

УДК 541.64:678.664

ПОЛИУРЕТАНОВЫЕ ЭЛАСТОМЕРЫ
НА ОСНОВЕ α,ω -ОЛИГОБУТАДИЕННИТРИЛДИОЛОВ

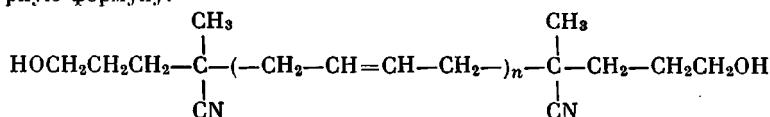
Л. М. Сергеева, И. Б. Белов, Ю. С. Липатов,
Т. Т. Тодосийчук, З. Е. Коган, А. Е. Калагус

Ранее были исследованы свойства полиуретанов, полученных на основе олигоизопрендиолов [1]. Было показано, что замена в полиуретановой цепи олигоэфирного блока на олигодиеновый приводит к изменению структуры сетки и физико-химических свойств получаемых материалов. Так, вклад физических связей в общую густоту сетки в полиуретанах на основе олигодиенов оказался меньшим, чем для полиуретанов на основе сложных олигоэфиров. По величине энергии межмолекулярного взаимодействия, характеризуемой плотностью энергии когезии, исследованные полиуретаны занимают промежуточное место между обычными полиуретановыми и натуральным каучуками.

С этой точки зрения представляло интерес перейти к рассмотрению полиуретанов на основе диенов другой химической природы, содержащих функциональные группы, потенциально способные к образованию физических связей. Данное сообщение посвящено исследованию свойств уретановых эластомеров на основе олигобутадиенинитрилдиолов, содержащих нитрильные группы и полученных свободно-радикальной полимеризацией [2]. Мы полагаем, что введение в молекулы олигодиена полярных нитрильных групп должно изменить некоторые свойства эластомеров, получаемых на их основе, по сравнению с эластомерами, изученными нами ранее, так как в исследуемом случае можно ожидать усиления межмолекулярного взаимодействия. Это в какой-то мере аналогично изменению свойств уретановых эластомеров при замене простого эфирного блока на сложноэфирный блок, С=O-группы которого могут образовывать дополнительные физические связи с другими полярными группами, а это сказывается на конечных свойствах полимеров, полученных на их основе.

Экспериментальная часть

Олигобутадиенинитрилдиолы получали полимеризацией бутадиена в атмосфере инертного газа (азот) при 70°. Продолжительность процесса 36—72 час.; растворитель — ацетон. В качестве инициатора полимеризации использован δ,δ' -азо-бис-(б-циан-*n*-пентанол), не чувствительный к индуцированному распаду и не участвующий в реакциях передачи цепи [3]. Количество инициатора варьировали в пределах 3—15 вес.% (по отношению к мономеру). Полученные олигомеры имеют следующую структурную формулу:



Совпадение молекулярных весов, определенных химическим и эбулиоскопическим методами, свидетельствует о том, что молекулы олигомеров бифункциональны (см. табл. 1).

При получении уретановых эластомеров одностадийным методом на основе олигобутадиеннитрилдиолов в качестве отверждающего агента применяли низкомолекулярные триолы (триметилолпропан, глицерин) в количестве 0,3 моля и 2,4-толуилендизоцианат. Во всех опытах сохраняли постоянным соотношение NCO:OH=1. Температура отверждения в отсутствие катализатора — 80°, продолжительность — 90 час.

Таблица 1

Физико-химические константы α,ω -олигобутадиеннитрилдиолов

Содержание OH-групп, %	Мол. вес химический	Мол. вес эбулиоскопический	Вязкость при 25°, пазы	Содержание OH-групп, %	Мол. вес химический	Мол. вес эбулиоскопический	Вязкость при 25°, пазы
3,5	910	890	—	1,3	2615	2400	148
1,94	1750	1540	64	1,1	3030	3340	174
1,80	1888	2000	102	0,9	3820	—	281

Эффективную плотность сшивки полученных эластомеров определяли по величине равновесного модуля высокой эластичности и по набуханию [4]. Точность определения величины M_c равна $\pm 7\%$. Для сравнения проведен теоретический расчет густоты сетки по стехиометрическому соотношению компонентов по формуле $\rho/M_c = c_t^{3/2}$, где c_t — концентрация трехфункционального сшивющего агента.

Результаты и их обсуждение

В табл. 2 приведены результаты, полученные при исследовании густоты сетки изучаемых эластомеров. По приведенным данным можно проследить влияние молекулярного веса олигомера, природы сшивющего агента и дизоцианата на эффективную плотность сшивки, характеризуемую величиной M_c . Так, из табл. 2 видно, что природа сшивющего агента практически не влияет на величины M_c , определенные различными мето-

Таблица 2

Величины M_c для полиуретановых эластомеров, полученные различными методами

Мол. вес олигомера	Триол (0,3 моля)	ρ	$M_{c_{\text{теорет}}}$	$M_{c_{\text{в.з.}}}$	$M_{c_{\text{н}}}$
910	Триметилолпропан	1,032	2500	3500	3400
1750	То же	0,973	4360	4200	3900
1750 *	»	0,964	4400	5000	—
3030	»	0,942	7200	5800	5400
910	Глицерин	1,033	2460	3700	3000
1750	»	0,972	4300	5000	4200
3030	»	0,947	7200	6600	4300

* Отверждение в присутствии 1,6-гексаметилендиизоцианата. ** $M_{c_{\text{теорет}}}$ — величина M_c , определенная расчетным методом. *** $M_{c_{\text{в.з.}}}$ — величина M_c , определенная по модулю высокой эластичности. **** $M_{c_{\text{н}}}$ — величина M_c , определенная по набуханию.

дами, т. е. общая густота сетки исследуемых полиуретанов одинакова при использовании как глицерина, так и триметилолпропана. На величину эффективной плотности сшивки, как и следовало ожидать, наиболее заметно влияет молекулярный вес исходного олигоэфира.

С увеличением молекулярного веса олигобутадиеннитрилдиолов M_c увеличивается, т. е. уменьшается эффективная плотность сшивки, что для полиуретанов наблюдалось и ранее и обусловлено уменьшением концентрации уретановых групп в единице объема [5, 6].

Рассмотрим соотношение между величинами M_c , определенными экспериментально и найденными теоретически. Сопоставление $M_{c\text{эксп}}$ с $M_{c\text{теорет}}$, проведенное в ряде работ по полиуретанам [5—7], показывает, что $M_{c\text{эксп}}$ может быть как больше, так и меньше $M_{c\text{теорет}}$ и зависит от природы и молекулярного веса олигоэфира, а также стехиометрического соотношения исходных компонентов, влияющего на протекание реакций получения полимеров, степень завершенности реакции, соотношение физических и химических связей в образовавшейся полимерной сетке.

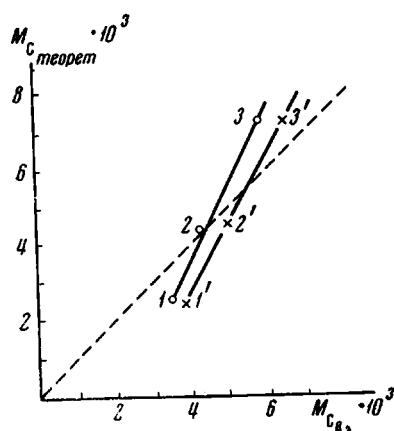


Рис. 1. Сравнение M_c , полученных теоретическим и экспериментальным методами:

1—3 — сшивющий агент, 1'—3' — глицерин; мол. вес: 1, 1' = 910, 2, 2' = 1750, 3, 3' = 3030

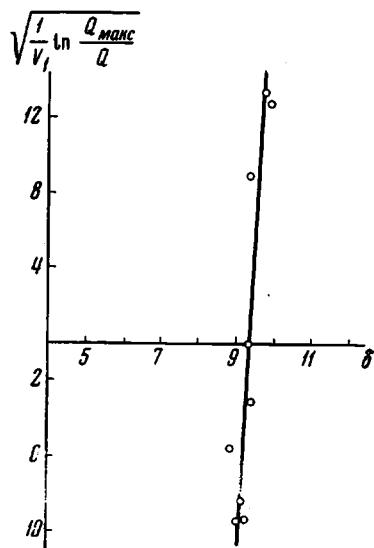


Рис. 2. Зависимость $\sqrt{1/V_1 \times \ln Q_{\text{макс}}/Q}$ от δ для образца 6 (V_1 — мольный объем растворителя, δ — параметр растворимости растворителя)

В исследованном нами случае, как видно из табл. 2, $M_{c\text{эксп}}$ при меньшем молекулярном весе олигоэфира больше $M_{c\text{теорет}}$, а при увеличении молекулярного веса, наоборот, $M_{c\text{эксп}} < M_{c\text{теорет}}$. Это наглядно иллюстрируется рис. 1. В работах [6] при исследовании влияния молекулярного веса простых олигоэфиров на соотношение $M_{c\text{эксп}}$ и $M_{c\text{теорет}}$ наблюдалась обратная картина: при меньшем молекулярном весе олигоэфира $M_{c\text{эксп}}$ было меньше $M_{c\text{теорет}}$. Причина такого различия в поведении полиуретанов связана в данном случае с природой олигомерного блока. Можно полагать, что наличие в молекулах олигобутадиена нитрильных групп является причиной различных соотношений $M_{c\text{эксп}}$ и $M_{c\text{теорет}}$, наблюдавшихся нами при разных молекулярных весах олигомеров. Действительно, при малом молекулярном весе, когда концентрация нитрильных и уретановых групп довольно высока, уменьшается подвижность молекул олигоэфира, а это может создавать препятствия при формировании трехмерной сетки, что приводит к образованию большого количества свободных концов цепей. Физические связи, которые возникают в такой системе из-за наличия большого числа полярных групп, очевидно, не могут составить настолько большую долю в общей густоте сетки, чтобы компенсировать дефектность сетки, т. е. меньшее число химических узлов по сравнению с ожидаемым в соответствии со стехиометрическим составом. Все это и обу-

словливают, вероятно, несколько большие значения $M_{c_{\text{эксп}}}$ по сравнению с $M_{c_{\text{теор}}}$. С увеличением молекулярного веса олигоэфира концентрация нитрильных групп уменьшается, что способствует увеличению гибкости олигоэфирного блока, и поэтому создаются более благоприятные условия для образования химических узлов согласно стехиометрическому соотношению компонентов. Вместе с тем, физические связи, образующиеся вследствие взаимодействия полярных групп, увеличивают общую густоту сетки, что и приводит в конечном счете к уменьшению $M_{c_{\text{эксп}}}$ по сравнению с $M_{c_{\text{теор}}}$.

Доказательством высказанного предположения об усиении межмолекулярного взаимодействия за счет введения нитрильных групп в олигомерный блок послужили величины плотности энергии когезии, определенные нами для этих эластомеров. Типичный график, из которого рассчи-

тивали плотности энергии когезии, приведен на рис. 2. Величина плотности энергии когезии, определенная нами, составляет 86 кал/см³. Это значение несколько больше плотности энергии когезии полиуретанов на основе олигоизопрендиола [1], т. е. межмолекулярное взаимодействие в исследованных полимерах больше. Возможно, этим обусловлены и лучшие механические свойства данных полиуретанов. Если величины прочности на разрыв полиуретанов на основе олигоизопрендиола составляли не более 20 кГ/см², то в данном случае максимальное значение прочности на разрыв равно 170—200 кГ/см² (табл. 3). Наличие физических связей наряду с вводимыми при синтезе поперечными химическими связями в исследуемых эластомерах подтверждают результаты ис-

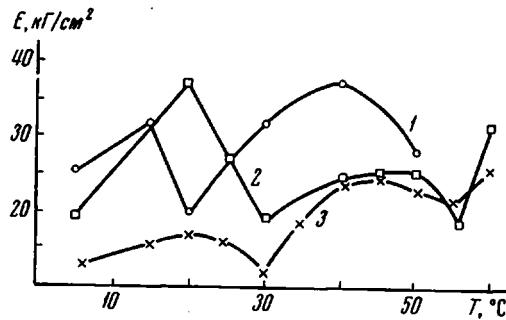


Рис. 3. Зависимость равновесного модуля высокоэластичности от температуры: образцов 6 (1), 2 (2) и 4 (3)

диола составляли не более 20 кГ/см², то в данном случае максимальное значение прочности на разрыв равно 170—200 кГ/см² (табл. 3). Наличие физических связей наряду с вводимыми при синтезе поперечными химическими связями в исследуемых эластомерах подтверждают результаты ис-

Таблица 3

Физико-химические свойства исследованных эластомеров *

Динамический модуль растяжения, кГ/см ²		Прочность на разрыв, кГ/см ²	Удлинение, %	
при 100 %	при 300 %		относитель- ное	остаточ- ное
16	60	201	400	2
14	30	30	300	0
9	15	15	305	2
11	20	22	335	2
11	23	170	570	9
8	15	41	550	4
8	13	21	485	8

* Определение показателей механических свойств проводили с точностью $\pm 10\%$.

следования температурной зависимости равновесного модуля высокоэластичности.

Согласно классической теории высокоэластичности, равновесный модуль высокоэластической деформации должен возрастать с температурой вследствие увеличения энергии теплового движения цепей. Исследования

влияния температуры на равновесный модуль высокоэластичности показали, что кривая зависимости модуль — температура носит немонотонный характер, как показано на рис. 3. Такой же характер изменения модуля с температурой для полиуретанов наблюдали и в работе [8]. Причины этого могут быть связаны только с ослаблением и разрывом физических связей с повышением температуры, что эквивалентно увеличению расстояния между узлами пространственной сетки, а это приводит к уменьшению модуля, величина которого служит косвенной характеристикой густоты сетки. Наличие множественных переходов на экспериментальных кривых (рис. 3), связано, по-видимому, с наличием физических связей различной прочности, разрыв которых происходит в разных областях температур. Отметим попутно, что никаких изменений в химической сетке в исследованном интервале температур для полиуретанов не происходит [9].

Таким образом, введение в олигодиеновый блок полярных нитрильных групп приводит к существенному изменению свойств полиуретанов, полученных на их основе. В этом случае создаются предпосылки для образования большего числа физических связей по сравнению с полиуретанами на основе олигоизопрена, что приводит к изменению энергии межмолекулярного взаимодействия и улучшению физико-химических свойств.

Выводы

1. Методом свободно-радикальной полимеризации получены олигобутиденнитрилдиолы различного молекулярного веса и на их основе при взаимодействии с динозицианатами и глицерином и триметилолпропаном получены полиуретановые эластомеры.

2. Различными методами определена эффективная плотность сшивки полученных эластомеров и изучено влияние на последнюю сшивавшего агента и молекулярного веса олигоэфира. Показано, что на величину эффективной плотности сетки оказывает влияние главным образом молекулярный вес исходного олигоэфира.

3. Определение плотности энергии когезии и исследование зависимости равновесного модуля высокоэластичности от температуры показали, что введение нитрильных групп в олигобутидендиол приводит к усилинию межмолекулярного взаимодействия в полученных на его основе полиуретанах, а это способствует улучшению физико-химических показателей полимеров.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР
Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
30 VI 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Л. Спирин, Ю. С. Липатов, В. К. Грищенко, Л. М. Сергеева, Ю. Ю. Керча, Н. И. Бинькевич, В. И. Крахмалева, Высокомолек. соед., А10, 263, 1968.
2. И. Б. Белов, Э. В. Коваленко, З. Е. Коган, А. Е. Калаус, Авт. свид. 224069; Бюлл. изобретений, 1968, № 25, стр. 80.
3. Химические реакции полимеров, изд-во «Мир», т. 1, 1968.
4. R. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953.
5. Л. М. Сергеева, Ю. С. Липатов, Н. И. Бинькевич, Высокомолек. соед., А9, 2672, 1967.
6. Ю. Л. Спирин, Ю. С. Липатов, В. В. Магдинец, Л. М. Сергеева, Ю. Ю. Керча, Т. Т. Савченко, Л. Н. Виленская, Высокомолек. соед., А10, 2116, 1968.
7. T. Tanaka, T. Yokoyama, Rubber chem. and Technology, 35, 970, 1962.
8. Ю. С. Липатов, Н. И. Щепеткина, Докл. АН СССР, 179, 879, 1968.
9. Ю. С. Липатов, О. В. Середа, Л. М. Сергеева, Сб. Синтез и физико-химия полиуретанов, изд-во «Наукова думка», 1968, стр. 185.

POLYURETHANE ELASTOMERS ON THE BASIS
OF α , ω -OLIGOBUTADIENENITRILEDIOLES

*L. M. Sergeeva, I. B. Belov, Yu. S. Lipatov,
T. T. Todostichuk, Z. E. Kogan, A. E. Kalauz*

Summary

Behavior of polyurethane elastomers based on oligobutadienenitriledioles of different molecular weight has been studied. Effective network density has been determined in connection with the nature of diisocyanate and crosslinking agent and with the molecular weight of the oligoether. The last factor is of the major importance. The determined values of cohesion energy and dependence of the equilibrium modulus on the temperature show that introduction of nitrile groups into the oligobutadienediol increases intermolecular interaction in the polyurethanes and provides the better physico-mechanical properties.
