

УДК 678.01 : 53+ 678.66

## ИЗУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ УРЕТАНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

*Н. П. Апухтина, А. И. Марей, Г. Е. Новикова,  
Б. Е. Мюллер*

Известно, что со способностью полимеров к кристаллизации связаны такие технически ценные свойства, как механическая прочность, модуль, твердость и некоторые другие. Однако самопроизвольная кристаллизация каучуков в процессе хранения в ряде случаев препятствует реализации многих важных свойств их вулканизатов (например эластических), ограничивая возможность применения подобных эластомеров на практике.

Целью настоящей работы являлось изучение влияния некоторых факторов на кристаллизационную способность уретановых резин, а также поиски путей, приводящих к уменьшению кристаллизации этих резин. Было изучено влияние молекулярного веса полизэфирного звена полиуретана, концентрации поперечных связей, а также способа синтеза эластомера.

Исследование кристаллизации проводили дилатометрическим методом с использованием специального криостата полуавтоматического действия, описанного ранее [1]. Указанный прибор позволяет поддерживать постоянную температуру с точностью  $\pm 0,2^\circ$  в интервале температур от  $-60^\circ$  до комнатной. В работе применяли стеклянные дилатометры; резервуар дилатометра объемом 3—4 мл присоединяли при помощи шлифа к капиллярной трубке. Диаметр капилляра составлял 0,6—0,8 мм. В качестве рабочей жидкости использовали ртуть.

Способность полимеров к кристаллизации характеризовали тремя параметрами, определямыми графически из кривой изменения относительного объема в ходе кристаллизации: максимальной скоростью, временем полупериода и глубиной кристаллизации [1].

Объектом исследования служили уретановые эластомеры, полученные путем взаимодействия полизэфира регулярного строения с 2,4-толуилендиизопианатом. В качестве отверждающих агентов применяли смесь низкомолекулярных полиолов.

В табл. 1 приведены данные о влиянии молекулярного веса исходного полизэфира на кристаллизацию уретановых резин. Чем выше молекулярный вес, тем больше скорость кристаллизации соответствующих уретановых эластомеров (при одинаковой степени спшивания \*).

Наблюдаемая закономерность объясняется тем, что с увеличением протяженности полизэфирной составляющей макромолекул повышается доля регулярного элемента в цепи, благоприятствующего развитию кристаллизации.

Аналогичная зависимость наблюдалась нами при изучении влияния молекулярного веса на кристаллизацию *цис*-1,4-дивинилового каучука [3].

Следует отметить, что от величины молекулярного веса исходного полизэфира зависит также температура максимальной скорости кристаллизации соответствующих резин.

\* Степень густоты вулканизационной сетки характеризовалась величиной условно-равновесного модуля ( $E$ ) [2].

На рис. 1 изображены кривые зависимости логарифма скорости кристаллизации от температуры для двух образцов, один из которых получен на основе полиэфира с молекулярным весом  $\sim 3000$ , другой на основе полиэфира с молекулярным весом 1600. Из рисунка следует, что с уве-

Таблица 1

Зависимость кристаллизации уретановых резин от величины молекулярного веса исходного полиэфира

Мол. вес полиэфира	$E$ $\text{kgc}/\text{см}^2$	Скорость кристаллизации, %/час		Время полупериода кристаллизации, мин.		Глубина кристаллизации, %	
		$-10^\circ$	$-30^\circ$	$-10^\circ$	$-30^\circ$	$-10^\circ$	$-30^\circ$
1620	13,4	0,49	0,20	215	470	2,4	2,0
2900	13,4	6,60	19,0	30	8	4,0	3,0
1620	24,6	Не кристаллизуется за время проведения опыта (3000')					
2370	24,9	4,8	9,6	25	10	2,5	1,9

личением молекулярного веса полиэфира температурный оптимум кристаллизации смещается в сторону более низких температур. Так, скорость кристаллизации вулканизата, полученного на полиэфире с молекулярным

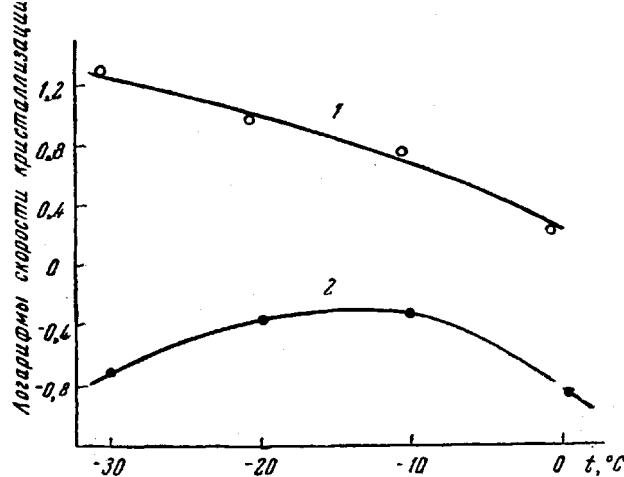


Рис. 1. Зависимость логарифма скорости кристаллизации от температуры для резин на основе полиэфиров с молекулярным весом  $\sim 3000$  (1) и 1600 (2)

весом 1600, достигает максимальной величины при  $-10^\circ$ , тогда как температурный оптимум кристаллизации вулканизатов на основе полиэфира с молекулярным весом  $\sim 3000$  находится при температуре ниже  $-30^\circ$  (точное определение этой температуры затруднено, так как образец кристаллизуется уже в процессе охлаждения). Однако, как видно из рис. 1, в любой точке температурного интервала кристаллизации величина скорости кристаллизации резин, полученных на полиэфире с более низким молекулярным весом, всегда оказывается меньшей, чем у резин, полученных на основе более высокомолекулярного полиэфира. Так, даже в температурном оптимуме кристаллизации резины, полученной на полиэфире с низким молекулярным весом, скорость кристаллизации в 13 раз меньше, чем у резины, полученной на полиэфире с более высоким молекулярным весом (табл. 1).

Однако с понижением молекулярного веса полиэфира ухудшаются физико-механические свойства эластомеров. Так, например, понижается

прочность, относительное удлинение и повышается температура стеклования соответствующих уретановых резин (табл. 2).

Как известно, кристаллизация резин существенно зависит от густоты вулканизационной сетки. Поперечные связи, фиксируя полимерные цепи,

Таблица 2

**Зависимость физико-механических свойств вулканизатов от величины молекулярного веса полизэфира**

Свойства	Молекулярный вес			
	2000	1850	1600	1130
Модуль при 300%-ном растяжении, $\text{кгс}/\text{см}^2$	21	26	28	47
Прочность на разрыв, $\text{кгс}/\text{см}^2$	150	150	120	70
Относительное удлинение, %	510	480	440	360
Остаточное удлинение, %	2	2	2	2
Температура стеклования, °С	-68	-69	-63	-52

ограничивают их подвижность, в результате перегруппировка макромолекул в упорядоченное кристаллическое состояние затрудняется. Результаты изучения зависимости способности к кристаллизации от густоты сетки уретановых резин с одинаковым молекулярным весом приведены в табл. 3.

Таблица 3

**Зависимость кристаллизуемости и физико-механических свойств вулканизатов от степени поперечного спшивания**

Молекулярный вес полизэфира	$E$ , $\text{кгс}/\text{см}^2$	Скорость кристаллизации при $-10^\circ$ , %/час	Время полупериода кристаллизации, мин.	Глубина кристаллизации, %	Модуль при 300%, $\text{кгс}/\text{см}^2$	Прочность на разрыв, $\text{кгс}/\text{см}^2$	Относительное удлинение, %	Остаточное удлинение, %
1620	13,4	0,49	215	2,4	15	133	540	4
1620	16,2	0,06	1150	2,0	28	120	470	2
1620	24,6	Не кристаллизуется			55	70	320	1

Из данных таблицы следует, что с увеличением степени спшивания скорость и глубина кристаллизации уменьшаются, а время полупериода растет. Более того, в ряде случаев при высокой степени вулканизации и относительно небольшом молекулярном весе исходного полизэфира кристаллизации в изучаемых нами условиях вообще не наблюдалось (табл. 3, образец с  $E = 24,6$ ).

Следует отметить, что густота вулканизационной сетки тесно связана с молекулярным весом исходного полизэфира: изменение одного из этих параметров (молекулярного веса) влечет за собой, как правило, изменение другого. Уменьшение полизэфирного сегмента цепи практически эквивалентно увеличению количества узлов вулканизационной сетки. Подобный же эффект, т. е. увеличение густоты сетки, может быть достигнут применением достаточно большого избытка дизоцианата или варьированием соотношения диол — триол отверждающей системы, а также применением отверждающих агентов в несколько меньшем количестве, чем рассчитанное на избыток дизоцианата. Для этой же цели могут быть использованы соответствующие катализаторы изоцианатных реакций, способствующие протеканию вулканизации на большую глубину.

Таким образом, за счет увеличения концентрации поперечных связей в известной степени можно регулировать кристаллизацию полиуретана.

Определенный интерес представляло сравнение кристаллизационной способности резин, полученных одностадийным и двухстадийным способами. Установлено (табл. 4), что эластомеры, полученные одностадийным

Таблица 4

Зависимость кристаллизации эластомеров от способа их получения

Способ синтеза	Молекулярный вес полиэфира	<i>E</i>	Температура опыта, °C	Скорость кристаллизации, %/час	Полупериод кристаллизации, мин.	Глубина кристаллизации, %
Одностадийный	2370	25,3	0	0,57	200	2,5
Двухстадийный	2370	24,9	0	1,02	140	3,2
Одностадийный	2180	6,0	-10	4,5	26	2,1
Двухстадийный	2180	6,7	-10	5,8	25	2,6
Одностадийный	1620	6,6	-10	0,13	920	2,3
Двухстадийный	1620	7,0	-10	0,18	800	2,7

способом, т. е. путем одновременного смешения всех компонентов реакции, кристаллизуются в меньшей степени, чем эластомеры, синтез которых осуществлялся ступенчатым образом — через стадию образования продуктов взаимодействия полиэфира с дизоцианатом.

Это объясняется тем, что при одновременном введении в реакцию всех компонентов синтеза более вероятен статистический, беспорядочный характер распределения составляющих элементов цепи и, следовательно, меньшая регулярность последней. Во втором случае спшиванию подвергаются уже сформировавшиеся полиэфируретановые макромолекулы, благодаря чему достигается более регулярное построение цепей; это приводит к ускорению процесса кристаллизации. Таким образом, наиболее предпочтительным является применение одностадийного способа получения уретановых эластомеров.

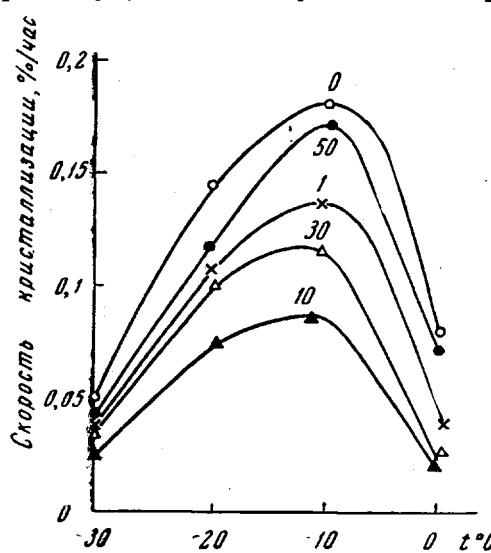
На рис. 2 (см. вклейку к стр. 1043) приведена микрофотография тонкой пленки полимера

Рис. 3. Температурная зависимость скорости кристаллизации резин с различным содержанием KCl

между скрещенными николями, полученного двухстадийным методом. Видно, что образец имеет отчетливую сферолитную структуру. Исследование при помощи кварцевой пластинки красной 1-го порядка показало, что сферолиты имеют отрицательный знак двупреломления.

Из рассмотренного материала может быть сделан вывод о том, что устранение кристаллизации должно решаться путем одновременного использования комплекса факторов, препятствующих развитию процесса кристаллизации.

До сих пор рассматривались вопросы кристаллизации ненаполненных резин. В общем случае процессы кристаллизации наполненных систем должны определяться в основном теми же факторами, что и ненаполненных. Однако не исключается возможность специфического влияния на эти



процессы природы наполнителя, его дисперсности и количества. Это делает необходимым постановку и проведение специальных исследований по изучению поведения наполненных систем.

В качестве иллюстрации своеобразия влияния наполнителя на кристаллизацию на рис. 3 приведены температурные зависимости скорости кристаллизации образцов резин с различным содержанием KCl. Из полученных кривых следует, что относительно небольшие количества наполнителя (до 10 вес. %) вызывают понижение скорости кристаллизации. С дальнейшим увеличением наполнения скорость кристаллизации начинает возрастать и при 50% KCl почти достигает значения, соответствующего ненаполненной резине.

### Выводы

1. Дилатометрическим методом исследовано влияние ряда факторов на кристаллизационную способность уретановых резин на основе полиэфира регулярного строения.

2. Установлено, что уменьшение длины полиэфирного сегмента цепи, увеличение густоты вулканизационной сетки, а также нарушение регулярности структуры уретанового полимера путем применения одностадийного способа синтеза в значительной степени снижает способность резин к кристаллизации.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетического каучука

Поступила в редакцию  
10 VIII 1964

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Марей, Н. П. Кузнецов, Г. Е. Новикова, 4-я Научно-техническая конференция по вопросам химии и технологии каучука и резины (тезисы докладов), Ярославль, 1962, 13.
2. Е. В. Кувшинский, Е. А. Сидорович, Ж. техн. физ., 27, 702, 1957.
3. А. И. Марей, Г. Е. Новикова, Н. П. Кузнецов, Каучук и резина, 1964, № 10, 7.

### THE CRYSTALLIZATION OF URETHANE ELASTOMERS

*N. P. Apukhtina, A. I. Marei, G. E. Novikova,  
B. E. Myuller*

#### Summary

The influence of a number of factors on the crystallizability of urethane rubbers prepared from polyester of regular structure and toluylene-2,4-diisocyanate has been investigated by the dilatometric method. It has been found that a decrease in length of the polyester segment of the chain, increase in density of the vulcanization network and impairment of the structural ordering of the urethane polymer by utilizing a one-stage method of synthesis considerably lower the ability of the rubbers to crystallize.

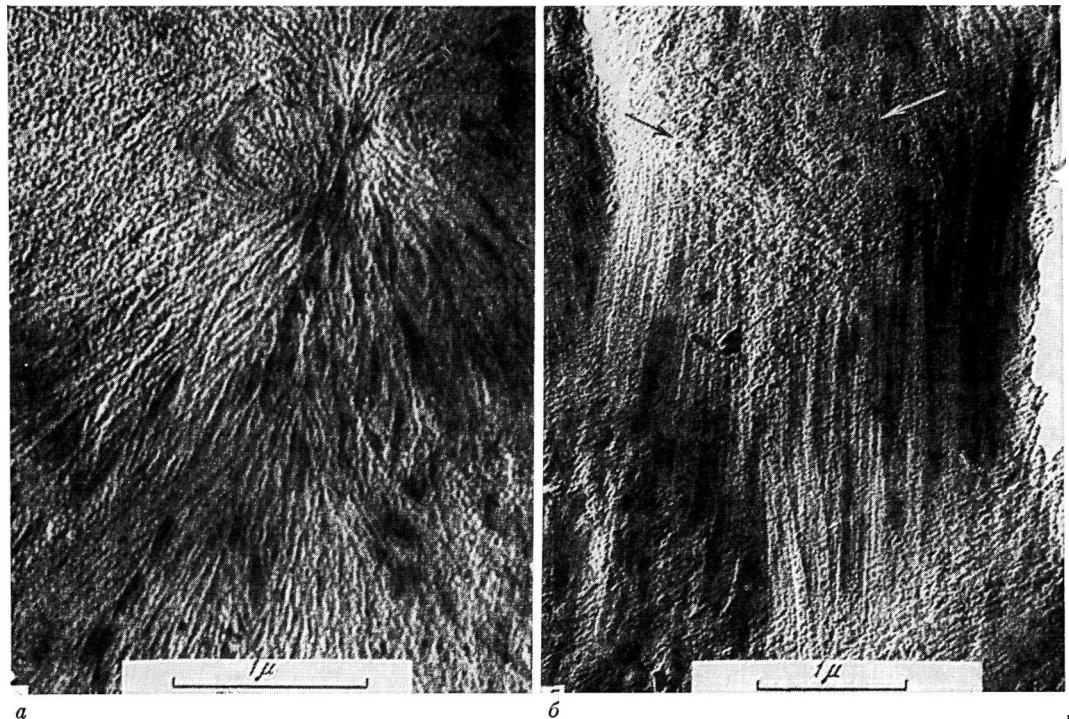


Рис. 2. *a* — Участок сферолита в неориентированном образце, *б* — 70% растяжения. Межсферолитная зона, в которой идет образование новой фибрillярной ориентированной структуры

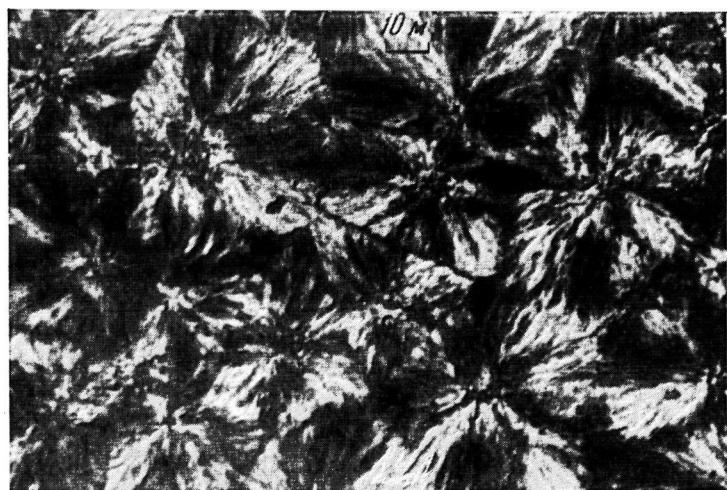


Рис. 2. Микрофотография пленки полимера (никели скрещены)