

УДК 678.01:53+678.664

**МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ, ПОЛУЧЕННЫХ  
НА ОСНОВЕ ПОЛИДИЭТИЛЕНСУКЦИНАТА,  
ПОЛИДИЭТИЛЕННАДИПИНАТА И ПОЛИДИЭТИЛЕНСЕБАЦИНАТА \***

*Л. Я. Карась, А. А. Тагер \*\**

В последние годы очень сильно возросло практическое значение пространственных полимеров. Однако их физико-механические свойства значительно меньше изучены, чем свойства линейных полимеров [1]. В частности, это относится к влиянию частоты пространственной сетки на механическую прочность пространственных полимеров. В первых работах [2, 3] было показано, что зависимость механической прочности от степени вулканизации изменяется по кривой с максимумом. Однако в указанных работах степень сетчатости не была достаточно точно определена. Впоследствии эта же закономерность была подтверждена на пространственных полимерах с точно заданной степенью сетчатости [4, 5]. Механические свойства пространственных кристаллических полимеров были изучены недавно на примере гуттаперчи [1].

В ряде работ была сделана попытка выяснить влияние степени сетчатости на механические свойства полиуретанов. Однако разные авторы [6, 7] приходят к разным выводам, и ни в одной из работ не получено экстремальной зависимости разрывного напряжения от степени сетчатости. В связи с этим представляет интерес изучить влияние частоты пространственной сетки на механические и другие свойства пространственных полиуретанов разной химической природы.

**Экспериментальная часть**

В качестве объектов исследования были взяты полиуретаны, приготовленные на основе сложных полизифиров (полидиэтиленсукцината, полидиэтиленнадипината, полидиэтиленсебацината) и толуилендиизоцианата. Диэтиленгликоль и дизопиранат перегоняли, а дикарбоновые кислоты перекристаллизовывали. Сложные полизиферы синтезировали по общепринятой методике [8]. С целью получения полизифиров с концевыми гидроксильными группами в реакцию брали избыток гликоля. Характеристики полизифиров приведены в табл. 1. Молекулярный вес определяли по концевым группам.

Полиуретаны пространственного строения были получены введением в синтез триола — триметилолпропана. Степень сетчатости полиуретанов задавали исходя из того, что каждый моль триола дает 1,5 моля отрезков цепей между спшивками. Если  $v/v$  — степень сетчатости, выраженная в молях отрезков цепей между спшивками в  $1 \text{ см}^3$ , то  $v/v = 3/[C_t]$ , где  $[C_t]$  — концентрация триола в моль/см<sup>3</sup>. Для исключения влияния различной концентрации уретановых групп на свойства полученных полимеров, в синтезе полиуретана использовали диэтиленгликоль (гликоль, на основе

\* 1-е сообщение из серии. Влияние химической природы цепи и степени сетчатости на свойства полиуретанов.

\*\* В экспериментальной части принимали участие Ж. Д. Тимошенко и Р. С. Щеглова.

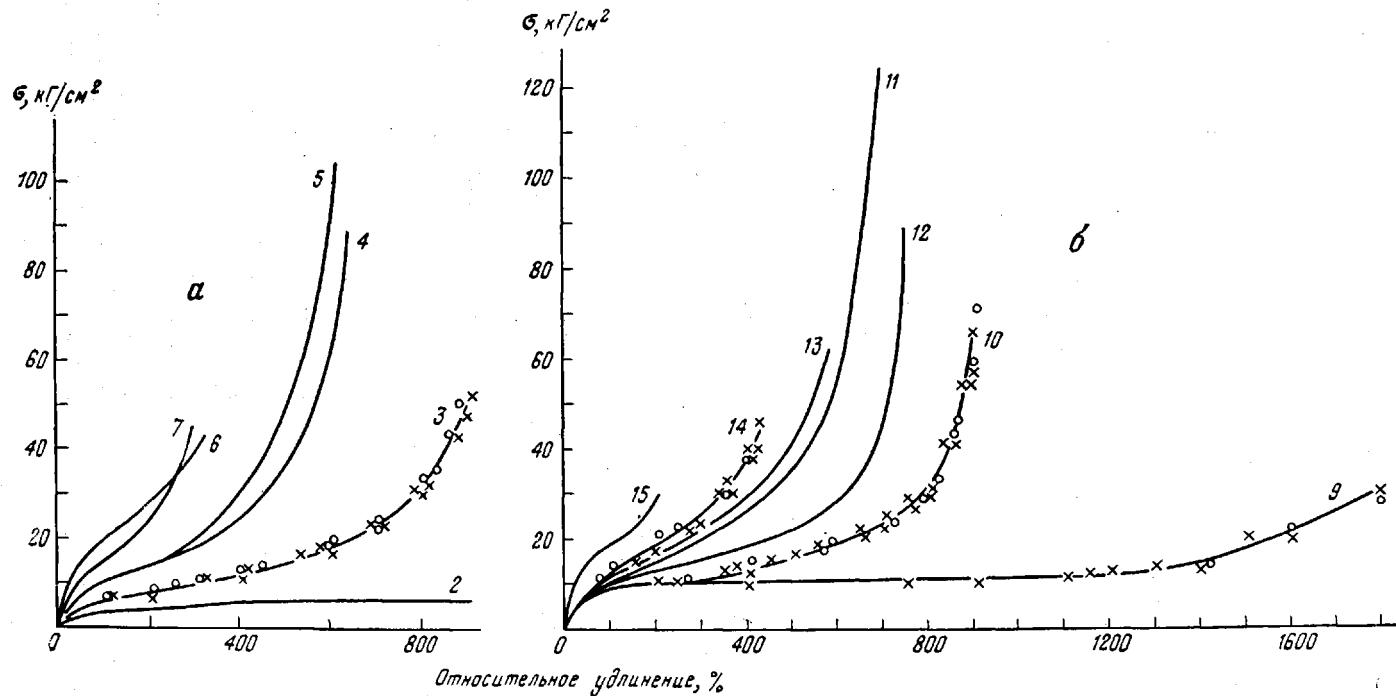


Рис. 1. Зависимость напряжения от деформации: *a* — для полидиэтиленсукцинатуретанов, *б* — для полидиэтиленадипинатуретанов:

○ — испытание после хранения в течение 2 недель; × — испытание после хранения в течение 8 месяцев. Номера кривых отвечают номерам образцов в табл. 2

которого получены полиэфиры). При этом варьировали соотношения гликоля и триола, общее же количество триола и диэтиленгликоля, выраженное в грамм-эквивалентах, оставалось постоянным. Соотношения исходных компонентов, взятых для синтеза полиуретанов, и рассчитанные значения  $v/v$  приведены в табл. 2.

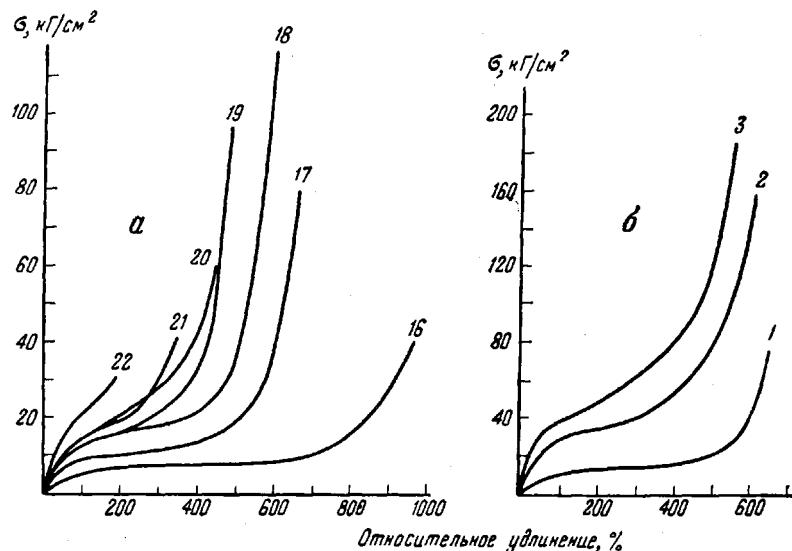


Рис. 2. а — Зависимость напряжения от деформации для полидиэтиленсебацинатов после хранения в течение 2 недель.

Номера кривых отвечают номерам образцов в табл. 2

б — Зависимость напряжения от деформации для образца полиуретана 17.

Испытания после хранения в течение: 1 — 2 недель, 2 — 5 месяцев,  
3 — 10 месяцев

Для получения полиуретана навеску полиэфира с рассчитанным количеством диэтиленгликоля и триола тщательно откачивали в вакууме (2–3 мм) при 60° в течение одного часа, с целью удаления влаги. Поскольку полностью избавиться от следов влаги практически не представляется возможным, в реакцию брали небольшой (5%) избыток диизоцианата. Рассчитанное количество диизоцианата вводили в

Таблица 1  
Характеристики полиэфиров

Полиэфир	Содержание OH, %	Кислотное число	Мол. вес
Полидиэтиленсукцинат	1,85	1,35	1800
Полидиэтиленадипинат	1,94	1,16	1700
Полидиэтиленсебацинат	1,80	3,0	1800

колбу с откаченной смесью полиэфира, гликоля и триола, и при комнатной температуре реакционную смесь откачивали до прекращения выделения пузырей, после чего смесь выливали в металлические формы. Отверждение полиуретанов проводили в термостате при 120°.

Определение содержания гидроксильных групп в готовых полиуретанах свидетельствовало о том, что реакция между гидроксильными изоцианатными группами прошла полностью.

Линейные полиуретаны представляли собой растворимые продукты. Их молекулярный вес определяли вискозиметрически при 20°. Растворы готовили в диметилформамиде. Молекулярные веса, вычисленные по формуле  $[\eta] = 2,92 M^{0,74}$  [9], равны 30 000.

Для пространственных полиуретанов степень сетчатости была оценена методом Флори и Ренера [10] измерением равновесного модуля сжатия набухших образцов. Равновесный модуль сжатия определяли на приборе, описанном в работе [11]. Набухание образцов (диаметр 10 мм, высота 20 мм) происходило в бензole. Полученные значения степени сетчатости ( $v/v$ ) приведены в табл. 2.

Прочность на разрыв и относительное удлинение определяли на разрывной машине РМИ-60 при скорости растяжения 100 м.м./мин.

Напряжение рассчитывали на начальное сечение образца. Испытание образцов проводили спустя две недели после приготовления образцов и через более длительное время хранения.

На рис. 1 приведены деформационные кривые для полидизтиленсукинатуретанов и полидизтиленадипинатуретанов. Кривые для линейных полиуретанов практически

идут по оси абсцисс, т. е. вследствие течения эти образцы при очень малых приложенных напряжениях дают большие деформации (до 5000%). Для сетчатых полиуретанов наблюдается типичная S-образная кривая, характерная для эластомерных полимеров. С увеличением степени сетчатости крутизна кривых увеличивается, т. е. модуль возрастает.

Из рисунка видно, что при длительном хранении механические свойства этих полиуретанов не меняются. Для полиуретан-себацинатов обнаружена зависимость механических показателей от времени хранения образцов. Эти образцы при хранении мутнеют и становятся более твердыми. Деформационные кривые после двухнедельного хранения приведены на рис. 2. Для сравнения на этом же рисунке приведены деформационные кривые образца 17, полученные после хранения. Аналогичные кривые получены и для других полиуретансебацинатов. Из рисунка видно, что с увеличением времени хранения образцов модуль и прочность увеличиваются. Относительное удлинение при разрыве практически остается неизменным.

Зависимости разрывного удлинения от степени сетчатости для всех исследованных полидизтиленуретанов приведены на

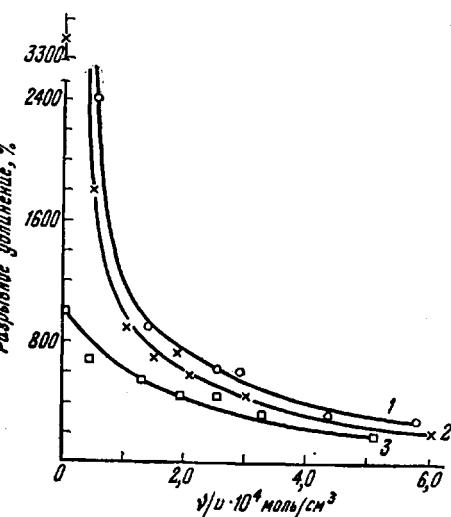


Рис. 3. Зависимость разрывного удлинения от степени сетчатости:

1 — полидизтиленсукинатуретаны, 2 — полидизтиленадипинатуретаны, 3 — полидизтиленбензатуретаны

рис. 3. На этом рисунке, как и на всех последующих, на оси абсцисс отложена заданная степень сетчатости. Как видно из рисунка, разрывное удлинение падает с увеличением степени сетчатости. При этом наибольшее удлинение при разрыве имеют полидизтиленсукинаты, наименьшее — полидизтиленсебацинаты.

Данные о зависимости разрывного напряжения от степени сетчатости приведены на рис. 4, из которого видно, что сопротивление разрыву меняется по кривой с максимумом.

На рис. 5 приведена зависимость температуры стеклования от степени сетчатости. Температуры стеклования  $T_c$  были определены снятием термомеханических кривых на частотном приборе Александрова — Гаева. Испытания проводили при частоте воздействия 10 об/мин. Из рисунка видно, что с увеличением степени сетчатости  $T_c$  возрастает очень незначительно.

### Обсуждение результатов

Полученные данные свидетельствуют о том, что механические свойства полиуретанов по-разному чувствительны к частоте сетки. Так,  $T_c$ , в согласии с [7], незначительно повышается с увеличением степени сетчатости. В то же время относительное удлинение сильно уменьшается с увеличением частоты сетки. Оба свойства, несомненно, связаны с сегментальным движением, которое ограничивается введением поперечных связей. По-видимому, это ограничение больше оказывается при больших деформациях растяжения и значительно меньше при малых деформациях, при меняемых при определении  $T_c$ .

Особый интерес представляет зависимость разрывного напряжения от степени сетчатости (рис. 4). Для аморфных эластомерных полиуретанов наблюдается экстремальная зависимость  $\sigma = f(v/v)$ . Объяснение экстремальной зависимости прочности, приведенное в работах [2, 4, 5], состоит в следующем. В области малых степеней сетчатости поперечные связи, препятствуя вязкому течению полимера, благоприятствуют ориентации

цепей, и прочность возрастает. Начиная с некоторой частоты сетки, подвижность звеньев или группы звеньев с увеличением степени сетчатости ограничивается, ориентация затрудняется, вследствие чего прочность уменьшается.

Обращает на себя внимание зависимость всех исследованных механических свойств от химической природы полиуретана. Из рис. 5 следует, что  $T_c$  понижается с увеличением числа метиленовых групп в дикарбоновой кислоте, на основе которой приготовлен полиуретан. Относительное удлинение, наоборот, по мере перехода от янтарной кислоты к себациновой закономерно уменьшается. Нам представляется, что такого рода изменения свойств полиуретанов можно объяснить наложением двух факторов, определяющих свойства полимера: энергии когезии и гибкости цепи полимера [12]. Очевидно,  $T_c$ , подобно  $T_{пл}$  полимеров и низкомолекулярных веществ, главным образом обусловлена

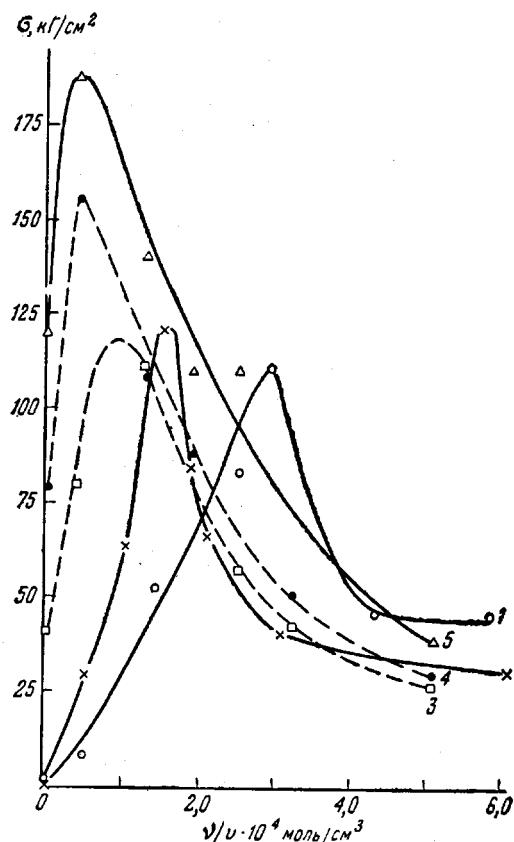


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость разрывного напряжения полиуретанов от степени сетчатости:  
1 — полидиэтиленсукцинатуретаны, 2 — полидиэтиленнадипинатуретаны, 3 — полидиэтиленсебацинатуретаны через 2 недели, 4 — то же, через 5 месяцев, 5 — то же, через 10 месяцев

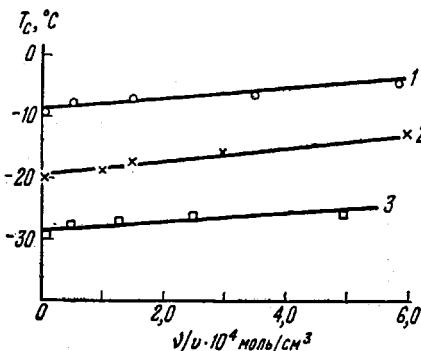


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость  $T_c$  полиуретанов от степени сетчатости:  
1 — полидиэтиленсукцинатуретаны, 2 — полидиэтиленнадипинатуретаны, 3 — полидиэтиленсебацинатуретаны

гибкостью цепей. Данные рис. 3 свидетельствуют о том, что гибкость цепи полиуретансебацината больше гибкости полиуретаннадипината и соответственно полиуретансукцината, что полностью согласуется с теоретическими представлениями Банна. Однако при деформации растяжения наиболее гибким цепям легче ориентироваться и кристаллизоваться. В ориентированных полимерах решающую роль играет энергия когезии, которая с числом метиленовых групп возрастает [12]. Поэтому относительное удлинение при разрыве меньше у полидиэтиленсебацинатуретана, чем у полидиэтиленнадипинатуретана.

Большая гибкость цепей полиуретансебацината проявляется в его способности к кристаллизации как при растяжении, так и при хранении, что проявляется в помутнении образцов и увеличении твердости. С этим

Таблица 2

## Соотношение компонентов, взятых для синтеза полиуретанов

Образец полиуре- тана, №	Полиэфир	Молярное соотношение				$v/v \cdot 10^4$ моль/см <sup>3</sup>	$(v/v) \cdot 10^4$ моль/см <sup>3</sup>
		поли- эфир	диизопи- анат	гликоль	триол		
1	Полидиэтиленсуки- нат	1	2,1	1	—	Линейный	0,58
2		1	2,1	11/12	1/18		
3		1	2,1	3/4	1/6		
4		1	2,1	9/16	7/24		
5		1	2,1	1/2	1/3		
6		1	2,1	1/4	1/2		
7		1	2,1	—	2/3		
8	Полидиэтиленадипи- нат	1	2,1	1	—	Линейный	0,11
9		1	2,1	11/12	1/18		
10		1	2,1	13/16	1/8		
11		1	2,1	3/4	1/6		
12		1	2,1	11/16	5/24		
13		1	2,1	5/8	2/8		
14		1	2,1	1/2	1/3		
15	Полидиэтиленсебаци- нат	1	2,1	—	2/3	Линейный	3,95
16		1	2,1	1	—		
17		1	2,1	11/12	1/18		
18		1	2,1	3/4	1/6		
19		1	2,1	5/8	3/12		
20		1	2,1	1/2	1/3		
21		1	2,1	1/4	1/2		
22		1	2,1	—	2/3		

связано и увеличение механических показателей этих полиуретанов во времени.

Эффект кристаллизации влияет на положение и величину максимума на кривой зависимости прочности от степени сетчатости. Можно предположить, что для легко кристаллизующихся полимеров максимальной прочностью должны обладать линейные продукты. Введение поперечных связей и увеличение их частоты должно приводить к непрерывному уменьшению прочности (кривая 1, рис. 6). Такой случай наблюдается для гуттаперчи [1]. При полном отсутствии способности полимера к ориентации прочность с увеличением степени сетчатости должна незначительно возрастать (кривая 2, рис. 6). Последний случай наблюдается для полиуретанов, синтезированных из простых полиэфиров [7].

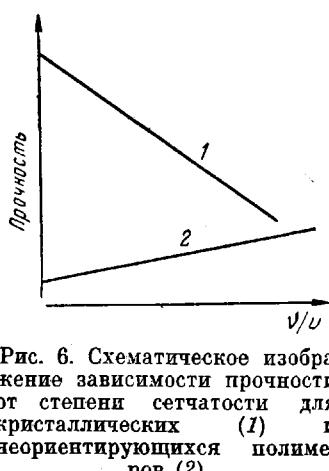


Рис. 6. Схематическое изображение зависимости прочности от степени сетчатости для кристаллических (1) и неориентирующихся полимеров (2)

Ориентация при растяжении должна всегда приводить к экстремальной зависимости разрывного напряжения от частоты сетки, причем положение максимума по мере увеличения способности полимера к ориентации и кристаллизации должно закономерно смещаться в сторону меньших степеней сетчатости. Одновременно с этим должно происходить увеличение самой прочности (высота максимума). Исходя из всех этих положений, можно понять данные рис. 4. Наибольшей прочностью при минимальной степени сетчатости обладает полиуретансебацинат, прочность его возрастает при хранении. Цепи полиуретанадипината, обладая меньшей гибкостью, хуже ориентируются, и еще в меньшей степени ориентируются цепи полиуретансукцинатов. Максимальные значения прочности пониж-

аются при хранении. Цепи полиуретанадипината, обладая меньшей гибкостью, хуже ориентируются, и еще в меньшей степени ориентируются цепи полиуретансукцинатов. Максимальные значения прочности пониж-

ются с уменьшением числа метиленовых групп в кислоте. Самы же кривые пересекаются, поэтому при разных степенях сетчатости порядок прочности различных полиуретанов не одинаков. Учитывая это при практическом применении полиуретанов, важно исследовать механические свойства полиуретанов в широкой области сетчатости.

### Выводы

1. Исследованы физико-механические свойства пространственных полиуретанов, синтезированных на основе полидиэтиленсукцината, полидиэтиленадипината и полидиэтиленсебацината, различной степени сетчатости. Степень сетчатости задавалась концентрацией триметилолпропана.
2. Механические свойства полиуретанов зависят как от природы полиуретана, так и от его степени сетчатости. С увеличением степени сетчатости температура стеклования увеличивается незначительно, а удлинение при разрыве резко уменьшается.
3. Разрывное напряжение полиуретанов с частотой сетки изменяется по кривой с максимумом, положение и высота которого определяются способностью полиуретана к кристаллизации.

Уральский государственный университет  
им. А. М. Горького

Поступила в редакцию  
21 VII 1964

### ЛИТЕРАТУРА

1. Т. И. Соголова, Б. И. Айходжаев, В. А. Каргин, Ж. физ. химии, **31**, 2340, 1957.
2. Б. А. Догадкин, Б. К. Кармин, Коллоидн. ж., **9**, 348, 1947.
3. G. Gee, Rubber Chem. and Technol. **11**, 301, 1948.
4. P. Flory, N. Rabjohn, M. Shaffer, J. Polymer Sci., **4**, 435, 1949.
5. G. R. Taylor, S. R. Darin, J. Polymer Sci., **17**, 511, 1955.
6. K. A. Pigott, B. F. Frye, K. R. Allen, S. Steingiser, W. C. Darr, J. H. Saunders, E. E. Hardy, J. Chem. and Engng Data, **5**, 391, 1960.
7. T. Smitt, A. Magnusson, J. Polymer Sci., **42**, 391, 1960.
8. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Гетероцепные полиэфиры, Изд. АН СССР, 1958.
9. W. J. Murbach, A. A. Adicoff, Industr. and Engng. Chem., **52**, 772, 1960.
10. P. Flory, J. Renher, J. Chem. Phys., **11**, 512, 521, 1943.
11. E. Cluff, E. Gladding, R. Pariser, J. Polymer Sci., **45**, 341, 1960.
12. C. W. Bunn, J. Polymer Sci., **16**, 323, 1955.

### THE MECHANICAL PROPERTIES OF THREE-DIMENSIONAL POLYURETHANES PREPARED ON THE BASIS OF POLYDIETHYLENESUCCINATE, POLYDIETHYLENADIPATE AND POLYDIETHYLENESEBACATE

L. Ya. Karas, A. A. Tager

#### Summary

The physicomechanical properties of three-dimensional polyurethanes prepared on the basis of polydiethylenesuccinate, polydiethylenadipate and polydiethylenesebacate of various degrees of crosslinkage have been investigated. The degree of crosslinkage was predetermined by the concentration of trimethylolpropane. The mechanical properties of the polyurethanes depend on both their nature and the degree of their crosslinkage. The glass temperature increases only slightly with increase in crosslinkage, whereas the ultimate stretch undergoes a sharp diminution. The tensile strength of polyurethanes plotted against the network density gives a curve with a maximum, the position and height of which are determined by the ability of the polyurethanes to crystallize.