

УДК 678.664:678.01:53

ЭЛАСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИУРЕТАНОВ

*Н. А. Апухтина, Б. Е. Мюллер, Е. А. Сидорович,
Д. Ш. Короткина, А. Г. Синайский, А. И. Марей*

В последние годы опубликовано значительное количество работ по вопросу изучения свойств полиуретанов (ПУ). Однако практически отсутствуют сведения, посвященные исследованию эластических свойств этих полимеров.

Цель настоящей работы — изучение зависимости между структурой исходных полимердиолов, обычно применяемых для синтеза уретановых каучуков, и динамоэластическими свойствами ПУ*. Исследовано также влияние густоты вулканизационной сетки и кристаллизации на эластические свойства ПУ.

Эластические свойства ПУ оценивали по методу отскока на маятниковом эластометре КС в широком интервале температур [1]. С помощью этого способа ранее было показано [2], что, как и в случае углеводородных каучуков в ряду исследованных ПУ на основе полиметилен- и полиоксиэтиленадипинатов существует строгая корреляция между T_c и температурой минимума эластичности (T_{\min}); разность между ними постоянна и равна, примерно, 25°.

Было установлено также, что значения T_c и T_{\min} этих ПУ поникаются с уменьшением концентрации сложноэфирных групп в полиэфирном сегменте полимера.

На примере уретановых производных полиоксиэтиленадипинатов было исследовано влияние концентрации уретановых групп на эластические свойства полимеров.

Очевидно, что с увеличением соотношения NCO / OH возрастают величины T_c и T_{\min} (таблица). Из данных рис. 1 следует, что при соотноше-

 T_c и T_{\min} полиуретанов

Исходные полиолы	Отношение NCO : OH	T_c , °C	T_{\min} , °C	$= (T_c - T_{\min})$, °C
Диэтиленгликоль	1,1	-33	-8	25
+ 3 мол. % глицерина	0,9	-35	-10	25
	0,8	-43	-18	25

нии NCO : OH < 1 резко падает эластичность по отскоку во всем исследованном диапазоне температур. Такой температурный ход эластичности связан, в первую очередь с уменьшением концентрации поперечных связей (образованных уретановыми группами), что и было подтверждено определением величины M_c из данных по условноравновесному модулю: при уве-

* Во всех случаях для синтеза ПУ был применен 2,4-толуилендиизоцианат (за исключением блок-полиуретанов).

личении соотношения NCO : OH от 0,8 до 1,1 величина M_c падает с 43 000 до 2000. Ход кривых эластичности 1 и 2 на рис. 1 в положительной области температур типичен для низкомолекулярных полимеров. Судя по положению кривой 3, этот полимер характеризуется относительно высокой термостойкостью по сравнению с другими ПУ, полученными на основе алифатических сложных полиэфиров. Это, по-видимому, объясняется тем, что вулканизационная сетка образована только уретановыми связями, и в данном случае могут присутствовать лишь следы нестойких в термическом отно-

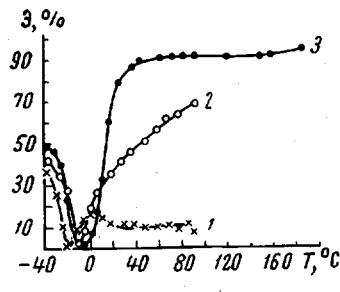


Рис. 1. Кривые эластичности полидиэтиленадипинатуретанов при различных мольных соотношениях NCO : OH:
1 — 0,8; 2 — 0,9; 3 — 1,1

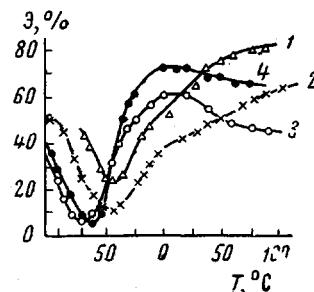


Рис. 2. Кривые эластичности ПУ на основе простых полиэфиров и полидиендиолов:
1 — полиокситетраметилендиол; 2 — полиокситетраметиленпропилендиол (сополимер); 3 — полидивинилдиол; 4 — полизопренидинивинилдиол (блок-сополимер)

шении мочевинных, биуретовых и аллофановых связей. Кроме того, вследствие наибольшей величины соотношения NCO : OH имеется высокая плотность поперечных связей, что и приводит к развитой пространственной структуре.

С целью изучения влияния полярного фактора на эластичность ПУ при низких температурах, нами были использованы в качестве модельных полимеров уретановые производные простых полиэфиров, а также олигомерных диолов углеводородной структуры (рис. 2).

Кривые 1 и 2 на рис. 2 показывают температурный ход эластичности полиокситетраметиленуретана и полиуретана на основе сополимера тетрагидрофурана и оксида пропиленена (в мольном соотношении 85 : 15), соответственно. Очевидно, что величины T_{\min} лежат значительно ниже, чем у их аналогов на основе полиметилен- и полиоксиэтиленадипинатов [2].

Наблюдаемые закономерности, по-видимому, связаны с меньшими силами межмолекулярных взаимодействий, и в первую очередь полярными и когезионными. Так, например, ранее нами было показано, что плотность энергии когезии полидиэтиленадипинатуретана составляет 144 кал/моль, а для ПУ, содержащих сильно полярные сложноэфирные группы на основе политетраоксиметиленгликоля и полиоксипропиленгликоля, 90 и 95 кал/моль, соответственно: последние имеют также и более низкие значения диэлектрической проницаемости [3].

Более высокую эластичность в минимуме ПУ на основе полиокситетраметиленгликоля, по-видимому, следует объяснить его наибольшей склонностью к кристаллизации по сравнению с другими исследованными полимерами [4].

Исходя из высказанных выше соображений, можно было предположить, что полидиенуретаны, не содержащие ни простых эфирных, ни сложноэфирных связей, будут обладать наиболее низкими значениями T_{\min} , что и было подтверждено экспериментально (кривые 3 и 4 рис. 2). Несколько более высокую T_{\min} полизопренидинивинилуретана следует объяснить наличием метильных групп в звеньях изопрена.

Оказалось, что ПУ с наибольшей полярностью имеют и более высокие величины T_c . Следует учесть также влияние водородных связей на T_c и T_{\min} полиуретанов. Очевидно, что в ряду исследованных нами полимеров наибольшей концентрацией водородных связей обладают ПУ на основе полиоксиэтиленадипинатов, которые и имеют более высокие значения T_c и T_{\min} .

Далее нами была установлена закономерная связь между способностью ПУ к кристаллизации и их эластическими свойствами. Выше указывалось,

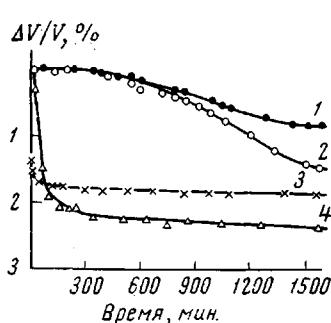


Рис. 3. Зависимость удельного объема ПУ от времени кристаллизации:

1 — этиленадипинатуретан; 2 — trimetilenadipinaturnetan; 3 — tetrametilenadipinaturnetan; 4 — pentametilenadipinaturnetan

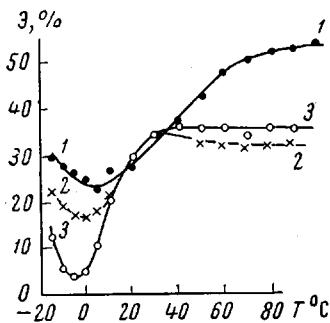


Рис. 4. Кривые эластичности полиэтиленпропиленадипинат-уретанов:

1 — полиэтиленадипинатуретан; 2 — 10; 3 — 20 мол.% 1,2-пропиленгликоля

что T_{\min} ПУ на основе полиметиленадипинатов падает с увеличением длины исходных полиметиленгликолей, т. е. с уменьшением концентрации сложноэфирных групп [2]. Однако в данном случае было найдено одно исключение, а именно: T_{\min} политетраметиленадипинатуретана лежит выше, чем у trimetileneproizvodnogo [2]. По нашему мнению, главная причина этого явления заключается в большой склонности тетраметиленадипинатуретана к кристаллизации.

На рис. 3 приведены результаты изучения кристаллизации дилатометрическим методом. Кривые 1, 2, 3 и 4 соответствуют ди-, три-, тетра- и пентаметиленадипинатуретанам, соответственно. Из хода кривых ясно, что все ПУ являются кристаллическими соединениями. Политетраметиленадипинатуретан имеет наибольшую скорость кристаллизации по сравнению с ПУ, синтезированными на основе других полиметиленгликолей, и, таким образом, в процессе определения эластичности рассматриваемый эластомер кристаллизуется раньше, чем успеет перейти в застеклованное состояние. О наибольшей способности к кристаллизации тетраметиленпропиленового свидетельствуют результаты определения температурного хода модуля [5], а также сравнительно высокая величина эластичности в минимуме. Высокая склонность к кристаллизации этого полимера связана с наиболее симметричной структурой его макромолекулы.

Очень четко проявляется зависимость между эластическими свойствами и кристаллизацией в случае сополимерных и блокполиуретановых эластомеров. На рис. 4 приведены данные температурной зависимости эластичности вулканизатов уретанового каучука, полученного на основе сополимерного полиэтиленпропиленадипината. Из рисунка видно, что с увеличением содержания связанного 1,2-пропиленгликоля в полиэфирном сегменте величина T_{\min} практически одинакова, однако эластичность в минимуме резко падает. Очевидно, что в полимере, для которого температурная зависимость эластичности изображена кривой 3 кристаллическая фаза отсутствует, что и было подтверждено дилатометрическим способом (рис. 5).

Четкие закономерности о взаимосвязи динамических эластических характеристик и кристаллизации были установлены нами при изучении свойств ариленсодержащих блок-уретановых эластомеров сложноэфирного типа. На рис. 6 приведена температурная зависимость эластичности по отсоку уретановых блок-сополимеров, полученных на основе двух кристаллизующихся полизифиров: алифатического — полиэтиленадипината (ПЭА) и ариленсодержащего — поли-1,3-бис-(β -гидроксиэтокси) *m*-фениленадипината (*m*-ПФА) *.

Эластичность в минимуме для ПЭА-уретана — выше 40%, что свидетельствует о высоком содержании кристаллической фазы в этом полимере. В данном случае все ПУ способны кристаллизоваться, причем наибольшее

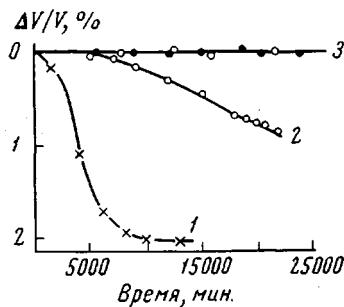


Рис. 5. Зависимость удельного объема полизиленпропиленадипинатуретанов от времени кристаллизации:

1 — полизиленадипинатуретан;
2 — 10; 3 — 20 мол. % 1,2-пропиленгликоля

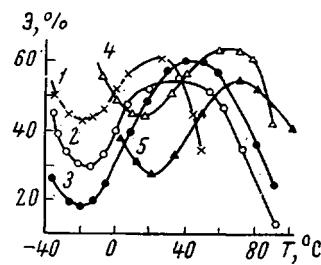


Рис. 6. Кривые эластичности для уретановых блок-сополимеров на основе ариленсодержащего полизифира (*m*-ПФА) и полизиленадипината:

1 — 0; 2 — 30; 3 — 40; 4 — 80;
5 — 100 мол. % *m*-ПФА

количество кристаллической фазы содержит алифатический ПЭА-уретан.

T_{\min} рассматриваемых блок-полиуретанов при содержании *m*-ПФА от 0 до 40% остается постоянной и равной T_{\min} ПЭА-уретана. При дальнейшем увеличении содержания *m*-ПФА T_{\min} возрастает. Гомо-ПЭА-уретан теряет эластические свойства уже при 40°, в то время как сополимеры, содержащие 30% и более ариленового компонента, переходят в вязко-текущее состояние при температуре, близкой к T_{pl} ариленсодержащего гомополиуретана.

Ранее было показано, что T_c блок-полиуретанов при содержании ариленового компонента от 0 до 40% также определяется T_c алифатического уретана, таким образом, и в данном случае сохраняется строгая корреляция между значениями T_{\min} и T_c [6].

Найденные закономерности о зависимости T_{\min} , T_c и динамического модуля от состава сополимера справедливы и для других уретановых блок-сополимеров на основе изомерных бис-(β -гидроксиэтокси) фениленов, однако верхняя граница проявления высокоэластических свойств определяется T_{pl} ариленсодержащего компонента [7].

Полученные нами данные показывают, что ариленсодержащие блок-полиуретаны обладают высокой эластичностью, особенно в области положительных температур. Этим полимерам присущи также высокие прочностные показатели в невулканизированном состоянии [6]. По нашему мнению, это связано с большой жесткостью ариленовых колец и с большими когезионными силами. В данном случае эти межмолекулярные взаимодействия, а также способность к кристаллизации, приводят к возникновению своеобразной вулканизационной сетки за счет «вторичных» физических поперечных связей, что и объясняет термопластичные свойства полученного нами нового класса ариленсодержащих уретановых эластомеров.

* Все блок-полиуретаны этой серии получены с применением 1,6-гексаметилендиизоцианата.

Выводы

1. Изучены эластические свойства полиуретанов в широком интервале температур в зависимости от структуры исходных полиэфиров.
2. Установлено, что величина T_{\min} эластичности уретановых эластомеров, полученных на основе полиметилен- и полиоксиэтиленгликолей понижается с уменьшением концентрации сложноэфирных групп в полиэфирном сегменте полимера. Величина разности $T_c - T_{\min}$ постоянна и равна примерно 25° .
3. Найдено, что с увеличением густоты вулканизационной сетки возрастает T_{\min} эластичности полиуретанов.
4. T_{\min} эластичности блок-полиуретанов на основе кристаллизующихся алифатических и ариленсодержащих полиэфиров в широком интервале концентраций последних блоков (0—40 мол. %) не зависит от состава и равна T_{\min} гомополиуретана на основе алифатического полиэфира.
5. Показано, что исследованные исходные полимердиолы могут быть расположены в следующий ряд по своему влиянию на повышение T_{\min} эластичности: ароматические сложные полиэфиры > алифатические сложные полиэфиры > алифатические простые полиэфиры > полидиендиолы.
6. Высказано предположение, что установленные закономерности связаны с изменением межмолекулярных взаимодействий в полимерах (полярных, когезионных сил и водородных связей).

Научно-исследовательский институт
синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
21 VIII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. В. Кувшинский, Е. А. Сидорович, Ж. техн. физики, 26, 878, 1956.
2. Б. Е. Мюллер, Н. П. Апухтина, А. Л. Клебанский, Высокомолек. соед., 6, 329, 1964.
3. Н. П. Апухтина, Е. Г. Эренбург, Л. Я. Раппопорт, Высокомолек. соед., 8, 1057, 1966.
4. Н. П. Апухтина, А. И. Марей, Г. Е. Новикова, Б. Е. Мюллер, Высокомолек. соед., 7, 1117, 1965.
5. Б. Е. Мюллер, Н. П. Апухтина, А. Л. Клебанский, Высокомолек. соед., 6, 1330, 1964.
6. Н. П. Апухтина, А. Г. Синайский, Plaste und Kautschuk, 13, 212, 1966.
7. А. Г. Синайский, Е. А. Сидорович и др., Высокомолек. соед., 8, 2125, 1966.

ELASTIC BEHAVIOUR OF POLYURETHANES

*N. P. Apukhtina, B. E. Muller, E. A. Sidorovich, D. Sh. Korotkina,
A. G. Sinaiskii, A. I. Marei*

Summary

Dynamo-elastic behavior of urethane elastomers have been studied in dependence on structure of initial polymerdiols. Effects of density of vulcanization network, polarity, crystallization and some other factors on behavior of polyurethanes based on oligomeric aliphatic and arylcontaining polyesters, polyethers and polydienediols have been studied. Exact correlation of T_g and temperature of elasticity minimum of urethane elastomers has been observed.