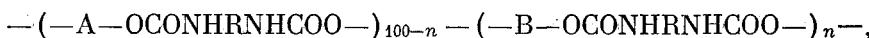


УДК 678.664+678.674+678.01 : 539.3(539.37)548

**ПОЛИЭФИРУРЕТАНОВЫЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ
АРИЛЕНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИЭФИРОВ И ИХ ДИНАМИЧЕСКИЕ
МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

*A. Г. Синайский, Е. А. Сидорович, Э. Ф. Губанов,
Б. Я. Тейтельбаум, Н. П. Апухтина*

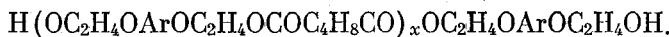
В последние годы появились сообщения о синтезе и свойствах уретановых блок-сополимеров, полученных сополимеризацией диизоцианатов со смесями двух или большего числа полиэфиров, один из которых ариленсодержащий продукт конденсации изомерных фталевых или других ароматических дикарбоновых кислот с алифатическими диолами [1–3]. Структура подобных сополимеров может быть представлена следующей общей формулой:



где A — блок алифатического сложного полиэфира, B — блок ариленсодержащего полиэфира, n — молярный процент B.

Представлялось интересным расширить круг ариленсодержащих полиэфиров, используемых в реакции с диизоцианатами, и систематически исследовать зависимость между строением полиэфира, содержащего ариленовую группу, и физическими свойствами конечных уретановых полимеров.

В качестве модельных полиэфиров нами были выбраны и синтезированы производные адипиновой кислоты и диолов, содержащих диоксиариленовую группу $-O-Ar-O-$ — бис-(β -оксиэтокси) ариленов. Строение подобных полиэфиров с концевыми гидроксильными группами поли-бис-(β -оксиэтокси) ариленадипатов (ПАА) может быть представлено формулой



Объектом исследования явились линейные уретановые блок-сополимеры на основе диизоцианатов и смесей двух полиэфиров, один из которых алифатический — полиэтиленгликольадипат (ПЭА) или полидиэтиленгликольадипат (ПДЭА), а другой — ПАА.

В настоящем сообщении приведены результаты изучения динамических механических свойств синтезированных блок-сополимеров в зависимости от содержания ПАА и характера ариленовой группы.

Экспериментальная часть

В табл. 1 приведены некоторые характеристики полиэфиров, использованных для получения блок-сополимеров. Молекулярный вес полиэфиров рассчитан по содержанию гидроксильных групп. Блок-сополимеры на основе смесей двух полиэфиров и диизоцианата получены в массе и в растворе при температурах, близких к температуре плавления ПАА,

и очищены переосаждением. Содержание ПАА изменялось от 0 до 100 мол. %.

Сополимеры каждой серии имели близкие значения характеристической вязкости, определенной при 30° в *m*-крезоле.

Образцы для определения динамических механических характеристик (в виде цилиндриков диаметром 10 мм и высотой 10 мм) изготавливали прессованием под давлением (100 ат) при температуре, равной $T_{\text{пл}}$ ПАА,

Характеристика полиэфиров

Таблица 1

№ № ПП	Полиэфир	Структурная формула	$\frac{-\text{OH}, \text{экв/2X}}{\times 10^{-4}}$	$\frac{-\text{COOH}}{\text{экв/2X}}$	Мол. вес	$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	$T^*, ^\circ\text{C}$	d^{20}	Элементарный состав		
									найдено/вычислено, вес. %		
									С	Н	О
I	ПАА, где Ar <i>n</i> -ПФА		1030	26	1940	146—148	+10	1,3122	63,22	6,50	31,28
	<i>m</i> -ПФА		1060	17	1890	98—102	+8	1,2724	61,66	6,61	31,73
	<i>o</i> -ПФА		1000	11	2000	71—72	+5	1,2425	62,42	6,82	30,76
	<i>n</i> -ПФ ₁ А		1012	31	1980	172—176	—	—	69,23	5,81	24,96
	<i>n</i> -ПФ ₂ А		1206	22	1660	Аморф- ный	+28	1,1854	71,66	7,59	20,75
	ПЭА		1088	<5	1840	42—46	-40	—	—	—	—
III	ПДЭА		1012	<5	1980	Аморф- ный	-42	—	—	—	—

* Определено для гомополиэфиуретанов.

использованного в синтезе блок-сополимеров. Перед испытаниями образцы выдерживали 10—15 суток при комнатной температуре.

Динамические механические свойства полимеров изучали на маятниковом эластомере КС [4] в интервале температур от -50 до +170°. Длительность удара 0,03—0,05 сек. На основании измеряемых величин рассчитывали эластичность по отскоку (однозначно связанную с тангенсом угла механических потерь) и динамический модуль упругости. Испытания проводили в динамическом режиме термостатирования — предварительно охлажденный (со скоростью 10 град/мин) до -60° образец затем медленно (3 град/мин) нагревали; измерения проводили через 5°.

Температуру стеклования (T_c) определяли по термомеханическим кривым, снятым на автоматической регистрирующей установке [7].

Результаты и обсуждение

Как видно из табл. 1, все полученные нами ПАА, за исключением *n*-ПФ₂А, кристалличны. Аморфную структуру последнего можно объяснить наличием изопропиленового радикала, препятствующего правильной упаковке макромолекул. Как и следовало ожидать, $T_{\text{пл}}$ ПАА падает с уменьшением жесткости цепи и симметрии ариленовой группы в ряду *n*-ПФ₁А > *n*-ПФА > *m*-ПФА > *o*-ПФА. Нарушение симметрии фениленовой группы при переходе от *n*-ПФА — уретана к *o*-ПФА — уретану весьма незначительно сказывается на T_c .

В синтезированных на основе приведенных в табл. 1 полизифиров блок-сополимерах, исходя из предположения о равной (в условиях синтеза) реакционной способности $-OH$ в реакции с $-NCO$, можно ожидать случайного распределения полизифирных блоков.

Данные турбидиметрии нескольких образцов и ИК-спектроскопии отдельных фракций, полученных при селективном растворении сополимера ПЭА — *n*-ПФА (1 : 1), свидетельствуют об отсутствии заметных количеств гомополиуретанов на основе каждого из введенных в реакцию полизифиров. Доказательством того, что исследованные полимерные системы являются сополимерами, служат и результаты динамических механических измерений (рис. 1). Кривая 2 образца ПЭА — *o*-ПФА имеет один минимум, занимающий на температурной шкале промежуточное положение между минимумами кривой 1, соответствующими переходу в высокоэластическое состояние гомополимеров, образующих механическую смесь. Согласно данным работы [5] наличие одного минимума характерно для сополимеров.

На рис. 2 представлены кривые температурной зависимости эластичности по отскоку (δ) и динамического модуля упругости ($E_{дин}$) нескольких блок-сополимеров серии ПДЭА —

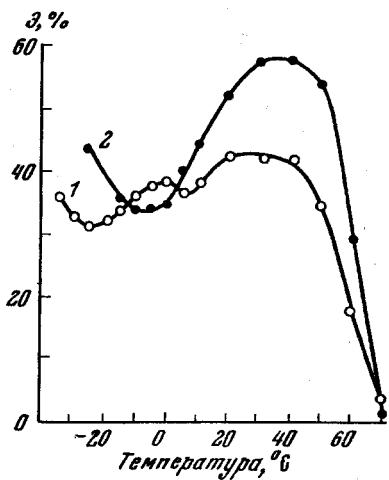


Рис. 1. Температурный ход эластичности по отскоку:
1 — механическая смесь ПЭА — уретан (ПФА — уретан = 1 : 1), 2 — сополимер ПЭА — *o*-ПФА (50 мол. % ПФА)

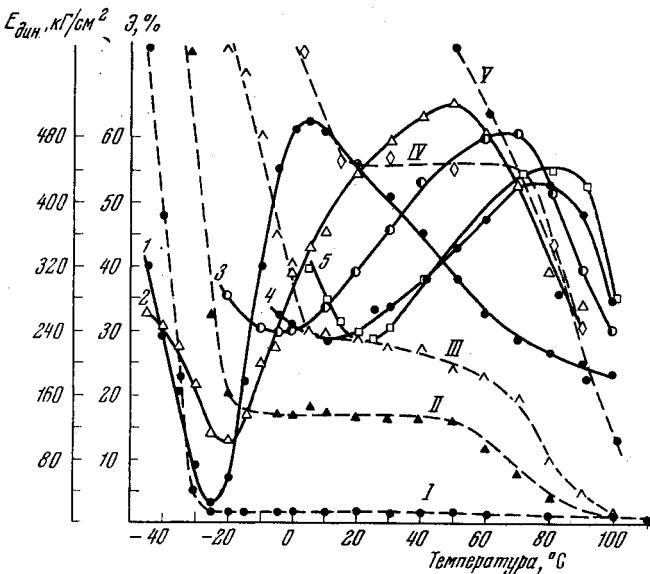


Рис. 2. Температурный ход эластичности по отскоку и динамического модуля упругости сополимеров серии ПДЭА — ПФА

Кривые эластичности: 1 — 0, 2 — 30, 3 — 60, 4 — 80, 5 — 100 мол. % *m*-ПФА; кривые динамического модуля: I — 0, II — 30, III — 60, IV — 80, V — 100 мол. % *m*-ПФА

m-ПФА. Из рис. 2 видно, что температура минимума эластичности ($T_{мин}$) и область резкого падения динамического модуля, отвечающая переходу полимера из стеклообразного состояния в высокоэластичное, смещается

в сторону положительных температур с увеличением содержания *m*-ПФА. Так, для T_{\min} , так же как и для T_c , наблюдается практически линейная зависимость от состава сополимера (рис. 3, кривые III, IV). Судя по величине эластичности в минимуме ($\dot{\varepsilon}_{\min}$), характеризующей содержание кристаллической фазы [6], все образцы рассматриваемой серии кристалличны (за исключением ПДЭА — уретана, $\dot{\varepsilon}_{\min} < 5\%$). Наличие кристаллической фазы в сополимерах влияет также на ход кривых динамического модуля. Для некристаллизующегося ПДЭА — уретана наблюдается резкое падение $E_{\text{дин}}$ в переходной области до значений порядка 10 кГ/см^2 ; при дальнейшем увеличении температуры $E_{\text{дин}}$ уменьшается незначительно. Введение в полимерную цепь 10 и более мол. % *m*-ПФА, способного кристаллизоваться, приводит к заметному увеличению значений $E_{\text{дин}}$ в области плато. У сополимера, содержащего 80% ПФА, эта величина достигает 450 кГ/см^2 . Потеря эластических свойств сополимерами, содержащими более 30 мол. % ПФА, происходит при $90-100^\circ$, т. е. в области плавления *m*-ПФА. На рис. 4 представлены кривые температурной зависимости эластичности и динамического модуля упругости нескольких сополимеров серии ПЭА — *n*-ПФА, т. е. сополимеров на основе двух кристаллизующихся полиэфирных блоков. Отметим сразу же, что, несмотря на

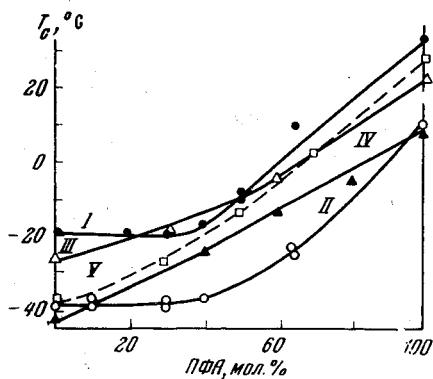


Рис. 3. Зависимость T_c и $\dot{\varepsilon}_{\min}$ от состава сополимера:

I — T_{\min} серии ПЭА — *n*-ПФА, II — T_c серии ПЭА — *n*-ПФА, III — T_{\min} серии ПДЭА — *m*-ПФА, IV — T_c серии ПДЭА — *m*-ПФА, V — T_c серии ПЭА — *n*-ПФ₂А

степени эластичности и динамического модуля упругости нескольких сополимеров серии ПЭА — *n*-ПФА, т. е. сополимеров на основе двух кристаллизующихся полиэфирных блоков. Отметим сразу же, что, несмотря на

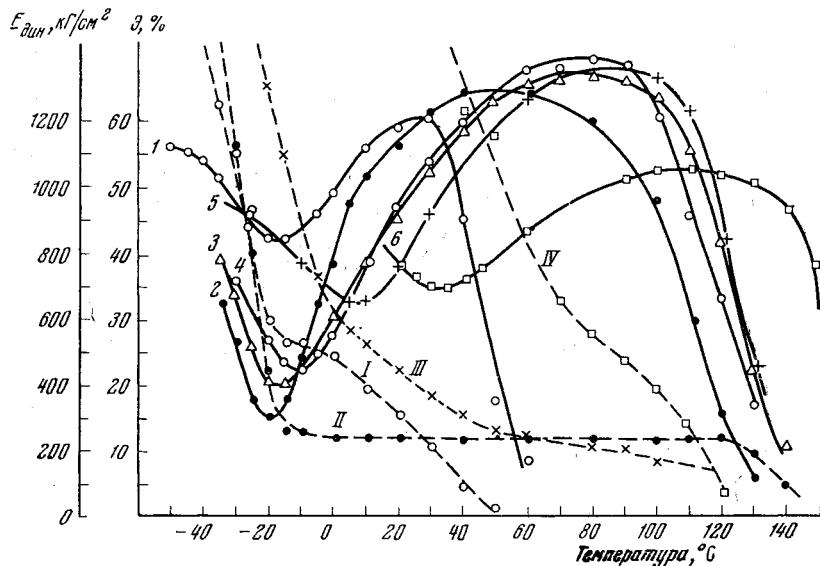


Рис. 4. Температурный ход эластичности по отсоку и динамического модуля упругости сополимеров серии ПЭА — *n*-ПФА

Кривые эластичности: 1 — 0, 2 — 30, 3 — 40, 4 — 50, 5 — 65, 6 — 100 мол. % *n*-ПФА; кривые динамического модуля: I — 0, II — 30, III — 65, IV — 100 мол. % *m*-ПФА

индивидуальные особенности, обусловленные характером ПАА, порядок изменения динамических механических свойств с температурой для всех серий блок-сополимеров на основе двух кристаллизующихся полиэфиров

в целом идентичен, что позволяет ограничиться рассмотрением одной из них. Из рис. 4 видно, что при изменении содержания *n*-ПФА в сополимере от 0 до 30—40 мол. % T_{\min} остается практически постоянной и равной T_{\min} ПЭА — уретана. Аналогичный ход имеет зависимость T_c — состав сополимера (рис. 3, кривые I, II).

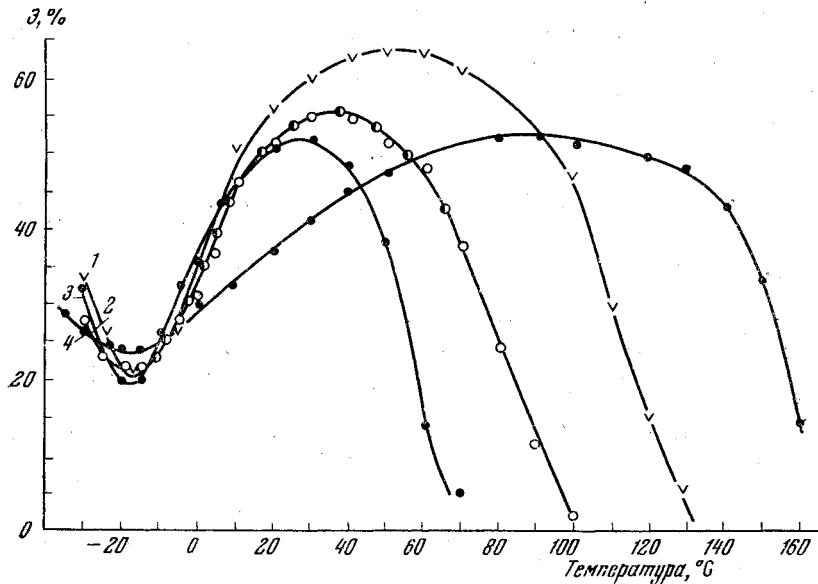


Рис. 5. Температурный ход эластичности по отсоку блок-сополимеров ПЭА — ПАА, содержащих 30 мол. %:

1 — *n*-ПФА, 2 — *m*-ПФА, 3 — *o*-ПФА, 4 — *n*-ПФА, A

Высокое значение $\dot{\varepsilon}_{\min}$ свидетельствует о том, что все сополимеры данной серии кристалличны, причем наибольшее количество кристаллической фазы содержит ПЭА — уретан. Введение в полимерную цепь до 30 мол. % ПФА приводит к последовательному уменьшению содержания кристаллической фазы, что следует из падения величины $\dot{\varepsilon}_{\min}$. При дальнейшем увеличении содержания ПФА $\dot{\varepsilon}_{\min}$ вновь возрастает.

ПЭА — уретан (кривая 1) теряет эластические свойства уже при 40°, тогда как для образцов, содержащих 30 мол. % ПФА и более, подобный переход происходит при температуре плавления последнего. Полимеры, содержащие более 50 мол. % ПФА, ведут себя подобно пластикам. Так, динамический модуль *n*-ПФА — уретана при температурах ниже 50—60° превышает 1000 kG/cm^2 .

Аналогичные серии кривых эластичности и динамического модуля получены для сополимеров ПЭА — *m*-ПФА; ПЭА — *o*-ПФА; ПЭА — *n*-ПФА. На рис. 5 приведены кривые температурной зависимости эла-

Таблица 2
Физико-механические показатели блок-сополимеров

Содержание сополимера ПЭА — ПАА, мол. %	Модуль при 300 %, kG/cm^2	Прочность, kG/cm^2	Относительное удлинение, %
30 <i>n</i> -ПФА	72	400	860
50 <i>n</i> -ПФА	110	300	600
30 <i>m</i> -ПФА	90	130	660
40 <i>m</i> -ПФА	—	170	550
50 <i>m</i> -ПФА	110	250	400

стичности для образцов указанных серий, содержащих 30 мол. % ПАА. Из приведенных данных следует, что T_{\min} не зависит от характера ПАА, тогда как верхняя граница проявления высокоэластических свойств определяется $T_{\text{пл}}$ последнего.

Наиболее широкая область проявления эластических свойств наблюдается у сополимеров, содержащих 30—40 мол. % ПАА (рис. 4, кривая II).

В заключение отметим, что сополимеры серий ПЭА — ПАА из двух кристаллизующихся полиэфиров, содержащие 30—50 мол. % *n*-ПФА, *m*-ПФА, *n*-ПФ₁А, обладают оптимальными прочностными и эластическими свойствами в невулканизованном состоянии. Это, по-видимому, как будет показано в дальнейших сообщениях, определяется характером надмолекулярных образований. Физико-механические свойства нескольких сополимеров приведены в табл. 2.

Выводы

1. Синтезированы ариленсодержащие полиэфиры — поли-бис-(β -гидроксиэтокси)ариленадипаты и полиуретаны на их основе.
2. Установлены закономерности изменения эластичности по отсюку и динамического модуля упругости в зависимости от структуры полиэфиров и их молярного содержания в блок-сополимере.
3. Наиболее широким интервалом проявления высокоэластических свойств обладают сополимеры серии ПЭА — *n*-ПФ₁А, содержащие 30—40 мол. % ПАА.
4. Оптимальные эластические и физико-механические свойства реализуются у блок-сополимеров серий ПЭА — ПАА с 30—50 мол. % кристаллизующегося ПАА.

Научно-исследовательский институт
синтетического каучука

Поступила в редакцию
1 X 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Ивакура, В. Танеда, С. Ухидза, J. Appl. Polymer Sci., 5, 108, 1961.
2. Наг. ФРГ 1092647, Chem. Abstrs. 55, 26499e, 1961.
3. С. М. Кузано, Е. П. Дуниган, П. Вейсс, J. Polymer Sci., C1, 743, 1963.
4. Е. В. Кувшинский, Е. А. Сидорович, Ж. техн. физики, 26, 878, 1956.
5. А. И. Марей, Е. А. Сидорович. Механика полимеров, 1965, № 5, 85.
6. А. И. Марей, Е. А. Сидорович, Г. Е. Новикова. Механика полимеров, 1965, № 3, 15.
7. Б. Я. Тейтельбаум, М. П. Дианов, Высокомолек. соед. 3, 594, 1961.

POLYESTERURETHANE BLOCK-COPOLYMERS BASED ON ARYLENECONTAINING POLYESTERS AND THEIR DINAMIC MECHANICAL BEHAVIOUR

*A. G. Sinaiskii, E. A. Sidorovich, E. F. Gubanov,
B. Ya. Teitel'baum, N. P. Apukhtina*

Summary

By interaction of diisocyanates with mixtures of two polyesters (poly-*bis*(β -hydroxyethoxy)aryleneadipate (PAA) and polyethylene- or polydiethyleneglycoladipat (PEA or PDEA) it have been obtained linear block-copolymers. The dependences of resilience and dynamic elasticity modulus on structure and molar composition of the block copolymers are established. The dependences of glass temperatures and elasticity minimum temperature (T_{min}) on nature and content of PAA are found. Optimum elastic and physico-mechanical properties are realized for the block-copolymers of PEA-PAA series containing 30 \div 50 mol. % of crystallizable PAA and posessing according to E_{min} relatively low crystallinity.