

УДК 541.64:547.422/425

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ДИОЛОВ  
ОКСИЭТИЛЕНОВОГО РЯДА НА СВОЙСТВА  
ПОЛИЭФИРУРЕТАНОВЫХ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ**

*Л. А. Черкасова, Е. А. Сидорович, Н. П. Апухтина,  
А. И. Марей*

Свойства уретановых термоэластопластов сложноэфирного типа в значительной мере определяются величиной и природой жесткого блока. Структура гликолевой компоненты, входящей в состав жесткого блока, вносит определенный вклад в комплекс свойств эластомеров, что было показано ранее на примере различных диолов полиметиленового ряда [1].

Продолжая эти исследования, представлялось интересным изучить зависимость свойств полиефируретанов от структуры диолов полиоксиэтиленового ряда  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ , где  $n = 1, 2, 3$  и  $6$ .

Цель настоящего исследования — синтез термопластичных полиуретанов с применением полиоксиэтилендиолов и изучение влияния строения полимеров на их прочностные, эластические и динамические механические свойства.

**Экспериментальная часть**

В качестве объектов исследования были выбраны линейные уретановые эластомеры, синтезированные на основе полибутилен- и полидизиленгликольадипината с молекулярным весом  $\sim 2000$  (ПЭ), 4,4'-дифенилметандиазоцианата (МДИ) и различных гликолей (Гл) (ди-, тетра- и гексаэтиленгликоли), использованных в качестве удлинятелей цепи:  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$  (ДЭГ),  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{H}$  (ТЭГ) и  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_6\text{H}$  (ГЭГ). МДИ и предварительно высушенные товарные гликоли перегоняли в вакууме; ГЭГ был синтезирован по методике [2].

Синтез уретановых эластомеров осуществляли в одну стадию по режиму, принятому в [1]. Мольное соотношение МДИ: ПЭ варьировали от 2 до 5; Гл добавляли с таким расчетом, чтобы обеспечить избыток NCO-групп, равный 0,3—0,15 моля.

(Физико-механические свойства эластомеров оценивали на 2-й и 14-й день после изготовления образцов. Приведенные результаты соответствуют испытаниям образцов на 14-й день.

Динамические механические свойства полимеров изучали на маятниковом эластомере КС в интервале температур  $-50 - 150^\circ$  при частоте 30 гц.

**Результаты и их обсуждение**

Для проведения настоящего исследования было получено несколько рядов эластомеров, различающихся по величине жесткого блока. На рис. 1 и в табл. 1 представлены свойства полиефируретанов с различной величиной и природой жесткого блока. Для сравнения приведены результаты испытаний полиуретанов, полученных с гексаметиленгликолем-1,6 (ГМГ) — диолом полиметиленового ряда.

Как видно из приведенных данных, изменение свойств эластомеров, связанное с увеличением в нем длины жесткого блока, для образцов, полученных с ДЭГ, ведет к таким же закономерностям в изменении свойств, какие наблюдали ранее на образцах, полученных с этиленгликолем и другими диолами полиметиленового ряда. Следует отметить близкий порядок значений этих физико-механических величин.

Дальнейшее увеличение числа оксиэтиленовых звеньев в диоле, входящем в состав жесткого блока, ведет к ухудшению физико-механических свойств эластомеров и несколько отличному характеру изменения свойств полиэфиуретанов от величины жесткого блока. Так, с увеличением рассчитанного молекулярного веса жесткого блока в пределах 770—2300 (что соответствует мольному соотношению изоцианат : полиэфир = 2,4—5) модуль и твердость образцов монотонно уменьшаются, достигая минимальных величин при мольном соотношении полиэфир : изоцианат = 1 : 5.

Прочность на разрыв (табл. 1) падает как с увеличением оксиэтиленовой цепи диола, так и с увеличением рассчитанного молекулярного веса жесткого блока. Абсолютные значения прочности на разрыв, как и ряда других физико-механических показателей, ниже, чем у эластомеров, полученных при тех же соотношениях реагентов, но с линейными гликолями полиметиленового ряда.

Кроме обычных физико-механических испытаний проводили исследования динамических механических свойств эластомеров в широком температурном интервале. Так же как и для эластомеров, полученных с диолами полиметиленового ряда [1], в данном случае (рис. 2, а, в) значения  $\text{tg } \delta_{\max}$  и динамического модуля неоднозначно связаны с концентрацией жесткого блока. При небольших величинах последнего  $\text{tg } \delta_{\max}$  растет, и динамический модуль убывает по мере роста концентрации жесткого сегмента (кривые 1 и 2), что, как отмечалось, объясняется ослаблением кристаллизационной способности полиэфирного блока. При дальнейшем возрастании последнего наблюдается обратная картина — падение  $\text{tg } \delta_{\max}$  и рост динамического модуля (кривые 3 и 4).

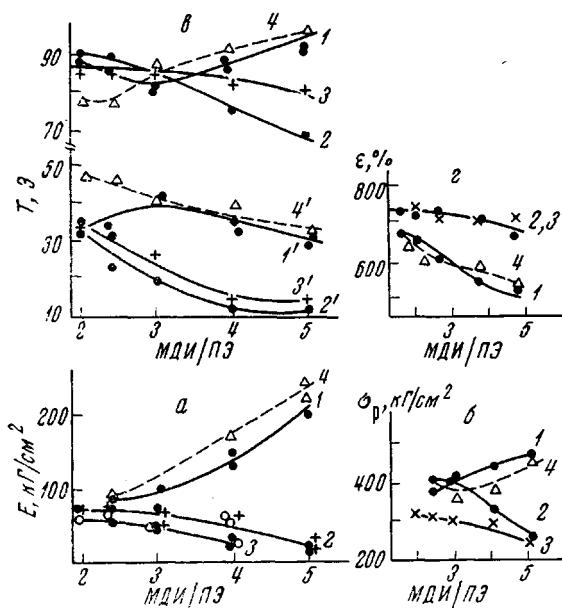


Рис. 1. Зависимость физико-механических свойств эластомеров от структуры низкомолекулярного диола и соотношения исходных компонентов:

1 — ДЭГ, 2 — ТЭГ, 3 — ГЭГ, 4 — ГМГ; а — модуль  $E$  при 100- и 300-%-ном растяжении; б — прочность на разрыв  $\sigma_0$ ; в: 1—4 — твердость  $T$ , 1'—4' — эластичность  $\varepsilon$ ; г — относительное удлинение  $\varepsilon$

Таблица 1

Зависимость сопротивления разрыву от состава эластомеров

Гликоль	Мольное соотношение ПЭ : МДИ : Гл	Сопротивление разрыву, кГ/см	Гликоль	Мольное соотношение ПЭ : МДИ : Гл	Сопротивление разрыву, кГ/см
ЭГ	1 : 2,4 : 1,25	78	ГЭГ	1 : 2 : 0,75	67
ДЭГ	1 : 2,4 : 1,25	76		1 : 2,4 : 1,25	57
ТЭГ	1 : 2,4 : 1,25	65		1 : 3 : 1,75	52
ГЭГ	1 : 2,4 : 1,25	57		1 : 4 : 2,75	33
ГМГ	1 : 2,4 : 1,25	80		1 : 5 : 3,7	34

С увеличением длины оксиэтиленового гликоля (ТЭГ и ГЭК) эти закономерности несколько изменяются. Так, увеличение концентрации жесткого блока вызывает монотонный рост  $\text{tg } \delta_{\max}$  и падение динамического модуля в температурной области кристаллизации полиэфира (рис. 2, б, г). Эти данные показывают, что возрастание величины жесткого блока (с 610 до 1200) на основе ТЭГ в относительно малой степени ослабляет кристаллизационную способность полимера (кривые 2 рис. 2).

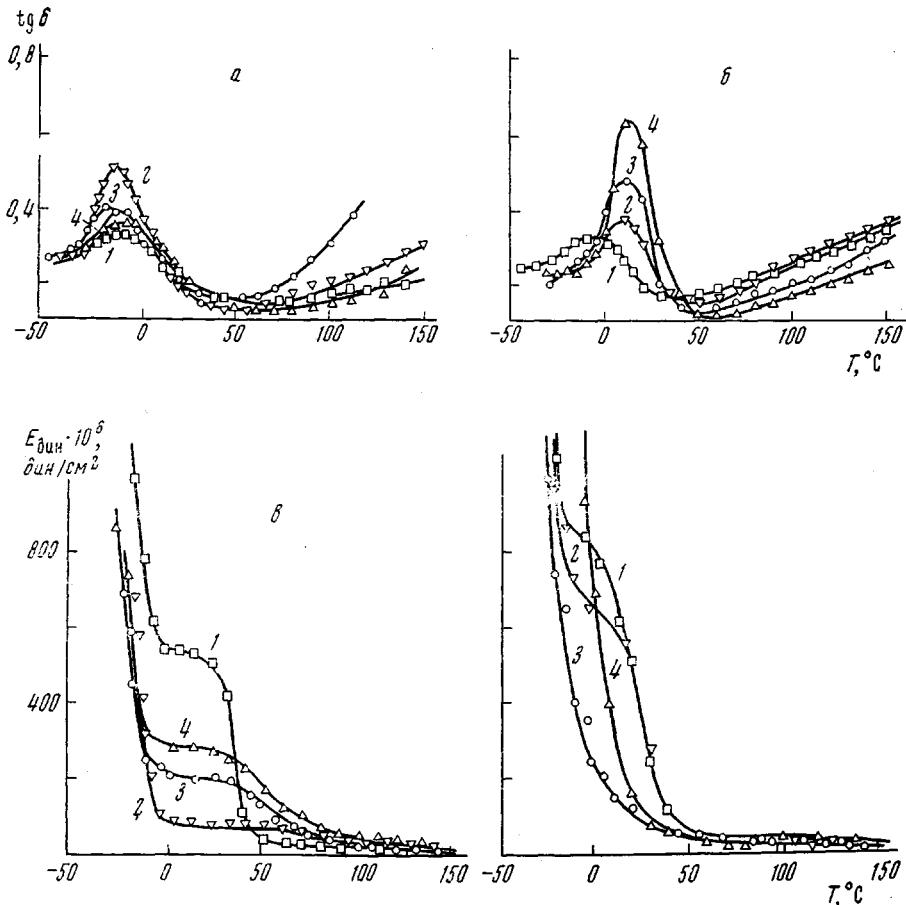


Рис. 2. Температурная зависимость  $\text{tg } \delta$  (а, б) и динамического модуля (в, г) полиуретанов с различной концентрацией жесткого блока  
Соотношение ПЭ : МДИ : Гл: 1 — 1 : 2 : 0,7; 2 — 1 : 3 : 1,7; 3 — 1 : 4 : 2,7; 4 — 1 : 5 : 3,7;  
а, в — полиуретан на основе ДЭГ, б, г — на основе ТЭГ

Если для полиуретанов с использованием гликолей полиметиленового ряда существенного изменения температуры стеклования не наблюдалось с увеличением молекулярного веса гликоля, то для эластомеров, полученных с гликолями оксиэтиленового ряда, эта зависимость проявляется довольно резко. Как следует из данных рис. 3, переход от этиленгликоля к ТЭГ (соотношение ПЭ : МДИ : Гл = 1 : 5 : 3,7) приводит к сдвигу температуры  $\alpha$ -перехода на  $35^\circ$ . Эти результаты, очевидно, связаны с увеличением концентрации относительно полярных простых эфирных связей.

На рис. 4 сопоставлены свойства эластомеров, полученных при различном соотношении исходных компонентов с использованием двух диолов: полиметиленового и полиоксиэтиленового ряда с одинаковым числом метиленовых групп.

На рисунке отчетливо видно различие температур  $\alpha$ -перехода полимеров, полученных с различными диолами, особенно при высоких концентрациях жесткого сегмента (кривые 2 и 4).

Сопоставление динамического поведения полиуретанов с ТЭГ и ГМГ, кроме того, показывает, что при малых концентрациях жесткого сегмента величина  $\text{tg } \delta_{\max}$  больше у образца с ГМГ, в то время как при повышенных концентрациях (ПЭ : МДИ : Гл = 1 : 5 : 3,7), наоборот, образец с ТЭГ имеет значительно большую величину  $\text{tg } \delta_{\max}$ . Динамический модуль при малых концентрациях жесткого сегмента в температурной области кристаллизации полиэфира выше у образца с ТЭГ, а при высоких концентрациях более высокие значения модуля ( $30-60^\circ$ ) имеет образец с ГМГ.

Полученные данные позволяют заключить, что полимеры с гликогом метиленового ряда (ГМГ) имеют значительно более плотную пространственную сетку, чем их аналоги, у которых использован диол полиоксиэтиленового ряда (ТЭГ). Это обстоятельство и приводит к относительно высоким значениям динамического модуля и малым значениям  $\text{tg } \delta_{\max}$  для полимеров на основе ГМГ при вы-

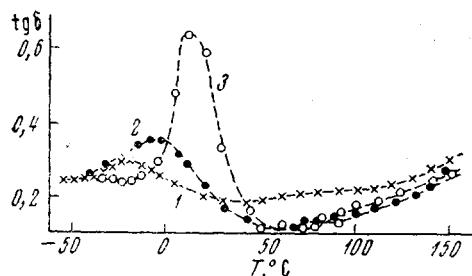


Рис. 3. Температурная зависимость  $\text{tg } \delta$  полиуретанов ЭГ (1), ДЭГ (2) и ТЭГ (3), полученных при мольном соотношении ПЭ : МДИ : Гл = 1 : 5 : 3,7

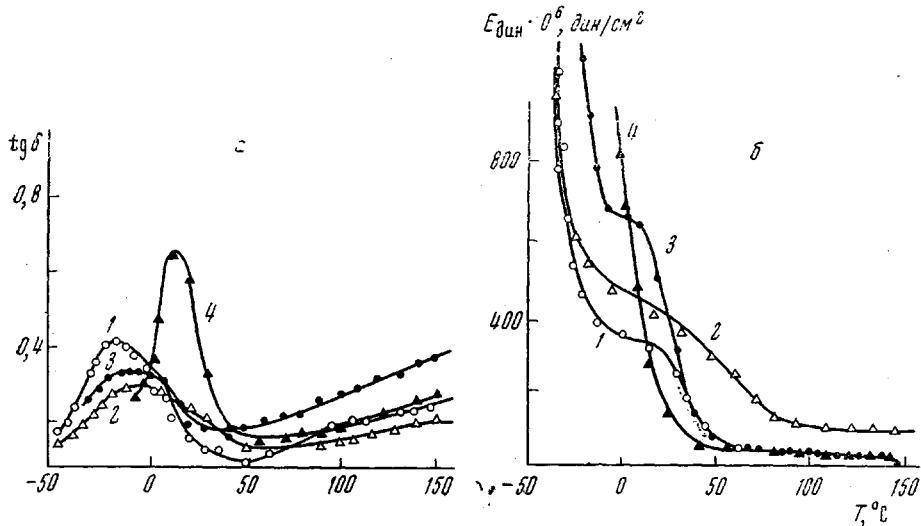


Рис. 4. Сравнение  $\text{tg } \delta$  (а) и динамического модуля упругости (б) полиуретанов, полученных на основе ГМГ (1, 2) и ТЭГ (3, 4) при мольном соотношении ПЭ : МДИ : Гл = 1 : 2 : 0,7 (1, 3); 1 : 5 : 3,7 (2, 4)

соких концентрациях жесткого блока. Проведенная оценка степени попечного сплавления на основе данных изменения равновесного модуля [3] подтвердила эти выводы. Полиуретаны с высокой концентрацией жесткого сегмента на основе ТЭГ, очевидно, за счет наличия простой эфирной связи, имеют значительно менее упорядоченную молекулярную структуру, чем аналогичные полиуретаны на основе ГМГ.

Результаты исследования динамических механических свойств полиуретанов оксиэтиленового ряда позволяют объяснить различный характер изме-

нения физико-механических показателей в зависимости от концентрации жесткого блока.

Как уже отмечено, увеличение концентрации жесткого блока приводит, с одной стороны, к ослаблению кристаллизационной способности полиэфирного блока, с другой — к увеличению густоты пространственной сетки. В случае ТЭГ, по-видимому, превалирует в основном первый эффект, чем объясняется понижение физико-механических показателей. В случае с ДЭГ, напротив, преобладает второй фактор, приводящий к росту твердости, модуля (при 100-и 300%-ном растяжении) и прочности эластомера.

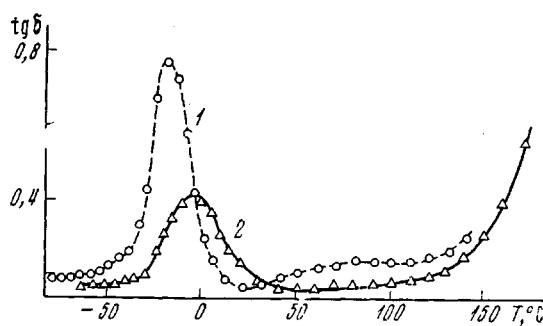


Рис. 5. Температурная зависимость  $\text{tg } \delta$  полиуретанов, полученных на основе полидизтиленгликольадипината при мольном соотношении ПЭ : МДИ : 1,4-бутиленгликоль = 1 : 2 : 0,7 (1) и 1 : 5 : 3,7 (2)

мерности динамического поведения эластомеров несколько изменяются (рис. 5).

Естественно было предположить, что, поскольку исходный полиэфир некристалличен, увеличение доли жесткого сегмента должно было приводить к монотонному падению  $\text{tg } \delta_{\max}$  и росту динамического модуля в отличие от описанных выше полимеров. Действительно, данные, представленные на рис. 5, подтверждают это. Следует отметить, что подобно эластопластам,

Таблица 2

Свойства полиэфиуретанов, полученных на основе полидизтиленгликольадипината

Гликоль — удлинитель цепи	Мольное соотношение ПЭ : МДИ : Гл	Модуль ( $\text{kG}/\text{см}^2$ ) при растяжении		Прочность на разрыв, $\text{kG}/\text{см}^2$	Относительное удлинение, %	Остаточное удлинение, %	Твердость	Эластичность	$T_g, {}^\circ\text{C}$
		100	300						
ДЭГ	1,4-Бутиленгликоль	1 : 5 : 3,7	96	119	125	337	41	90	35
		1 : 5 : 3,7 (повторная переработка)	98	—	98	345	38	—	—
		1 : 2,4 : 1,1	6	18	45	1220	88	50	45
		1 : 5 : 3,7	88	120	135	550	52	93	32
		1 : 5 : 3,7 (повторная переработка)	94	113	113	372	42	—	—
		1 : 2,4 : 1,1	4	19	47	860	104	62	44

полученным на основе кристаллизующегося полиэфира, полиуретаны на основе полидизтиленгликольадипината также проявляют свойства термоэластопластов, хотя уступают первым по комплексу физико-механических свойств (табл. 2).

Эти данные свидетельствуют о том, что наличие кристаллизующегося полиэфирного блока не является определяющим в проявлении термопластических свойств описанного выше типа полиуретанов.

## Выводы

1. Синтезирован и охарактеризован ряд уретановых эластомеров сложноэфирного типа, отличающихся величиной и характером жесткого блока.
2. Установлено различие в закономерностях механического поведения полиуретанов, полученных с использованием диолов полиметиленового и оксиэтиленового рядов при изменении концентрации жесткого блока.
3. Показано, что увеличение молекулярного веса низкомолекулярного диола оксиэтиленового ряда (в отличие от полиметиленового) приводит к значительному повышению температуры стеклования эластомеров.
4. При замене кристаллизующегося блока полибутилгликольадипината на некристаллизующийся термопластичные свойства эластомера сохраняются.

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

Поступила в редакцию  
15 VI 1970

## ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Черкасова, Е. А. Сидорович, Н. П. Апухтина, А. И. Марей,  
Высокомолек. соед., А14, № 5, 1972.
2. R. Fordyce, E. L. Lovell, H. Hibbert, J. Amer. Chem. Soc., 61, 1907, 1939.
3. Е. А. Сидорович, Каучук и резина, 1961, № 12, 38.

---

## INFLUENCE OF THE NATURE OF LOW-MOLECULAR DIOLS OF THE ETHYLENE OXIDE SERIES ON THE PROPERTIES OF POLY(ESTER URETHANE) THERMOPLASTIC ELASTOMERS

*L. A. Cherkasova, E. A. Sidorovich, N. P. Apukhtina,  
A. I. Marey*

### Summary

The properties of urethane thermoplastic elastomers of ester nature have been studied in reference to the structure of low-molecular diols of the ethylene oxide series. The regularities of the mechanical behavior of polyurethanes obtained with the use of diols of the polymethylene and ethylene oxide series while varying the rigid block concentration have been found to differ. When a crystallizable polyester block is substituted by a non-crystallizable one the thermoplastic properties of elastomers are retained.

---