

УДК 541.64:678.6

**СВОЙСТВА ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ УРЕТАНОВЫХ
БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПРОСТЫХ И СЛОЖНЫХ
ПОЛИЭФИРОВ**

***Н. В. Панова, Б. Е. Мюллер, Н. П. Апухтина,
Э. Ф. Губанов, М. Ш. Ягфаров, Б. Я. Тейтельбаум***

В последние годы в литературе появилось значительное количество работ по синтезу термоэластичных полиуретанов, обладающих свойствами эластомеров в невулканизованном состоянии. Поэтому приобретают интерес исследования по установлению закономерностей между структурой макромолекул и свойствами полимеров этого типа.

В данном сообщении рассмотрено влияние ряда факторов (природы и величины составляющих блоков, концентрации уретановых групп и др.) на комплекс свойств термоэластичных уретановых блок-сополимеров, синтезированных на основе простых и сложных полиэфиров.

В качестве блока, содержащего простые эфирные группы, был взят политетрагидрофурануретан * (ПТГФУ) со среднечисленным молекулярным весом 4500, в качестве кристаллической составляющей — различного молекулярного веса полизитиленгликольсебацинат (ПЭС) с концевыми OH-группами (среднечисленный молекулярный вес 1400, 1660, 2580). В ряде опытов использовали ПТГФУ модифицированный бутандиолом-1,4 (ПТГФУ — БД).

Для изучения свойств блок-сополимеров наряду с определением их физико-механических характеристик применяли термомеханический (ТМ) метод исследования, а также термографическую калориметрию.

ТМ-кривые снимали на автоматической регистрирующей установке [1] с постоянной нагрузкой на образец. Термохимические измерения проводили на установке «тепловой мост» [2] при скорости нагрева образца 2,5 град/мин. Определение степени кристалличности осуществляли по способу, описанному в работе [3], на основе измерений величин тепловых эффектов фазовых превращений и теплоемкостей.

На рис. 1 показан характер изменения температур стеклования T_c и плавления T_{us} по данным термомеханических испытаний указанных выше блок-сополимеров в зависимости от молекулярного веса ПЭС. Как видно, температура стеклования немодифицированных полимеров практически не меняется при изменении молекулярного веса ПЭС-блоков, тогда как температура плавления оказывается более чувствительным параметром в этом отношении: при изменении молекулярного веса ПЭС от 1400 до 2580 ее величина возрастает на 12–14°. Это свидетельствует о том, что теплостойкость полимера (переход в вязко-текущее состояние) определяется блоками ПЭС. Модификация уретанового блока низкомолекулярным диолом не оказывает заметного влияния на термоэластические свойства полимера — температура перехода в вязко-текущее состояние практически не меняется. Однако низкотемпературные свойства блок-сополимеров претерпевают существенные изменения: введение в макромолекулы сополимеров звеньев бутандиола-1,4, приводящее к увеличению концентрации уретановых

* Продукт взаимодействия политетрагидрофурандиола с толуилен-2,4-диизоцианатом с концевыми NCO-группами.

групп в цепи ПТГФУ, повышает их температуру стеклования. Таким образом, эластические свойства исследованных блок-сополимеров определяются его аморфной составляющей.

Более наглядно это можно проследить на примере блок-сополимеров, в которых концентрация уретановых групп в эластичном блоке меняется в довольно широком интервале в результате варьирования в нем содержания модифицирующего компонента (рис. 2). Температура плавления для

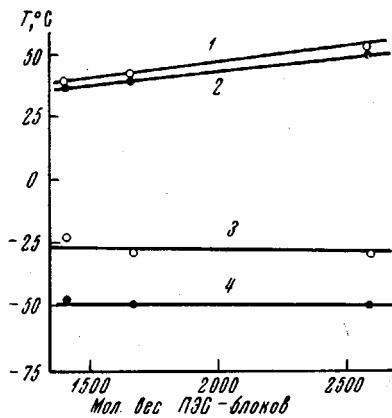


Рис. 1

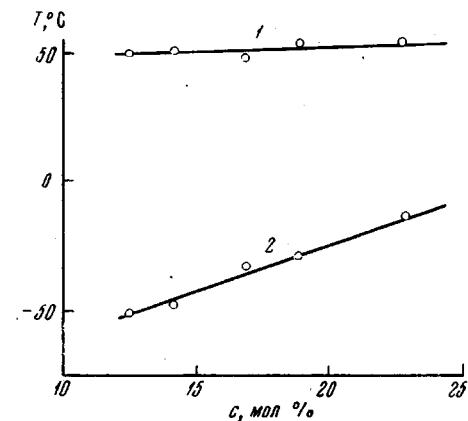


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость температур плавления (1, 2) и стеклования (3, 4) от молекулярного веса ПЭС:

1, 3 — блок-сополимеры с 1,4-бутандиолом; 2, 4 — без 1,4-бутандиола

Рис. 2. Зависимость температур плавления (1) и стеклования (2) от концентрации уретановых групп в эластичном блоке (с — концентрация уретановых групп в цепи эластичного блока)

представленной серией блок-сополимеров не меняется, поскольку молекулярный вес ПЭС-блока остается постоянным, тогда как температура стеклования линейно возрастает с ростом в цепи эластичного блока числа полярных уретановых групп, обусловливающих усиление межмолекулярного взаимодействия.

На последнее указывают приведенные на рис. 3 кривые зависимости теплоемкости от температуры для образцов, содержащих различные количества уретановых групп. Во всем исследованном интервале температур теплоемкость уменьшается с увеличением содержания звеньев бутандиола-1,4, что свидетельствует о возникновении дополнительных узлов связи, все более ограничивающих подвижность макромолекул.

Определенный интерес представляет рассмотрение физико-механических свойств изучаемых полимеров, приведенных в таблице.

Как и следовало ожидать, с увеличением молекулярного веса ПЭС-блока наблюдается повышение модуля, прочности и твердости блок-сополимеров, что непосредственным образом связано с ростом доли кристаллизующихся звеньев в полимерной цепи. Характер изменения этих свойств подобен тому, который имеет место в углеводородных эластомерах при увеличении плотности вулканизационной сетки. В нашем случае функцию сетки несут кристаллиты, образованные ПЭС-блоками. Именно последние и определяют во многом комплекс свойств, обнаруживающий черты, присущие спищим материалам.

Особого внимания, на наш взгляд, заслуживают данные по изменению эластичности по отсоку с температурой.

Как видно, модификация блока ПТГФУ бутандиолом-1,4 приводит к резкому падению эластичности блок-сополимера при обычной температуре. Это может быть объяснено повышением жидкости цепи в результате

увеличения концентрации уретановых звеньев и связанного с этим усилением межмолекулярного взаимодействия.

Высокую эластичность полимер проявляет при оптимальном количестве узлов в пространственной сетке, способном, с одной стороны, препятствовать пластическим деформациям и, с другой стороны, обеспечить достаточную гибкость цепей между узлами.

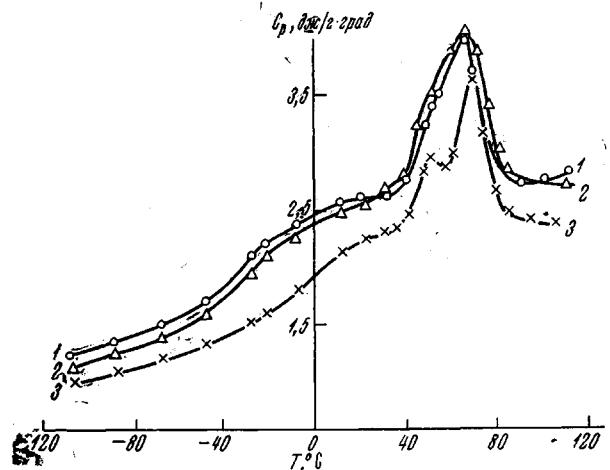


Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости образцов с различным содержанием уретановых групп:
1 — 14,3; 2 — 17,0; 3 — 23,2 мол. %

В блок-сополимере, содержащем кристаллический блок, кристаллические участки играют роль узлов, исключающих пластические деформации. Эластичность таких полимеров практически не зависит от молекулярного веса ПЭС-блока, поскольку он в эластической деформации участия не принимает. Модификация аморфного блока, приводящая к увеличению

Физико-механические свойства термоэластичных уретановых блок-сополимеров, содержащих эластичный полиуретановый блок с мол. весом 4500

Параметр	Молекулярный вес кристаллического ПЭС-блока					
	1400		1660		2580	
	ПТГФУ	ПТГФУ-БД	ПТГФУ	ПТГФУ-БД	ПТГФУ	ПТГФУ-БД
Модуль при 100% растяжении, кГ/см ²	19	14	20	17	25	29
Модуль при 300% растяжении, кГ/см ²	21	14	23	19	37	36
Прочность на разрыв, кГ/см ²	140	185	115	255	177	340
Относительное удлинение, %	1270	1010	1260	1010	1120	870
Твердость по Шору	67	77	77	80	85	81
Эластичность по отскоку, %						
при 20°	53	27	52	25	48	29
при 60°	32	49	30	47	31	59
Температура стеклования, °C *	-48	-23	-50	-29	-50	-30
Степень кристалличности, % **	19	20	36	33	43	37

* По данным термомеханических кривых.

** По данным термографической калориметрии.

числа полярных групп в цепи, может лишь понизить гибкость аморфного блока и уменьшить эластичность образцов. Нетрудно видеть, что это именно и наблюдается при 20°.

Иначе ведут себя полимеры при 60°, когда ПЭС-блок плавится. Здесь в деформации участвуют оба блока, но при этом уже возможны пластические деформации, и эластичность существенно понижается по сравнению с величинами, найденными при 20°. Модификация ПТГФУ-блока бутандиолом повышает эластичность блок-сополимеров, поскольку дополнительные уретановые группы способствуют усилинию межмолекулярных взаимодействий, т. е. увеличению числа «физических» узлов в сетке, и уменьшению пластичности. При 60° максимальный эффект такая модификация дает в случае ПЭС наибольшего молекулярного веса. Это вполне понятно, поскольку при данной концентрации уретановых связей в деформации участвует более длинный, а следовательно, и более гибкий ПЭС-блок.

Наблюдаемые явления еще более наглядно прослеживаются на серии блок-сополимеров с возрастающей концентрацией уретановых групп в цепи эластичного блока. Ниже приведена зависимость эластичности по отскоку, теплоемкости и степени кристалличности блок-сополимеров от содержания уретановых групп в аморфной составляющей *.

Концентрация уретановых групп, мол. %	12,72	14,32	17,0	19,01
Эластичность по отскоку, %				
при 20°	48	47	36	29
при 60°	31	47	49	56
$C_p^{20^\circ}$, дж/г·град	2,68	2,61	2,56	2,42
Степень кристалличности, %	38	39	39	40

В рассматриваемом ряду полимеров эластичность при 20° падает, а при 60°, напротив, повышается, что может быть объяснено уменьшением гибкости цепей в первом случае (о чем свидетельствует понижение величины теплоемкости; степень кристалличности при этом почти не изменяется) и подавлением пластических деформаций благодаря усилию межмолекулярных взаимодействий — во втором.

Выводы

1. Изучены некоторые свойства термоэластопластичных блок-полиуретанов, синтезированных на основе олигомерных полиэтиленсебацината (ПЭС) и политетрагидрофурануретана (ПТГФУ).

2. Показано, что термопластические свойства полиуретанов обусловлены кристаллизующимся ПЭС-блоком, тогда как эластические свойства — гибким ПТГФУ-блоком.

3. Комплекс физико-механических свойств сополимеров определяется наличием пространственной сетки с «физическими» узлами, образуемыми кристаллическими участками, а также взаимодействующими полярными группами аморфного блока. Выше температуры плавления ПЭС-блока решающая роль принадлежит последним.

4. Модификация гибкого блока бутандиолом, имеющая результатом повышение концентрации полярных уретановых групп на единицу длины полимерной цепи, приводит к увеличению числа физических узлов в пространственной сетке, изменяя соответствующим образом физико-механические свойства сополимеров.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука им. С. В. Лебедева
Институт органической и физической
химии им. А. Е. Арбузова АН СССР

Поступила в редакцию
16 X 1969

* Молекулярный вес аморфного и кристаллического блоков во всех случаях сохраняется постоянным: 4500 и 2530 соответственно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Я. Тейтельbaum, М. П. Дианов, Высокомолек. соед., 3, 594, 1961.
 2. М. Ш. Ягфаров, Докл. АН СССР, 179, 581, 1968.
 3. М. Ш. Ягфаров, Высокомолек. соед., А11, 1195, 1969.
-

THE PROPERTIES OF THERMOPLASTIC URETHANE BLOCK COPOLYMERS PREPARED FROM SIMPLE AND COMPLEX POLYESTERS

*N. V. Panova, B. E. Muller, N. P. Apukhtina, E. F. Gubanov,
M. Sh. Yagfarov, B. Ya. Teitelbaum*

Summary

A thermomechanical and thermographic calometric investigation of several properties of thermoelastic block polyurethanes synthesised from polyethylsebacatediol and polytetrahydrofuranurethane was carried out. It was shown that crystallized block polyethylsebacatediol conveys thermoplastic properties to the copolymers while flexible block polytetrahydrofuranurethane conveys elastic properties to the copolymers.