

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XIII

1971

№ 3

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 678.664:541.24

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА ОЛИГОМЕРНЫХ ПОЛИЭФИРОВ НА ДИНАМОЭЛАСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИУРЕТАНОВ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ИХ ОСНОВЕ

*Н. П. Апухтина, Д. Ш. Короткина, Б. Н. Пантелейева,
Е. А. Сидорович*

В опубликованной ранее работе рассматривалась зависимость между структурой исходных полимердиолов, применяемых для синтеза полиуретановых каучуков, и их динамоэластическими свойствами, причем во всех исследованных эластомерах основным типом изоцианатных связей являлись уретановые группы [1].

В настоящем сообщении рассматривается влияние других типов изоцианатных связей на динамомеханические свойства полиуретанов.

Исходные соединения и методика исследования

Основными исходными соединениями являлись полиэтиленадицианаты (ПЭА) различного молекулярного веса M , 2,4-толуилендиизоцианат (ТДИ) и 4,4-метилен-бис-(2-хлоранилин) (МБХА).

Характеристика исследованных полиэфиров приведена в табл. 1. Характеристика ТДИ и МБХА дана нами ранее [2].

На основе этих соединений были получены сплошные полиуретаны (ПУ), а также линейные полиуретаны (ПУ — БД), полученные с применением в качестве удлинителя цепи 1,4-бутандиола (БД) и вулканизованные перекисью дикумилла. Полиуретаны во всех случаях получали двустадийным способом, при соотношениях ПЭА : ТДИ : МБХА 1 : 2 : 0,6 и ПЭА : ТДИ : БД 1 : 1,52 : 0,5. Жидкие ПУ отверждали в течение 20 час. при 110 и 80° соответственно.

Таблица 1
Характеристика полиэфиров

| Индекс по- лиэфира* | Содержание, вес. % | | | Индекс поли- эфира* | Содержание, вес. % | | |
|------------------------|--------------------|----------------|------|------------------------|--------------------|----------------|------|
| | ОН-групп | СООН- групп | воды | | ОН-групп | СООН- групп | воды |
| ПЭА-700 | 4,86 | 0,05 | 0,06 | ПЭА-1700 | 2,0 | 0,03 | 0,06 |
| ПЭА-1000 | 3,4 | 0,02 | 0,04 | ПЭА-2000 | 1,7 | 0,02 | 0,05 |
| ПЭА-1300 | 2,6 | 0,04 | 0,05 | ПЭА-3000 | 1,1 | 0,07 | 0,02 |

* Число в индексе соответствует молекулярному весу ПЭА, определенному по концевым гидроксильным группам.

Линейный полиуретановый каучук наполняли 30% канальной сажи и вулканизовали 5% перекиси дикумила.

Определение динамоэластических свойств проводили на эластометре КС по методу, описанному в работе [3].

Обсуждение результатов

Полиуретаны из ПЭА разного M характеризуются различными величинами динамических модулей и твердости, причем с уменьшением M ПЭА значительно возрастает величина этих показателей [2]. Изменение свойств

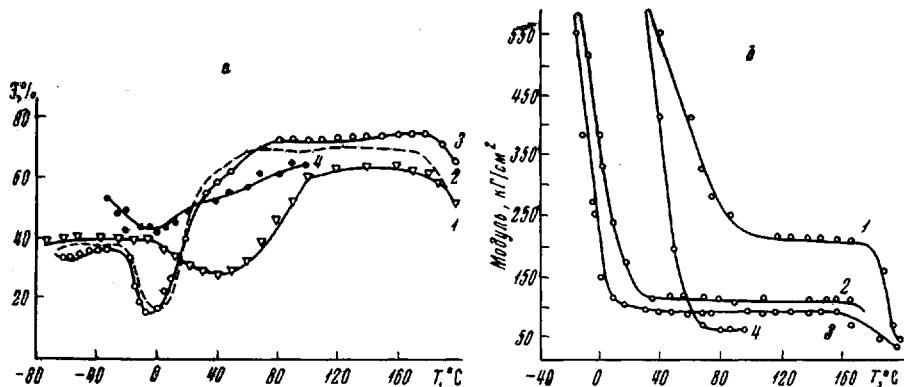


Рис. 1. Зависимость эластичности по отскоку ПУ от температуры (а) и температурный ход динамического модуля ПУ из полиэфиров различного молекулярного веса (б).

Молекулярный вес исходного полиэфира: 1 — 700, 2 — 1300, 3 — 1700, 4 — 3000

полиуретанов, полученных на основе полиэфиров с различным M , связано с изменением в них содержания полярных групп — уретановых, мочевинных и др., которые влияют на подвижность и ориентацию молекулярных цепей. Для оценки свойств полученных ПУ — плотности поперечной спивки, кристаллизационной способности, термостойкости и т. п. — были изучены их динамомеханические свойства.

Таблица 2

T_c и T_m полиуретанов при различных M исходного ПЭА

| M ПЭА | ПУ | | ПУ-БД | |
|-------|-------|-------|-------|-------|
| | T_c | T_m | T_c | T_m |
| 800 | — | 45 | -45 | 5 |
| 1000 | -19 | 10 | -20 | 2 |
| 1300 | -31 | 1 | -31 | -10 |
| 1600 | -33 | -2 | -31 | -10 |
| 2000 | -34 | -5 | -32 | -8 |

ПУ, полученный из ПЭА с $M=3000$, характеризуется повышенной эластичностью в минимуме. Динамический модуль упругости этого полимера вплоть до 50° превышает 1000 кГ/см (рис. 1, б). После 60° в результате плавления кристаллов значение динамического модуля резко падает. Отсутствие кристаллизации ПУ, полученных из ПЭА с меньшим M , подтверждается низкими значениями эластичности в минимуме (рис. 1, а) и динамического модуля в температурной области ниже температуры кристаллизации полимера (рис. 1, б).

Возрастание величины эластичности в минимуме для ПУ, полученных из низкомолекулярных ПЭА, связано с ограничением сегментальной подвижности. ПУ, полученный из ПЭА-700, также аморфен (рис. 2).

На рис. 1, а и б представлены данные по изменению эластичности и динамического модуля ПУ, полученных из ПЭА различного M и МБХА, в широком интервале температур.

С уменьшением M исходного ПЭА наблюдается рост температуры стеклования T_c . На кривых эластичности по отскоку это проявляется в росте температуры минимума T_m .

Увеличение степени поперечного сшивания с уменьшением M ПЭА отчетливо видно из результатов определения динамического модуля в области температур выше температуры плавления (рис. 1, б). Чем выше M исходных ПЭА, тем ниже лежит кривая. Эти данные были также подтверждены путем определения молекулярного веса цепи между узлами разветвления

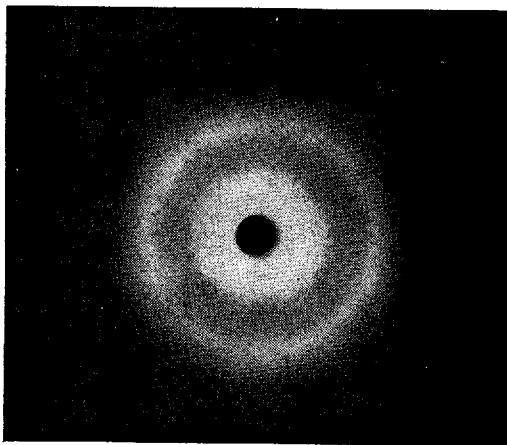


Рис. 2. Рентгенограмма ПУ, полученного на основе полиэфира с $M = 700$

влечения M_c указанных образцов ПУ (табл. 2). Ниже приведена величина M_c в зависимости от молекулярного веса исходного ПЭА.

| M исходного ПЭА | 800 | 1000 | 1300 | 1700 | 2000 | 3000 |
|-------------------|------|------|------|------|------|-------|
| M_c | 2000 | 3900 | 4500 | 6200 | 6900 | 20500 |

Аналогичные данные были нами получены при изучении свойств вулканизаторов ПУ — БД (рис. 3). Температура минимума, так же как и в предыдущем случае, возрастает по мере уменьшения M исходного ПЭА.

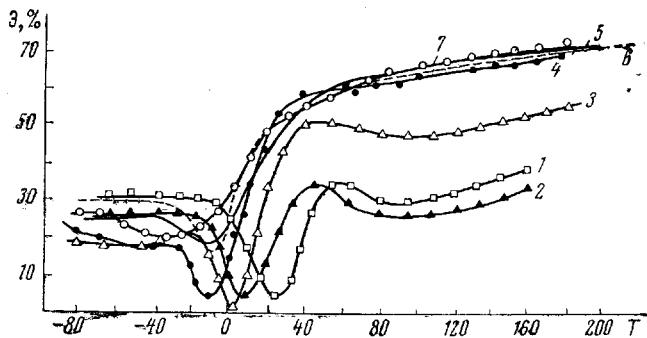


Рис. 3. Зависимость эластичности по отсоку от температуры ПУ — БД из полиэфиров различного молекулярного веса:

1 — 500, 2 — 800, 3 — 1000, 4 — 1300, 5 — 1500, 6 — 1700, 7 — 3000

Следует отметить, что при этом величина эластичности в минимуме для ПУ — БД, полученных из ПЭА с молекулярным весом выше 1300, резко возрастает вследствие кристаллизации. Большая склонность к кристаллизации ПУ — БД по сравнению с аналогичными образцами ПУ объясняется меньшей густотой вулканизационной сетки.

Ранее было показано, что для ряда полиуретанов существует корреляция между температурой стекловидного состояния T_g и температурой минимума эластичности T_m .

Как показывают данные табл. 2, T_c исследованных образцов выше T_c примерно на 20–30° в зависимости от химического состава и природы связей в полиуретане. Зависимость T_c полиуретанов от M исходных ПЭА связана главным образом с изменением в них общего содержания полярных групп и практически не зависит от химической природы.

На рис. 4 приведены данные измерения T_c для полиуретанов ПУ и ПУ — БД. Обе кривые практически совпадают, несмотря на то, что об-

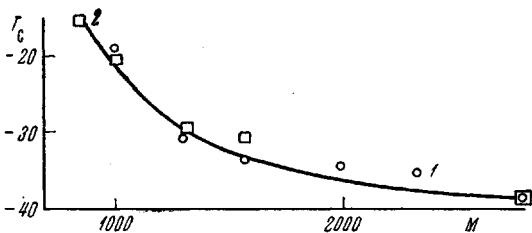


Рис. 4. Зависимость T_c ПУ (1) и ПУ — БД (2) от M ПЭА

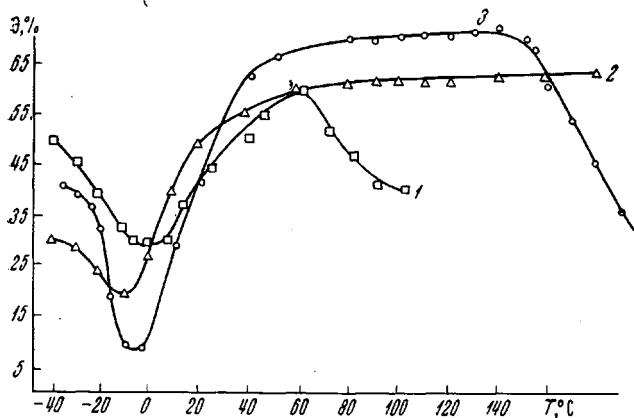


Рис. 5. Зависимости эластичности по отсоку от температуры для различных типов полиуретанов:

1 — ПУ — БД (невулканизованный), 2 — ПУ — БД (вулканизованный перекисью дикумила), 3 — ПУ

разцы ПУ — БД содержат только уретановые группы, в то время как ПУ — уретановые, мочевинные и биуретовые связи. Кроме того, полиуретаны ПУ содержат почти в два раза больше ароматических групп.

Обращает на себя внимание тот факт, что ПУ менее термостоек, чем ПУ — БД, вулканизованный перекисью дикумила (рис. 5). Линейный полиуретан ПУ — БД термопластичен и плавится при температуре, близкой к температуре плавления исходного полиэфира. Более высокая термостойкость вулканизата ПУ — БД объясняется, по-видимому, тем, что его поперечная сетка образована —С—С—связями, а также отсутствием мочевинных и биуретовых групп. Эти результаты хорошо согласуются с данными других авторов, показавших, что уретановые связи более термостойки, чем мочевинные и биуретовые [4].

Выводы

1. Проведено сравнительное изучение динамических механических свойств полиуретанов в зависимости от молекулярного веса полизиленадипината (ПЭА), природы функциональных групп в полиуретанах и типа поперечных связей.

2. Показано, что с уменьшением молекулярного веса M ПЭА повышается температура стеклования T_c полиуретанов, так как возрастает содержание в них полярных групп. T_c не зависит от природы спивающих агентов.

3. Показано, что с уменьшением M исходных ПЭА кристаллизационная способность полимеров падает вследствие увеличения степени попечерного сшивания.

4. Установлено, что термостойкость полиуретанов из полиэфиров одного и того же типа зависит главным образом от химической природы попечерной связи.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
4 VIII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. П. Апухтина, Б. Е. Мюллер, Е. А. Сидорович, Д. Ш. Короткина, А. Г. Сикайский, А. И. Марей. Высокомолек. соед., A10, 1600, 1968.
2. Н. П. Апухтина, Д. Ш. Короткина, Б. Н. Пантелеева. Синтез и физико-химия полиуретанов, Изд-во АН УССР, 1968.
3. Е. В. Кувшинский, Е. А. Сидорович, Ж. техн. физики, 26, 878, 1956.
4. A. V. Tobolsky, V. Johnson, J. Phys. Chem., 69, 476, 1965.

УДК 541.64:678.745

ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ДИХЛОРАЦЕТОНИТРИЛА

Е. Н. Зильберман, А. Е. Куликова, Э. Г. Померанцева

Ранее нами было показано, что хлорацетонитрил [1] под действием хлористого алюминия дегидрохлорируется и полимеризуется по нитрильной группе с образованием полисопряженного полимера состава $(C_2HN)_n$. В отличие от хлорацетонитрила трихлорацетонитрил [2] в присутствии $AlCl_3$ претерпевает превращения с гетеролитическим расщеплением связи C—C и образованием гексахлорэтана, дициана и полимерных продуктов, содержащих в своем составе триазиновые кольца. Представляло интерес изучить поведение дихлорацетонитрила в присутствии $AlCl_3$.

Нагреванием смеси дихлорацетонитрила и хлористого алюминия (мольное соотношение 2 : 1) при 100° было получено около 60% полимерного продукта состава $(C_6H_3Cl_3N_3)_n$ и с удельной вязкостью 0,5%-ного раствора в циклогексаноне 0,2.

Отсутствие по данным ИК-спектров нитрильных групп в полимере и сохранение в нем соотношения углерода и азота 2 : 1, что соответствует их содержанию в исходном нитриле, свидетельствует о том, что полимеризация идет по нитрильным группам. Наличие в ИК-спектре полимера полос поглощения 1565, 1385 и 760 cm^{-1} указывает [3] на то, что при полимеризации образовались триазиновые кольца. Надо полагать, что первоначально получается 2,4,6-три-(дихлорметил)-1,3,5-триазин, который затем подвергается межмолекулярному дехлорированию. Действительно, в полученном полимере содержание хлора понижено по сравнению с исходным нитрилом, а в ИК-спектре появляется полоса поглощения в области 1620 cm^{-1} , что свидетельствует о наличии сопряженных двойных углерод-углеродных связей (см. схему). Степень дехлорирования в продукте поликонденсации дихлорацетонитрила изменяется в зависимости от условий опытов. Так, при нагревании смеси дихлорацетонитрила и хлористого алюминия до 50—70° удается выделить до 20% 2,4,6-три-(дихлорметил)-1,3,5-триазина, количество которого с повышением температуры и концентрации катализатора падает вплоть до полного исчезновения его в реакционной массе. Образующийся при этом полимер содержит тем меньше хлора, чем выше температура реакции и количество катализато-