

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 5

1969

УДК 678.01:53:678.664

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕКОТОРЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ

A. T. Бублик, Н. А. Щеголевская, С. И. Соколов

Для поляризационно-оптического метода исследования внутренних напряжений при изготовлении оптически-чувствительных материалов используются разнообразные линейные полимеры и сополимеры [1–3], а также полимеры с пространственной структурой. Разработан ряд оптически-чувствительных материалов, наиболее изученными из которых являются отверженные эпоксидные [4–6], полиэфирные [4, 7], глифталевые [8, 9], фенолформальдегидные [4, 10] полимеры и сополимеры на основе стирола [7, 11, 12]. Однако возможности этого метода ограничиваются недостаточным набором оптически-чувствительных материалов с различными оптико-механическими свойствами.

В данной работе приводятся результаты исследования зависимости оптико-механических свойств от температуры, степени сшивания, строения некоторых полиуретановых соединений, находящих пока ограниченное применение для указанных выше целей.

Были использованы полиуретаны (ПУ) на основе сложного полиэфира (полидизиленадипината (ПДА) и 2,4-толуилендизоцианата (2,4-ТДИ). Диизиленгликоль 2,4-ТДИ перегоняли, а адипиновую кислоту перекристаллизовывали.

Полиэфир содержал 4,3% OH-групп, 0,01% COOH-групп и 0,07% влаги.

Молекулярный вес полиэфира, определенный по концевым группам, равнялся 793. Полиуретаны пространственного строения получены введением в синтез глицерина или триметилолпропана. Степень сшивания регулировали за счет изменения содержания триола. Соотношения компонентов, использовавшиеся для синтеза ПУ, указаны в таблице.

Для получения ПУ навеску ПДА с рассчитанным количеством триола тщательно обезвоживали путем выдержки в вакууме ($1 \cdot 10^{-2}$ мм) с непрерывной откачкой при температуре 60° в течение 1–2 час. Рассчитанное количество дизоцианата вводили в реактор с отвакуумированной смесью полиэфира и триола; при комнатной температуре реакционную смесь выдерживали в вакууме до прекращения выделения пузырьков газа, после чего смесь выливали в металлические или стеклянные формы. Отвержение полиуретанов проводили в термостате при 120° .

Полученные материалы при комнатной температуре находились в стеклообразном или высокоэластическом состояниях.

Испытания образцов проводили через две недели и более после их изготовления. Термомеханические и термооптические зависимости изучали на образцах в виде брусков размерами $70 \times 6 \times 3$ мм. На этих образцах определяли температуру стеклования (T_c) и температуру замораживания ($T_{зам}$), модули продольной упругости в высокоэластическом ($E_{эл}$) и стеклообразном ($E_{ст}$) состояниях, коэффициент оптической чувствительности по напряжениям в высокоэластическом ($C_{эл}$) и в стеклообразном ($C_{ст}$) состояниях. Эти испытания проводили в термостате, смонтированном совместно с нагрузочной рамкой, позволяющей испытывать образцы при одноосном растяжении, и с координатно синхронным поляриметром КСП-5. Оптико-механические зависимости снимали на образцах размерами $60 \times 4 \times 1$ мм с помощью модернизированного горизонтального компаратора ИЗА-2. База для отсчета между рисками (с точностью $\pm 5 \cdot 10^{-4}$ мм) равнялась 30–40 мм.

Разность хода лучей на обоих приборах измеряли по методу компенсации с помощью компенсатора Краснова СКК-2.

Для оценки влияния степени сшивки на механические и оптические свойства полиуретанов изучали зависимости модуля продольной упругости и коэффициента оптической чувствительности по напряжению от количества триола.

Как видно из рис. 1, а, модуль упругости с увеличением содержания триола приблизительно до 0,25 экв. долей возрастает незначительно, но в пределах от 0,25 до 0,4 экв. долей E сильно изменяется даже при доста-

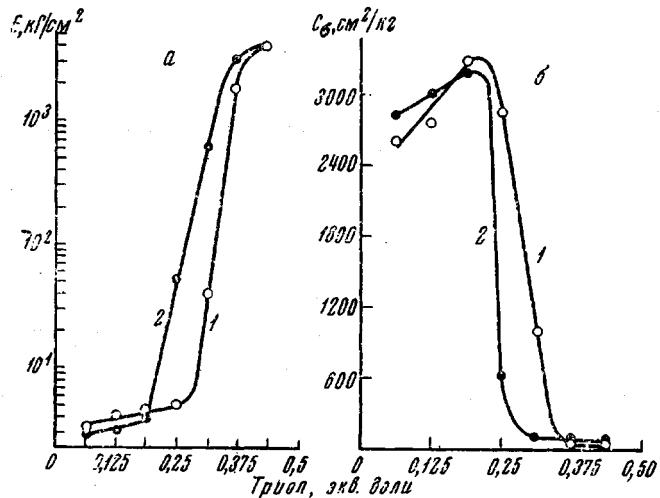


Рис. 1. Зависимость модуля продольной упругости (а) и коэффициента оптической чувствительности по напряжениям (б) от количества и строения триола для полиуретанов на основе:

1 — ПДА, глицерина и 2,4-ТДИ; 2 — ПДА, ТМП и 2,4-ТДИ

точно небольших изменениях содержания триола. Дальнейшее увеличение содержания сшивывающего агента выше 0,4 экв. долей незначительно повышает модуль упругости. Изменение коэффициента оптической чувствительности по напряжению C_σ от количества триола показано на рис. 1, б. В высокоеластическом состоянии с увеличением степени сшивки C_σ воз-

Соотношения компонентов, использовавшиеся для синтеза полиуретанов

Образец, №	Компоненты	Количество, экв. доли	Образец, №	Компоненты	Количество, экв. доли
1	2,4-ТДИ	0,5	5	2,4-ТДИ	0,5
	ПДА	0,435		ПДА	0,485
	Триол	0,065		Триол	0,315
2	2,4-ТДИ	0,5	6	2,4-ТДИ	0,5
	ПДА	0,375		ПДА	0,125
	Триол	0,125		Триол	0,375
3	2,4-ТДИ	0,5	7	2,4-ТДИ	0,5
	ПДА	0,315		ПДА	0,065
	Триол	0,185		Триол	0,435
4	2,4-ТДИ	0,5			
	ПДА	0,25			
	Триол	0,25			

растает до максимального значения при концентрации триола $\sim 0,2$ экв. долей. При содержании триола от 0,2 до 0,3 экв. долей, т. е. для образцов, находящихся в переходном состоянии, наблюдается значительное понижение C_σ , в то время как у образцов, находящихся в стеклообразном состоя-

нии, при содержании триола выше 0,3 экв. долей, изменение C_σ незначительно.

Рост C_σ с увеличением степени сшивки полиуретанов, находящихся в высокоэластическом состоянии при комнатной температуре, по-видимому, может быть объяснен увеличением содержания групп, обладающих наибольшей анизотропией поляризуемости, в единице объема. Дальнейшее увеличение степени сшивки повышает жесткость системы, что влечет за собой понижение коэффициента оптической чувствительности по напряжению, так как преобладание последнего фактора становится превалирующим.

Степень густоты сетки оказывает значительное влияние и на изменение области перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое. На рис. 2 показана зависимость T_c полиуретановых материалов на основе ПДА, trimetilolпропана (ТМП) и 2,4-ГДИ от количества триола. При малых содержаниях триола изменение T_c незначительно, тогда как с увеличением количества триола T_c смещается в сторону увеличения температуры, переходя из отрицательной области ($\text{в } ^\circ\text{C}$) в область высоких температур, причем от 0,2 до 0,435 экв. долей T_c прямо пропорциональна содержанию сшивющего агента.

Из термооптических и термомеханических кривых, изображенных на рис. 3, видно, что в области стеклообразного состояния модуль упругости и коэффициент оптической чувствительности практически остаются постоянными с изменением температуры. При температуре, близкой к $T_{\text{ел}}$, разность хода быстро возрастает, а модуль продольной упругости уменьшается. Несколько выше $T_{\text{ел}}$ находится $T_{\text{зам}}$, характеризующаяся равновесным высокоэластическим состоянием и отсутствием заметных временных эффектов. Именно при этой температуре быстро устанавливается равновесное напряженное состояние нагруженной модели, которое при охлаждении «замораживается» и остается неизменным в течение длительного времени. Повышение температуры выше $T_{\text{ел}}$ приводит к увеличению модуля упругости и понижению коэффициента оптической чувствительности. Подобное изменение механических и оптических характеристик в высокоэластическом состоянии при увеличении температуры для полиуретанов может быть объяснено, исходя из известной в теории формулы для идеальных эластомеров [13]:

$$N = E_{\text{ел}} / 3kT, \quad (1)$$

где N — число цепей сетки в единице объема полимера; k — постоянная Больцмана; T — температура, $^\circ\text{К}$.

Таким образом, если испытания образцов проводятся в области температур, где отсутствуют структурные превращения или где не изменяется степень сшивки, с увеличением температуры $E_{\text{ел}}$ должен возрастать, а при экстраполяции на нулевое значение температуры ($T = 0^\circ\text{K}$) продолжение прямой должно проходить через начало координат. По формуле (1) для высокоэластического состояния образцов была оценена степень густоты сетки. Результаты, полученные из экспериментальных данных, хорошо согласуются с результатами, рассчитанными исходя из того, что каждый моль триола дает 1,5 моля отрезков цепей между сшивками, особенно для малых степеней сшивки. Если v/V степень густоты сетки, выраженная

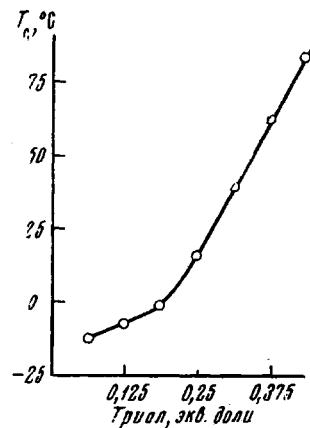


Рис. 2. Зависимость температуры стеклования от степени сшивки полиуретанов на основе ПДА, ТМП и 2,4-ГДИ

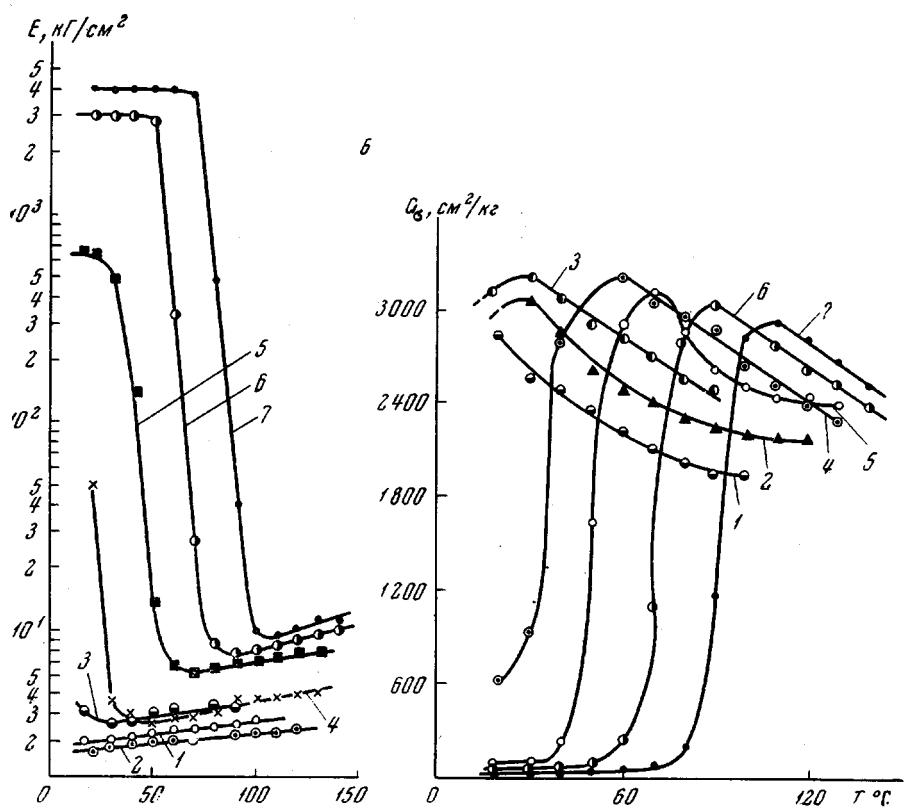
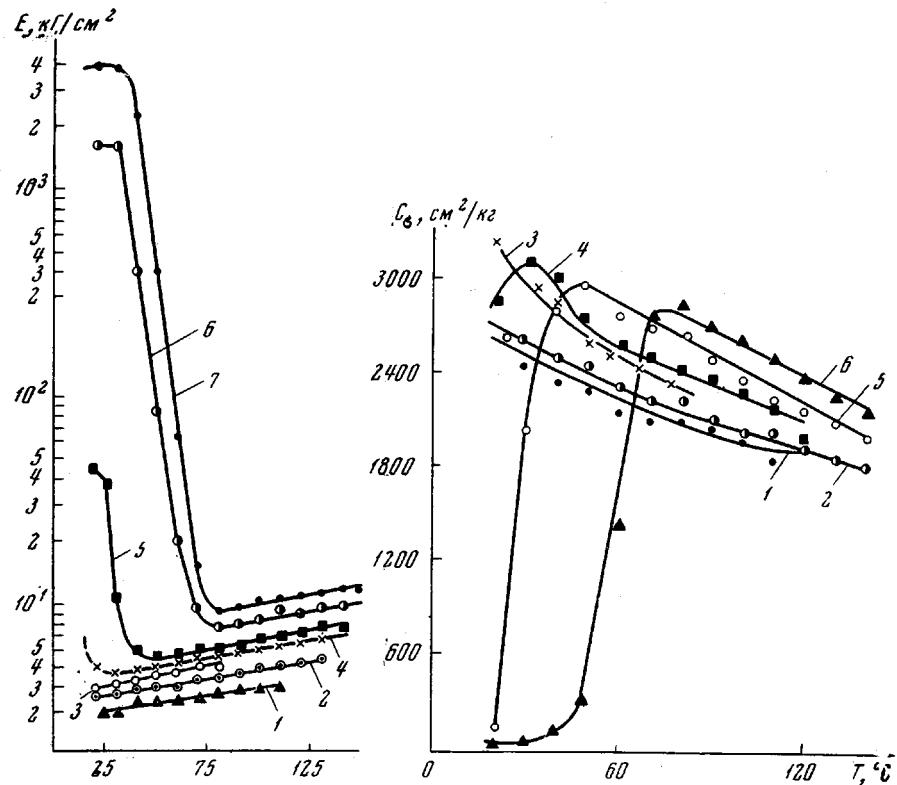


Рис. 3. Термомеханические и термооптические зависимости для полиуретанов на основе:
а — ПДА, глицирина и 2,4-ТДИ; б — ПДА, ТМП и 2,4-ТДИ. Здесь и на рис. 4 и 5 цифры у кривых — соотношения компонентов, приведенные в таблице

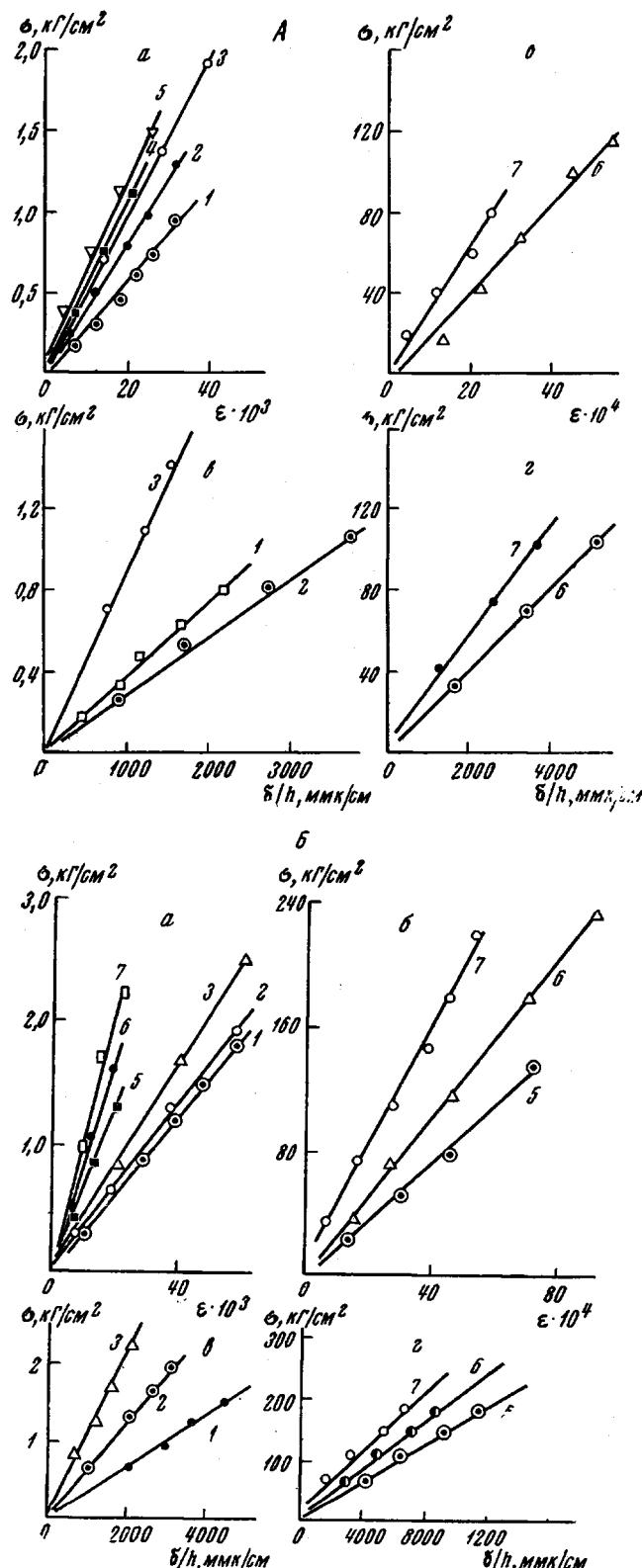


Рис. 4. Зависимость относительной деформации ϵ и разности хода от напряжения для полиуретанов на основе:
А — ПДА, глицерина и 2,4-ТДИ; Б — ПДА, ТМДИ и 2,4-ТДИ;
а, в — высокоэластичное; б, г — стеклообразное состояние

в молях отрезков цепей между сшивками в 1 см^3 , то $v/V = 3/2 [C_t]$, где $[C_t]$ — концентрация триола в моль/мл.

Исследование зависимостей разности хода и деформации от напряжения и времени при одноосном растяжении, в диапазоне напряжений от 5 до 150 кГ/см^2 для стеклообразных полимеров и от 0,5 до 25 кГ/см^2 для эластомеров, позволяет утверждать, что полиуретановые материалы отвечают требованиям, предъявляемым к материалам поляризационно-оптичес-

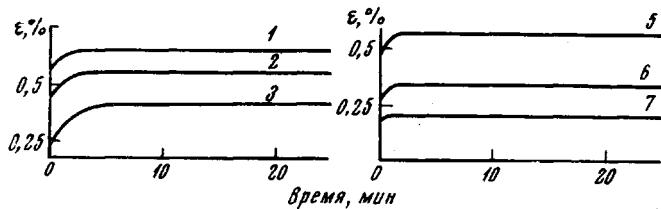


Рис. 5. Изменение деформации во времени для полиуретанов на основе ПДА, ТМП и 2,4-ТДИ: 1-3 — высокоэластичное; 5-7 — стеклообразное состояние

ского метода исследования напряжений. Из зависимостей, изображенных на рис. 4, видно, что для полиуреталов двойное лучепреломление и деформация в указанных пределах возрастают прямо пропорционально приложенному напряжению. На рис. 5 показано изменение деформации во времени при $\sigma = \text{const}$ для образцов, находящихся в высокоэластическом и стеклообразном состоянии. Как видно из рис. 5, временные эффекты для указанных образцов полиуретанов очень незначительны. Изменение деформации во времени при нескольких различных напряжениях для образца, находящегося в переходном состоянии, приведено на рис. 6. Время установления равновесного состояния для подобных материалов достаточно значительно, однако и для них наблюдается прямая пропорциональность зависимости между ε и σ для времени $t_1 = 80$ мин., что является важным фактором для моделирования напряженного состояния пластмассовых конструкций и деталей.

Исследованные в данной ра-

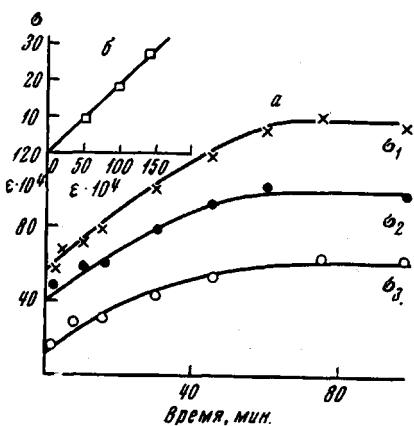


Рис. 6

Рис. 6. а — Изменение деформации во времени при различных напряжениях ($\sigma_1 = 9,5$, $\sigma_2 = 17,75$, $\sigma_3 = 27,25 \text{ кГ/см}^2$) для образца, находящегося при комнатной температуре в переходном состоянии; б — зависимость $\sigma - \varepsilon$ для времени $t_1 = 80$ мин.

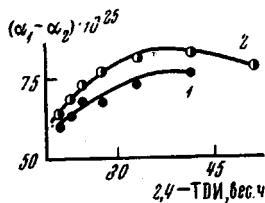


Рис. 7

Рис. 7. Зависимость анизотропии поляризуемости статистического сегмента от содержания 2,4-ТДИ в ПУ на основе:
1 — ПДА, глицерина и 2,4-ТДИ; 2 — ПДА, ТМП и 2,4-ТДИ

боте полиуретановые системы позволяют оценить влияние структуры и свойств триолов (глицерина, trimetilolпропана) на оптико-механические свойства полиуретановых материалов. Благодаря одинаковой реак-

ционной способности гидроксильных групп в триметилолпропане применение его в качестве сшивающего агента позволяет создать более регулярную сетчатую структуру по сравнению с полиуретанами, сшитыми глицерином. Это, по-видимому, и объясняет различия в оптико-механических свойствах этих материалов, наблюдаемые на рис. 1.

Изменение двулучепреломления в полиуретановых материалах, вероятно, может определяться наложением двух факторов: изменением содержания групп с наибольшей анизотропией поляризуемости, каковыми в данном случае являются бензольные ядра 2,4-ТДИ, а также изменением подвижности системы, которая определяется степенью сшивости или содержанием структурирующего агента. Рассмотрение влияния этих двух факторов на изменение оптических свойств полиуретанов можно провести на примере изменения анизотропии поляризуемости статистического сегмента $a_1 - a_2$, рассчитанной из уравнения (2), связывающего $a_1 - a_2$ с коэффициентом оптической чувствительности по напряжениям $C_{\sigma \text{ эл}}$ для равновесного высокоэластического состояния [14]

$$a_1 - a_2 = C_{\sigma \text{ эл}} \frac{45kTn}{2\pi(n^2 + 2)^2}, \quad (2)$$

где n — показатель преломления. На рис. 7 представлена зависимость $a_1 - a_2$ от концентрации изоцианата для двух исследованных систем полиуретанов. При достаточно малых содержаниях изоцианата (до 25 вес. ч.) заметно прямо пропорциональное увеличение $a_1 - a_2$. Это определяется увеличением содержания групп с большой анизотропией поляризуемости в единице объема, а также увеличением размеров статистического сегмента; в то же время подвижность системы достаточно высокая, так как густота сетки еще мала. При увеличении содержания 2,4-ТДИ выше 25 вес. ч. заметно понижение роста $a_1 - a_2$, а при достаточно больших содержаниях изоцианата даже снижение анизотропии поляризуемости статистического сегмента, что свидетельствует о значительном увеличении жесткости системы.

Выводы

1. Показано, что применяя ряд разработанных приемов синтеза линейных и сшитых полиуретанов на основе полидиэтиленадицианата и 2,4-толуилендизоцианата, а также триолов (глицерина и триметилолпропана) можно получить широкую серию блочных материалов, прозрачных, оптически изотропных, отличающихся по механическим, термомеханическим и оптико-механическим свойствам.

2. Полученные материалы данной серии пригодны для использования в поляризационно-оптическом методе определения напряжений и деформаций, включая метод «замораживания».

3. Стеклообразные (высокомодульные) и высокоэластические материалы в необходимых для моделирования интервалах напряжений и деформаций обеспечивают при комнатной температуре и при температуре замораживания линейность связи между последними и оптическим эффектом с малым последействием. В материалах, находящихся в переходном состоянии, линейность наблюдается, но при одновременном развитии временных эффектов в ходе установления равновесных деформаций.

4. Оптическая чувствительность положительного знака изменяется в некоторых пределах в зависимости от содержания дизоцианата и от степени сшивости структуры, задаваемой содержанием триола.

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. В. Шамраевская, С. И. Соколов, Высокомолек. соед., 5, 1790, 1963.
2. Т. Д. Максутова, Исследования по упругости и пластичности, сб. 2, ЛГУ, 1963, стр. 167.
3. J. Rudd, R. Andrews, J. Appl. Phys., 31, 818, 1960.
4. J. T. Pinder, Reologiczne właściwości materiałów modelowych, Wydawnictwa naukowo-techniczne, Warszawa, 1962.
5. A. Blumstein, J. Polymer Sci., A2, 769, 1964.
6. Н. А. Щеголевская, С. И. Соколов, Заводск. лаб., 24, 511, 1958.
7. Н. А. Щеголевская, Диссертация, 1955.
8. Н. И. Пригородовский, М. Ф. Бокштейн, С. И. Соколов, Н. А. Щеголевская, Изв. АН СССР, Отд. техн. н., 1956, 139.
9. Н. А. Щеголевская, Д. Н. Осокина, М. В. Гзовский, С. И. Соколов, Изв. ВУЗов, Химия и химич. технология, 1960, № 1, 172.
10. Z. Tuzi, K. Kawata, J. Horii, Brit. Appl. Phys., 9, 173, 1958.
11. М. М. Фрохт, Фотоупругость, том II, Гостехиздат, 1950.
12. Б. И. Рутовский, Н. А. Щеголевская, Н. И. Пригородовский, А. К. Прейсс, Заводск. лаб., 18, 735, 1952.
13. Л. Трелоар, Физика упругости каучука. Изд-во иностр. лит., 1953.
14. А. Тобольский, Свойства и структура полимеров. изд-во «Химия», 1964.

OPTICO-MECHANICAL BEHAVIOR OF SOME POLYURETHANES

A. T. Bužlik, N. A. Shchegolevskaya, S. I. Sokolov

Summary

Polyurethanes based on polydiethyleneadipate, 2,4-toluilenediisocyanate, glycerol and trimethylolpropane have been used for preparation of transparent, optically isotropic materials which correspond to requirements for polarized-optical technique of stresses studies including «freezing» method. Vitreous and elastic materials show linear dependence between stress and birefringence with low time effects at room and at lower temperatures. The materials prepared have elasticity modules from 20 to 40000 kg/cm² at room temperature and coefficients of optical stress sensitivity (C_s) from $50 \cdot 10^{-7}$ to 3500 cm²/kr. Effect of content and structure of crosslinking agent on optico-mechanical behavior of polyurethane materials has been studied. On example of variation of polarization anisotropy of statistical segments effect of content of groups with maximum polarization anisotropy (benzene rings of 2,4-toluilenediisocyanate) on optical behavior of polyurethane materials has been shown.