

УДК 541.64:542.952/954

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫХ СВОЙСТВ
ПОЛИУРЕТАНАКРИЛАТОВ И ПОЛИУРЕТАНОВ

*Н. И. Коржук, В. Ф. Бабич, Ю. С. Липатов,
В. В. Магдинец, А. Ф. Маслюк*

Несмотря на широкое распространение полимеров класса полиуретанов и возможность получения их на основе различных материалов, релаксационные свойства полиуретанов до сих пор исследованы очень мало. Можно назвать несколько работ, посвященных исследованию релаксационных процессов в полиуретанах [1–5], но установление взаимосвязи между химической природой полиуретанов и релаксационными свойствами было начато лишь недавно в работах [6, 7] на примере исследования релаксации напряжений в статическом режиме. Между тем, наиболее существенным представляется исследование релаксационных свойств в динамическом режиме, поскольку такой режим больше соответствует условиям их эксплуатации. С точки зрения влияния химической природы полимера и выяснения вклада в релаксационное поведение трехмерной сетки, типа и числа поперечных связей, представляет существенный интерес сравнение полимеров, близких по химической структуре, но отличающихся по природе узлов пространственной сетки.

В настоящей работе была поставлена задача сравнения динамических механических свойств полиуретановых эластомеров (ПУ) и полиуретанакрилатов (ПУА), полученных на основе одних и тех же олигоэфиров (ОЭ) и диизоцианатов (ДИ) и отличающихся в основном только способом отверждения [8, 9]. В первом случае отверждение осуществлялось с помощью триметилолпропана, во втором — за счет концевых двойных связей молекул олигоуретанакрилатов по радикальному механизму при инициировании полимеризации с помощью динитрила азоизомасляной кислоты. Таким образом, строение исследованных полимеров отличалось по типу поперечной связи и характеру групп, непосредственно примыкающей к узлу сетки.

Характеристика исследованных нами полимеров представлена в таблице. Как видно из этой таблицы, варьировались молекулярный вес исходного ОЭ, его природа — простой (ПОП) или сложный (ПДЭГА), а также природа (ДИ) при одном и том же молекулярном весе исходного ОЭ (ПОП-1000). ПУА и ПУ являются продуктами трехмерной структуры, полученными при строгом стехиометрическом соотношении компонентов реакции.

Методика эксперимента

Для исследования механических характеристик полимеров в динамическом режиме испытаний обычно используют методы вынужденных резонансных колебаний полимерного образца [10], либо деформирование по синусоидальному закону с измерением возникающего напряжения и сдвига фаз между напряжением и деформацией [11, 12]. Последний метод позволяет охватить широкий диапазон инфразвуковых частот, в котором область механического стеклования полимеров оказывается весьма близко расположенной к области структурного стеклования. Это дает возможность

Характеристика исследованных полимеров

Полимер №	Состав ПУА и ПУ	ρ , $\text{г}/\text{см}^3$	T_g , $^\circ\text{C}$	E_∞ , $\text{кН}/\text{см}^2$	M_c^*	$\left(\frac{\nu_e}{V}\right)_0 \cdot 10^4$	M_c^T	$\left(\frac{\nu_e}{V}\right)_T \cdot 10^4$
1	ПОП-2000; 2,4-ТДИ; МЭГ	1,097	-50	79	1035	10,6	1300	12,6
2	ПОП-1000; 2,4-ТДИ; МЭГ	1,151	-32	106 *	980	11,8	800	21,5
3	ПОП-700; 2,4-ТДМ; МЭГ	1,170	17	184 *	570	20,5	650	26,8
4	ПОП-1000; 1,6-ГМДИ; МЭГ	1,101	-44	97	850	13,0	800	20,7
5	ПОП-1000; 4,4-ДФМДИ; МЭГ	1,151	25	86 *	1200	9,6	880	19,5
6	ПОП-1000; 2,4-ТДИ; ТМП	1,117	-21	69	1206	9,3	1610	6,9
7	ПОП-2000; 2,4-ТДМ; ТМП	1,062	-40	28	2760	3,8	2620	4,1
8	ПДЭГА-1900; 2,4-ТДИ; МЭГ	1,244	-36	80	1160	10,7	1250	14,9
9	ПДЭГА-2500; 2,4-ТДИ; МЭГ	1,235	-41	37	2480	5,0	1550	11,9

* M_c^0 — экспериментальный, M_c^T — теоретический молекулярный вес отрезка цепи между узлами сетки.

При мечани е. E_∞ — равновесный модуль упругости при 25° , E_0^* — то же при 80° . ПОП — полиоксипропиленгликоль; 2,4-ТДИ — толуилидендиизоцианат, изомер 2,4; ТМП — три-метилолпропан; МЭГ — монометакриловый эфир этиленгликоля; ПДЭГА — полидизтиленглико-кольдапинат; 1,6-ГМДИ — 1,6-гексаметилендиизоцианат; 4,4'-ДФМДИ — 4,4'-дифенилметандиизоцианат.

сопоставлять их и интерпретировать релаксационные процессы как изменение сегментальной подвижности. Поэтому метод вынужденных нерезонансных колебаний был нами взят как основной.

Поскольку в различных полимерах резкое изменение сегментальной подвижности наблюдается в разных температурно-частотных диапазонах, для расширения частотного диапазона в сторону звуковых частот использовали также метод вынужденных резонансных колебаний консольно закрепленного стержня [13].

В обоих методах в качестве характеристик исследуемого материала используются динамический модуль упругости E и тангенс угла механических потерь $\tan \delta$.

В случае нерезонансных колебаний величина динамического модуля упругости определяется как отношение максимальных амплитуд напряжения σ_0 и деформации ϵ_0

$$E = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \quad (1)$$

Тангенс угла механических потерь в этом случае вычисляется по формуле

$$\tan \delta = \frac{4x}{\sqrt{\pi^2(2-x)^2 - 16x^2}}, \quad (2)$$

где x — коэффициент механических потерь, определяемый отношением величины рассеянной энергии к полной энергии за цикл. При графическом изображении цикла в координатах напряжение — деформация x определяется через отношение площади гистерезисной петли к площади, ограниченной кривой нагрузления, осью абсцисс и перпендикуляром из конца кривой нагрузления к оси абсцисс.

При обработке результатов испытаний в режиме вынужденных резонансных колебаний консольно закрепленного стержня динамический модуль упругости определяется по формуле

$$E = \frac{48\pi^2\rho l^4 f^2}{(1,875)^4 d^2}, \quad (3)$$

где ρ — плотность полимера, l — длина свободной части стержня, f — резонансная частота колебаний стержня, d — толщина стержня.

Тангенс угла механических потерь определяется из кривой зависимости амплитуды колебаний свободного конца стержня от частоты вынуждающей силы

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\Delta f}{f}, \quad (4)$$

где Δf — ширина резонансной кривой в герцах на половине высоты максимальной амплитуды.

Исследования при низких частотах проводили на усовершенствованном приборе типа Александрова — Гаева [11]. В частности, вместо визуальной (световой «зайчик») системы отсчета деформации и силы мы применили тензометрическую, с использованием жесткого динамометра на проволочных датчиках сопротивления 3 (рис. 1) для измерения силы.

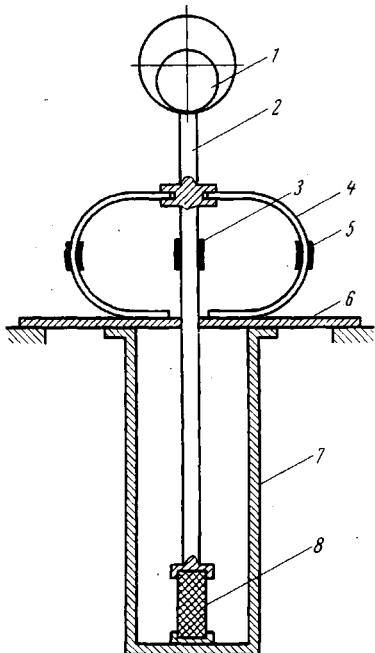


Рис. 1

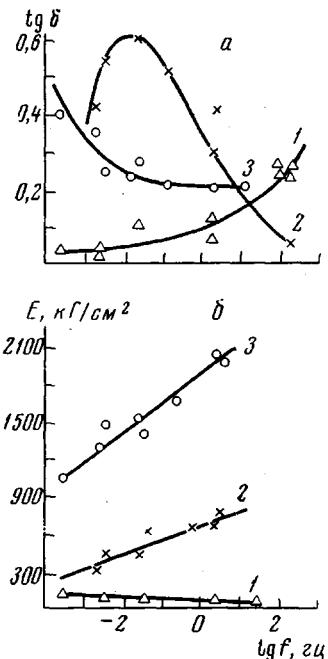


Рис. 2

Рис. 1. Принципиальная схема установки:

1 — эксцентрик, 2 — цилиндр, 3 — тензодатчики сопротивления для измерения силы, 4 — плоскопружинистые скобы, 5 — тензодатчики сопротивления для измерения деформации, 6 — подвесной столик, 7 — ячейка, 8 — образец

Рис. 2. Зависимость $\operatorname{tg} \delta$ (а) и E (б) от логарифма частоты для ПУА. Здесь и на рис. 3—6 номера кривых соответствуют номерам полимеров в таблице

Деформацию образца 8 также измеряли тензометрически — по величине изгиба плоско-пружинистых скоб 5.

Измеряемые величины фиксировали на фотобумаге шлейфовым осциллографом Н-700. Частотный диапазон прибора составлял $3,0 \cdot 10^{-4}$ — 30 гц, а точность измерения деформации и напряжения — 5 — 8 %.

Исследования при более высоких частотах (50 — 500 гц) производили резонансным методом на приборе, описанном ранее в работе [15].

Помимо релаксационных характеристик были определены * температуры стеклования T_c изучаемых полимеров калориметрическим методом

* Авторы выражают благодарность В. П. Привалко за определение температур стеклования.

[15], величины средневесового молекулярного веса сегментов между узлами сетки по равновесному модулю упругости [16, 17] и эффективное число узлов в единице объема полимера. Для сравнения последние величины вычисляли также по стехиометрическому соотношению. Плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания в изооктане при 25°.

Результаты и их обсуждение

С помощью описанных прибора и методики было проведено исследование частотной зависимости E и $\tan \delta$ полимеров, характеристики которых приведены в таблице.

Полимеры 1—3 представляют собой ПУА на основе простого олигоэфира с молекулярным весом 700, 1000 и 2000. На их примере удобно проследить, как влияет длина олигомерной цепочки на среднее время релаксации и величину динамического модуля упругости. Рис. 2 иллюстрирует зависимость E и $\tan \delta$ этих полимеров от частоты деформирования. В исследованном диапазоне частот зависимость динамического модуля упругости от логарифма частоты ($\lg f$) близка к линейной, и наклон прямых увеличивается с уменьшением величины молекулярного веса олигоэфирного участка. При этом, чем короче ОЭ блок, тем выше значения E в сравниваемых условиях. Зависимость $\tan \delta$ от $\lg(f)$ на приведенном рисунке имеет сложный характер. Обычно для полимеров эта зависимость имеет характерный вид с максимумом, условием существования которого является $w\tau \approx 1$, где $w = 2\pi f$, τ — время релаксации. В связи с тем, что наши исследования проведены в недостаточно широком диапазоне частот, максимум на кривых $\tan \delta - \lg f$ проявился не для всех трех полимеров, а лишь для полимера 2 ($\tau = 18$ сек.). Однако, если кривую 3 считать нисходящим, а кривую 1 — восходящим участком, то можно утверждать, что среднее время релаксации в полимере 3 больше, чем 10^4 сек., а в полимере 1 — меньше, чем 10^{-4} сек.

Влияние длины ОЭ блока на сегментальную подвижность прослеживается также по зависимости температуры стеклования T_c от молекулярного веса ОЭ как для ПУ, так и для ПУА (см. таблицу, полимеры 1—3, 6, 7).

Таким образом, увеличение длины ОЭ участка в ПУА очень существенно уменьшает время релаксации и увеличивает динамический модуль упругости.

Аналогичная картина наблюдается и в полиуретанах, как это видно из рис. 3 (полимеры 6 и 7 отличаются лишь длиной ОЭ блока).

Если сравнить свойства ПУ и ПУА, отличающихся лишь третьим компонентом (полимеры 2 и 6), то можно отметить, что в аналогичных условиях среднее время релаксации у них различается в 10^4 раз, т. е. сегментальная подвижность в ПУ во много раз больше, чем в ПУА. Возможно, именно это является причиной того, что в сравнимых условиях динамический модуль упругости ПУА более чем в 100 раз превышает значение E для ПУ. Характерно, что ПУА имеют T_c на 10° выше, чем ПУ сходного химического состава (полимеры 2 и 6, 1 и 7).

Полученные нами данные хорошо согласуются с результатами исследования других механических свойств ПУА и ПУ, из которых следует, что ПУА по сравнению с ПУ, полученными на основе одного и того же макродиизоцианата (МДИ), при прочих равных условиях обладают большей прочностью на разрыв, более высоким значением твердости, модуля упругости, эластичности (по отскоку) и меньшими значениями относительного удлинения при разрыве [9].

Наблюдаемые нами различия и сходство в свойствах ПУА и ПУ следует объяснить, сопоставляя структуры этих полимеров. ПУА, как и ПУ, являются спицами полимерами [8, 9]. Одним из основных параметров, характеризующих структуру трехмерного полимера, является величина эффективной плотности спивки v_e/V или средневесовой молекулярный

вес M_c отрезка цепи между узлами. Поэтому эти величины были нами определены экспериментально и сопоставлены с их теоретическими значениями.

Из данных, приведенных в таблице, видно, что и для ПУА и для ПУ густота сетки как теоретическая, так и экспериментальная зависит от молекулярного веса исходного ОЭ. Чем больше молекулярный вес ОЭ, тем, соответственно, больше M_c и меньше ν_e / V .

Если сравнить между собой теоретические и экспериментальные значения M_c и ν_e / V , то получим следующее. Для ПУА на основе ПОП-700 и ПОП-2000 и для ПУ на основе ПОП-1000 (полимеры 3, 1 и 6) $M_c^r > M_c^e$, что объясняется, как уже отмечалось ранее [8], образованием в ПУ и в ПУА наряду с химической, также и физической сетки связей. Следует отметить, однако, что при сравнении ПУА и ПУ, полученных на основе одного

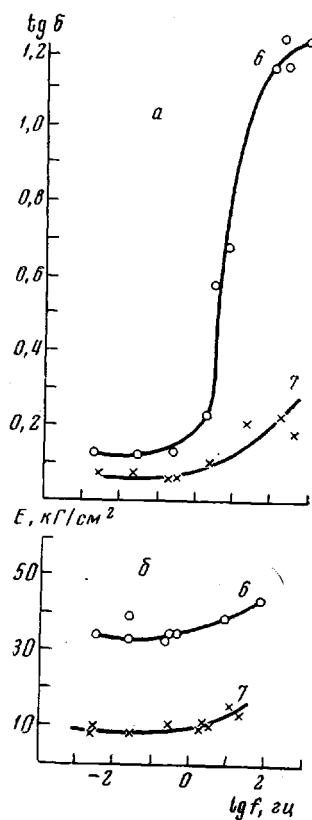


Рис. 3. Зависимость $\operatorname{tg} \delta$ (а) и E (б) от логарифма частоты для ПУ

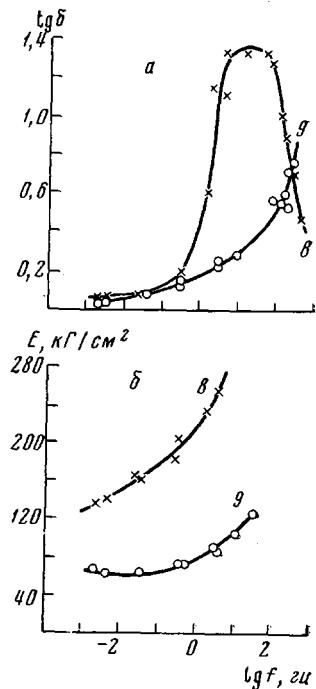


Рис. 4. Зависимость $\operatorname{tg} \delta$ (а) и E (б) от логарифма частоты для ПУА

и того же МДИ, M_c^r и M_c^e у ПУА меньше, чем у ПУ (см. полимеры 2 и 6, 1 и 7). Такое явление объяснено в [9] разной величиной межузловых блоков в различных направлениях и обусловлено отверждением в первом случае по концевым связям, во втором — триметилопропаном.

Для ПУА на основе ПОП-1000 (полимеры 2, 4 и 5) и для ПУ на основе ПОП-2000 (полимер 7) не наблюдается указанной выше зависимости (т. е. $M_c^r > M_c^e$). В случае ПУ подобное несоответствие наблюдалось и ранее и было объяснено особенностью надмолекулярного строения полимеров этого класса [7].

Представляется интересным выяснить связь химической природы ОЭ блока с характеристиками образующейся сетки и с параметрами релакса-

ционных свойств. С этой целью нами были исследованы ПУА на основе сложных ОЭ (полимеры 8 и 9). Как следует из рис. 4 и данных таблицы, для ПУА сохраняются зависимости, аналогичные полученным для ПУА и ПУ на основе простых ОЭ. С увеличением M_c уменьшается густота сетки, понижается температура стеклования, уменьшается динамический модуль упругости, растет подвижность сегментов, соответственно положение максимума $\operatorname{tg} \delta$ смещается в сторону более низких частот. Время релаксации, найденное из рис. 4, для полимера 8, равно 0,003 сек., а для полимера 9, судя по положению кривой $\operatorname{tg} \delta$, время релаксации заметно меньше.

Введение сложноэфирных блоков в сетку должно приводить к увеличению числа межмолекулярных физических связей вследствие наличия в них полярных сложноэфирных групп, способных к образованию водородных связей. Между тем, как видно из таблицы, для ПУА на основе простого и сложного

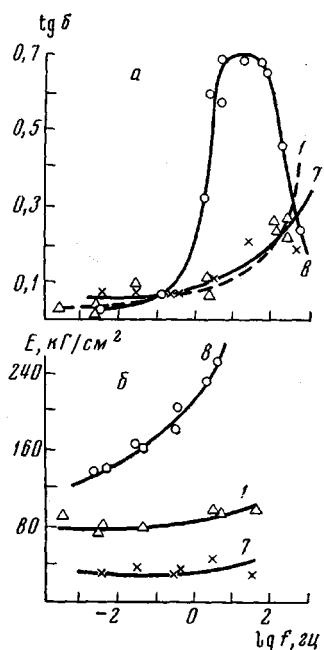


Рис. 5. Зависимость $\operatorname{tg} \delta$ (а) и E (б) от логарифма частоты для ПУА и ПУ

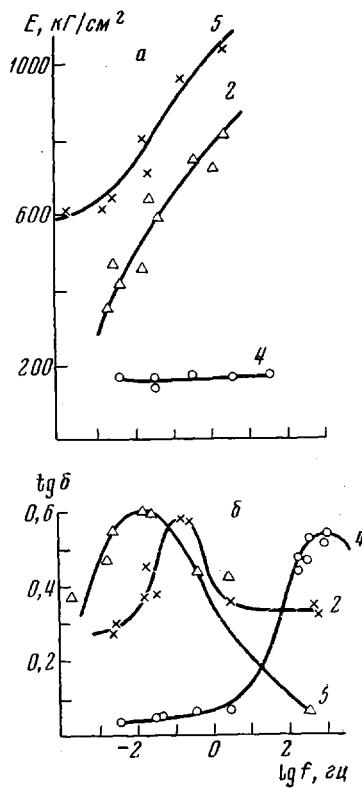


Рис. 6. Зависимость E (а) и $\operatorname{tg} \delta$ (б) от логарифма частоты для ПУА

ОЭ (полимер 8), химическая природа ОЭ блока практически не влияет на равновесный модуль упругости, однако существенно сказывается на их релаксационных свойствах (кривые 1 и 8 на рис. 5). Из положения кривых $\operatorname{tg} \delta$ видно, что для ПУА на основе сложного ОЭ среднее время релаксации увеличивается. Данные по температурам стеклования также показывают, что подвижность макромолекул ПУА на основе простого ОЭ больше, чем у ПУА на основе сложного ОЭ.

Некоторое влияние на свойства ПУА оказывает природа ДИ. На рис. 6 приведены частотные зависимости E и $\operatorname{tg} \delta$ для ПУА на основе 1,6-ГМДИ; 2,4'-ТДИ; 4,4'-ДФМДИ (объекты 2, 4 и 5). Времена релаксации исследованных объектов равны $3 \cdot 10^{-4}$, 1,8 и 18 сек. соответственно. С возрастанием времени релаксации связано, по-видимому, увеличение динамического модуля упругости в сравнимых условиях. Сопоставление этих данных с температурами стеклования показывает, что, действительно, природа ДИ влияет на сегментальную подвижность в ПУА. Уменьшение подвижности

наблюдается в ряду 1,6-ГМДИ < 2,4-ГДИ < 4,4'-ДФМДИ. Известно, что ароматические кольца обладают ограниченными возможностями вращения и изменения конфигурации, вследствие чего замена алифатического ДИ ароматическим в полимерной цепи приводит к упрочнению полимерного материала. В изучаемых нами ПУА и ПУ 4,4'-ДФМДИ обеспечивал большую жесткость сегментов, чем 2,4-ТДИ и 1,6-ГМДИ.

Таким образом, проведенное нами сравнительное исследование свойств полимеров (ПУ и ПУА), близких по химической природе, но отличающихся по природе узлов пространственной сетки, показало, что динамический модуль упругости E , положение максимума $\text{tg } \delta$, T_c и густота сетки определяются химической природой этих узлов, величиной молекулярного веса и природой ОЭ и ДИ. Подвижность сегментов и средневесовой молекулярный вес их увеличиваются с увеличением длины ОЭ блока и уменьшаются при введении в цепь более жесткого ДИ. При сравнении ПУА и ПУ, полученных на основе одного и того же МДИ, оказалось, что подвижность цепей в ПУА меньше, чем в ПУ. Это объясняется образованием в ПУА более густой сетки, чем в ПУ, приводящей к упрочнению полимерного материала.

Таким образом, тип поперечной связи и характер группы, непосредственно примыкающей к узлу сетки, оказывает существенное влияние на механические свойства полимера.

Выводы

1. Проведено сравнительное исследование динамических, релаксационных и других свойств полиуретанакрилатов и полиуретановых эластомеров.

2. Сопоставление влияния химической природы и строения исходных компонентов на механические, релаксационные и другие свойства исследованных полимеров показало, что динамический модуль упругости E , положение максимума $\text{tg } \delta$, температура стеклования T_c и густота сетки в основном определяются величиной молекулярного веса, природой олигоэфирного блока, диизоцианата и химической природой сшивки.

Институт химии
высокомолекулярных соединений
АН УССР

Поступила в редакцию
30 III 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Тобольский, Свойства и структура полимеров, изд-во «Химия», 1964.
2. P. Colodny, A. Tobolsky, J. Amer. Chem. Soc., 79, 4320, 1957.
3. J. Offenbach, A. Tobolsky, J. Kolloid. Sci., 11, 39, 1956.
4. N. Agen, C. Ferguson, L. William, Exptl. Mech., 7, 183, 1967.
5. R. Dunleavy, F. Critchfield, Rubber World, 156, 53, 1967.
6. A. Nagasawa, H. Kitomo, Mem. Fac. Eng. Kyoto Univ., 25, 1, 1963.
7. В. И. Павлов, Ю. С. Липатов, Т. Э. Липатова, С. А. Зубко, Г. П. Святченко, Высокомолек. соед., A11, 2784, 1969.
8. Ю. Л. Спирина, Ю. С. Липатов, В. В. Магдинец, Л. М. Сергеева, Ю. Ю. Керча, Т. Т. Савченко, Л. Н. Виленская, Высокомолек. соед., A10, 2116, 1968.
9. В. В. Магдинец, А. Ф. Маслюк, А. Р. Рудько, Ю. Л. Спирина, Сб. Синтез и физико-химия полимеров (полиуретаны), изд-во «Наукова думка», 1971.
10. А. В. Сидорович, Е. В. Кувшинский, Ж. техн. физ., 28, 1759, 1958.
11. Ю. С. Лазуркин, Ж. техн. физ., 9, 1261, 1939.
12. Г. М. Бартенев, С. Б. Ратнер, Н. М. Новикова, К. С. Коненков, Хим. пром-сть, 1954, № 4, 32.
13. A. W. Nolle, J. Appl. Phys., 19, 753, 1948.
14. Ю. К. Годовский, Ю. Л. Барский, Пласт. массы, 1965, № 7, 51.
15. В. Ю. Бабич, Ю. С. Липатов, Механика полимеров, 1969, 3.
16. T. Smith, A. Magnusson, J. Polymer Sci., 42, 140, 1960.
17. В. Ф. Бабич, Ю. П. Сивергин, А. Л. Рабинович, А. А. Берлин, Механика полимеров, 1966, 3.

**INVESTIGATION OF THE RELAXATION PROPERTIES
OF POLY (URETHANE ACRYLATES) AND POLYURETHANES**

***N. I. Korzhuk, V. F. Babich, Y. u S. Lipatov, V. V. Magdinec
A. F. Maslyuk***

S u m m a r y

The frequency dependence of the tangent of mechanical loss angle and of the elasticity modulus of poly(urethane acrylate) and polyurethane elastomers differing in the method of hardening used has been studied by the forced vibrations method. It is shown that the chemical structure of the initial components influences in a regular manner the mechanical relaxation and other properties of the polymers studied. Thus, dynamic modulus of elasticity, tangent of mechanical loss angle, glass transition temperature and network density are determined by molecular weight, the nature of oligoester and diisocyanate and also by the nature of the network nodes.
