 0,13 - 0,94$ м.ч.) виявлено, що при $\varphi \approx 0,5 - 0,6$ м.ч. відбувається зміна структурного стану поліуретану, що проявляється в переході від матриці гнучких блоків з диспергованими в ній жорсткими доменами до жорстколанцюгової матриці з вкрапленнями мікрообластей гнучких блоків.

5. Вивченням впливу мікрофазової морфології сегментованих поліуретансечовин на теплоти їх розчинення вперше встановлено, що головною причиною стрибкоподібного падіння теплот розчинення СПУС (при $\varphi = 0,23$ м.ч.) є зміна конформаційного стану гнучких блоків.

Основний зміст дисертації викладено в таких роботах:

1. Privalko V.P., Usenko A.A., Vorona V.V. Letunovsky V.V. Boundary interphase in segmented polyurethanes. I. Structural characterization. // J. Polym. Eng. - 1994. - Vol. 13, # 3. - P. 203 - 222.

2. Boundary interphase in segmented polyurethanes. II. Characterization by heats of solution and density measurements. / Privalko V.P., Sharoval R.L., Shtompel V.I., Usenko A.A., Vorona V.V. // Доповіді НАН України. - 1996. # 2. - С. 118 - 121.

3. Privalko V.P., Usenko A.A., Vorona V.V. Structure and deformation behavior of segmented polyurethanes in uniaxial extension // Тез. доп. міжнародного симпозиуму "Advances in Structured and Heterogeneous Continia" Росія, Москва, 1993. - С. 97.

4. Privalko V.P., Usenko A.A., Sharoval R.L., Vorona V.V. Structural and thermodynamic characterization of the boundary interphase in segmented polyurethanes // Тез. доп. міжнародного симпозиуму "Polymers at the Phase Boundary" Львів, 1994. - С. 116.

5. Привалко В.П., Усенко А.А. Термодинамічний аналіз стану сегментованих поліуретанів // Тез. доп. II Всеукраїнської конференції, присвяченої 75-річчю УДПУ ім. М. П. Драгоманова Ч.2, Київ. 1995. - С. 108.

6. Privalko V.P., Sharoval R.L., Usenko A.A., Oranskaya E.I. Composition-dependent properties of segmented polyurethanes // International conferences on polymer characterization "Polychar-4" USA, Texas, Denton, 1996. - P. 37.

АННОТАЦІЯ

Усенко А.А. Структура и теплофизические свойства сегментированных полиуретанов. Диссертация на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.07 - физическая химия полимеров. Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев 1996.

Защищаются 6 научных работ, в которых описаны экспериментальные методы и результаты исследования структуры и теплофизических свойств уретаносодержащих полимеров.

Сегментированные полиуретаны были охарактеризованы интерференцией рентгеновских лучей в малых и широких углах, измерением теплоёмкости (в температурном интервале 4,2 - 453 К), плотности и теплот растворения.

SUMMARY

Usenko A.A. Structural and thermodynamic characterization of the segmented polyurethanes.

Ph.D. thesis are in the field 02.00.07 - physical chemistry of the polymers. Institute of the Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences of Ukrain, Kyiv, 1996.

The object of the thesis are 6 scientific publications describing experimental methods and results of the study of structure and thermodynamic properties of the urethane polymers.

Segmented polyurethanes were characterized by wide-angle and small-angle X-ray scattering and measurements of heat capacity (temperature interval 4,2 - 453 K), bulk density and heats of solution.

Ключові слова: сегментовані поліуретани, структура, мікрофазове розшарування, теплофізичні властивості.

ЛНБ ім. В. Стефанива
АН України

Підлясно до друку 27.05.86.

Формат 60x84/16. Оф.пеп. Офс.друж.

Умов.друж.арк. 0,8. Облік.-взд.арк. 1,0.

Тираж 100 прим. Зам. № 80.

Поліграфічна дільниця Інституту економіки НАН України.

283011, Київ-11, вул. Панаса Мирного, 26.

Либ ім. В.Стефанива
АН України

AB 35.170