

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIV

СОЕДИНЕНИЯ

1972]

№ 4

УДК 541.64:542.954:547.424

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ДИОЛОВ
ПОЛИМЕТИЛЕНОВОГО РЯДА НА СВОЙСТВА
ПОЛИЭФИРУТАНОВЫХ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ**

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

Уретановые термоэластопласти обычно рассматривают как линейные блок-полимеры, состоящие из эластичных и жестких блоков [1]. Величина и строение каждого из блоков определяет свойства полиуретанов.

В литературе довольно широко представлены данные по изучению зависимости свойств уретановых эластомеров от структуры и молекулярного веса M эластичного блока [2]. Изучено влияние природы диизоцианата — одной из составляющих жесткого блока [3].

Однако зависимость свойств уретановых эластомеров от структуры гликоля — удлинителя цепи (второй составляющей жесткого блока) не установлена столь же четко. Установление такой зависимости и явилось целью настоящего исследования.

Изучали свойства линейных уретановых эластомеров, синтезированных на основе полибутиленадипината (ПБ) $M \sim 2000$, 4,4'-дифенилметандиизоцианата (МДИ) и различных гликолей (ГЛ) в качестве удлинителей цепи (табл. 1).

Для синтеза использовали товарные гликоли, предварительно высушенные и перегнанные (ЭГ, 1,2-ПГ, 1,3-БГ, 1,4-БГ) или перекристаллизованные (ГМГ, ДМГ). МДИ также предварительно перегоняли в вакууме и использовали фракцию с т. кип. $180^\circ/2$ мм. Мольное соотношение ПБ : МДИ варьировали от 1:2 до 1:5. Количество гликоля добавляли с таким расчетом, чтобы обеспечить избыток NCO-групп по отношению к суммарному количеству OH-групп, равный 0,15 и 0,3 мол. %.

Реакцию проводили при $75-80^\circ/3-5$ мм с последующей выдержкой полимера при 110° в течение 5 час. Физико-механические свойства эластомеров определяли на образцах, полученных прессованием при $134-160^\circ$.

Динамические механические свойства (тангенс угла механических потерь $\tan \delta$ и динамический модуль упругости E) исследовали на маятниковом эластометре в широком температурном интервале (от -100 до 150°) при частоте ~ 30 Гц [4].

Для того, чтобы выбрать наиболее приемлемый способ синтеза одно- и двухстадийным методом были приготовлены несколько пар образцов полимеров и оценены их свойства.

Таблица 1

Характеристика гликолей, использованных для синтеза уретановых эластомеров

Гликоль	Условное обозначение	Характеристика гликолей
Этиленгликоль	ЭГ	d_4^{20} 1,1155; т. кип. $93^\circ/13$ мм
1,4-Бутиленгликоль	1,4-БГ	d_4^{20} 1,020; т. кип. $120^\circ/10$ мм
1,6-Гексаметиленгликоль	ГМГ	т. пл. 42°
1,10-Декаметиленгликоль	ДМГ	т. пл. $71,5^\circ$
1,2-Пропиленгликоль	1,2-ПГ	d_4^{20} 1,040; т. кип. 188° ;
1,3-Бутиленгликоль	1,3-БГ	n_D^{20} 1,4323 d_4^{20} 1,0053; т. кип. $93^\circ/3$ мм; n_D^{20} 1,4401

Полиуретаны, полученные в одну стадию, имеют более высокие значения модуля, прочности на разрыв, твердости и др. по сравнению с эластомерами, полученными в две стадии, что обусловлено, по-видимому, различием в структуре этих полимеров [4, 5]. Нами был выбран одностадийный метод синтеза, поскольку в этом случае структура гликоля в большей мере скажется на свойствах жесткого блока и, соответственно, эластомера в целом. Кроме того, этот метод отличается простотой, а полученные эластомеры — более высокими физико-механическими свойствами.

Изменение мольного отношения МДИ : ПЭ позволило варьировать расчетный молекулярный вес жесткого блока, приходящийся на один мягкий (полиэфирный) блок, от ~ 550 до ~ 1700 — 1900 . При этом одинаковый во всех случаях избыток МДИ (по отношению к суммарному количеству ОН-групп) позволял получать эластомеры примерно с одинаковой степенью спивки.

Все синтезированные образцы эластомеров отличались высоким комплексом физико-механических свойств и перерабатывались повторно, сохраняя первоначальные свойства (табл. 2).

Таблица 2

Свойства уретановых эластомеров

Низкомолекулярный диол	Модуль (кГ/см^2) при удлинении, %		Прочность при разрыве, кГ/см^2	Удлинение, %		Твердость по Шору	Эластичность по отскоку	Температура стеклования, $^{\circ}\text{C}$	Сопротивление раздиру	M жесткого блока (вычислено)
	100	300		относительное	остаточное					
1,2-ПГ	85	88	280	620	15	93	30	-41	54	554
1,3-БГ	—	80	280	600	25	80	30	-38	46	564
1,4-БГ	61	109	524	610	33	86	43	-41	—	564
ГМГ	38	61	474	645	17	78	47	-38,5	79	583
ДМГ	24	68	370	535	13	71	62	-46,5	—	622
ЭГ	64	110	360	420	15	90	30	-27	78*	1168
1,2-ПГ	25	62	375	500	16	91	18	-17	49*	1206
1,3-БГ	18	36	380	480	4	78	12	-18,5	45*	1244
1,4-БГ	129	248	295	385	45	89	44	-35	94*	1244
ГМГ	97	168	370	580	—	91	40	—	80*	1320
ДМГ	102	182	407	567	47	91	45	-37,5	77*	1471
»	61	90	165	430	64	94	40	—	—	410
»	24	68	370	535	13	71	62	-46,5	55	622
»	38	109	370	525	11	79	56	-45	77	792
»	63	149	408	520	19	83	52	-43	92	1047
»	102	182	407	567	47	91	45	-37,5	110	1471

* Приведенные данные соответствуют образцам с молекулярным весом жесткого блока ~ 660 — 790 .

Полиуретаны, полученные с ДМГ и ГМГ при малой величине жесткого блока ($M = 550$ — 620), характеризуются меньшими значениями модуля растяжения, несколько меньшей твердостью и повышенной эластичностью, чем образцы с другими исследованными диолами. Возможно, это связано с тем, что с увеличением длины низкомолекулярного диола в большей степени нарушается кристалличность полимера, обуславливающая высокие значения модулей и твердости при этом соотношении реагентов.

При величине жесткого блока ~ 1200 — 1470 (что соответствует соотношению ПЭ : МДИ : ГЛ = 1 : 4 : 2,7), пониженные значения модулей, эластичности, сопротивления раздиру имеют эластомеры, полученные с 1,2-ПГ и 1,3-БГ по сравнению с аналогичными показателями для образцов на основе ЭГ, 1,4-БГ, ГМГ, ДМГ. Для них наблюдаются также повышенные значения температуры стеклования. Своеобразие поведения таких полимеров, очевидно, связано с наличием боковых метильных групп в полимерной цепи [6].

На примере эластомеров с ДМГ показана зависимость свойств полимеров от молекулярного веса жесткого блока.

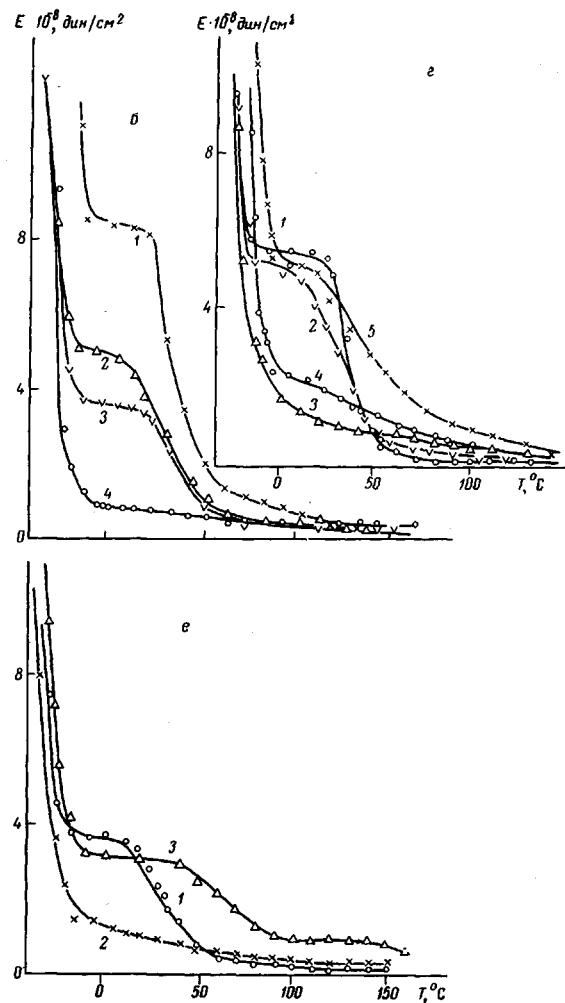
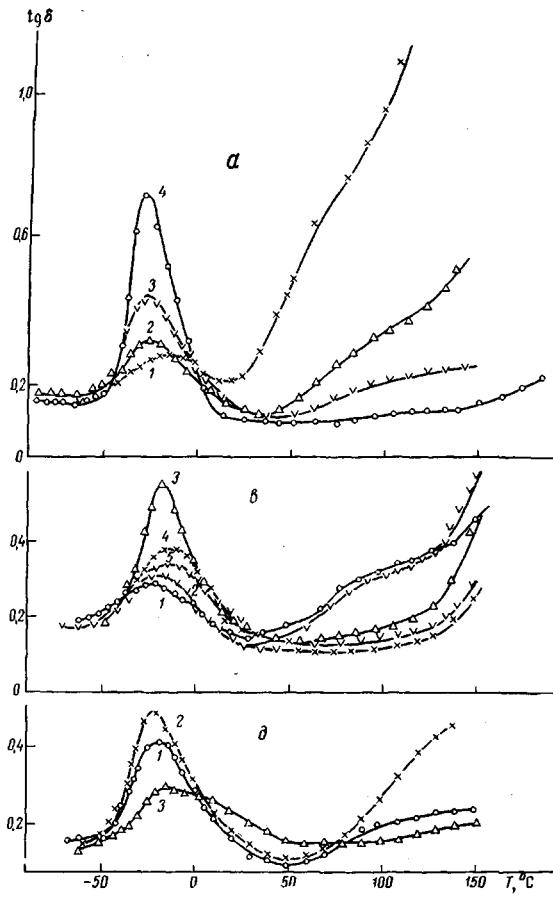


Рис. 1. Температурная зависимость $\operatorname{tg} \delta$ (*a*, *b*, *d*) и динамического модуля упругости (*b*, *c*, *e*) полиуретанов:

a, *b* — полимеры получены при мольном соотношении компонентов ПЭ : МДИ : ГЛ = 1 : 2 : 0,7; 1 — ЭГ, 2 — 1,4-БГ, 3 — ГМГ, 4 — ДМГ; *c*, *e* — низкомолекулярный диол — 1,4-БГ; мольное соотношение ПЭ : МДИ : 1,4-БГ: 1 — 1 : 1,5 : 0,2, 2 — 1 : 2 : 0,7; 3 — 1 : 3 : 0,7; 4 — 1 : 4 : 2,7; 5 — 1 : 5 : 3,7; *d*, *e* — низкомолекулярный диол — ГМГ; мольное соотношение ПЭ : МДИ : ГМГ: 1 — 1 : 2 : 0,85; 2 — 1 : 2,4 : 1,25; 3 — 1 : 5 : 3,85

Из анализа данных следует, что эта зависимость имеет сложный характер, что отмечалось и в [7] при изучении свойств полиуретанов, полученных с 1,4-БГ. Отмеченные закономерности изменения свойств удовлетворительно объясняются результатами исследований динамических механических свойств полимеров.

Влияние изменения числа метиленовых групп в гликоловой компоненте полиуретана можно проследить при рассмотрении рис. 1, а, б. Из кривой зависимости $\operatorname{tg} \delta$ от температуры следует, что температурное положение максимума $\operatorname{tg} \delta$ существенным образом не меняется, в то время как величина $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ закономерно растет с увеличением длины гликоля.

Наблюдаемые изменения $\operatorname{tg} \delta$ и динамического модуля на полиуретанах с различной длиной гликоля могут быть объяснены высокой способностью к кристаллизации исходного полибутиленгликольдиципината. Большая длина углеродной цепи гликоля вызывает большие нарушения в регулярности полимерной цепи, что и проявляется в росте $\operatorname{tg} \delta$ и падении динамического модуля. Как видно из рис. 1, б, плавление полимера наблюдается в области $\sim 40^\circ$, что согласуется с температурной областью плавления полизифира.

Динамическое механическое поведение при повышенных температурах очевидно, обусловлено возрастанием молекулярного веса образующегося полиуретана с увеличением длины гликоловой компоненты.

Изменение динамических механических свойств полиуретанов с увеличением концентрации жесткого блока видно из рис. 1, в, г.

Обращает на себя внимание экстремальный характер изменения динамических характеристик. При варьировании соотношения ПЭ : МДИ : 1,4-БГ от 1 : 1,5 : 0,2 до 1 : 3 : 1,7 наблюдается рост $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ и падение динамического модуля, в то время как при дальнейшем возрастании длины жесткого блока вновь имеет место падение $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ и рост динамического модуля.

Температура α -перехода в этом случае несколько меняется (в пределах 15°). Так же как и для предыдущей серии, для образцов с малой концентрацией жесткого блока по данным динамического модуля область плавления лежит вблизи 40° . Для образцов же с высоким содержанием жесткого блока наблюдалась более размытая область падения динамического модуля вплоть до $\sim 80^\circ$.

Аналогичные результаты получены и для образцов с ГМГ (рис. 1, д, е). В целом, закономерности подобны наблюдаемым для образцов с 1,4-БГ: вначале рост, а затем падение $\operatorname{tg} \delta_{\max}$, плавление при $\sim 40^\circ$ для образцов с низким содержанием жесткого блока и при $\sim 80^\circ$ — с высоким. Однако сопоставление данных, приведенных на рис. 1, в—е, показывает, что в случае использования ГМГ кристаллизационная способность полизифирного блока ослабляется несколько больше. Так, если для термоэластопласта, полученного на основе 1,4-БГ при соотношении исходных компонентов ПЭ : МДИ : 1,4-БГ 1 : 2 : 0,7, $\operatorname{tg} \delta_{\max} = 0,3$, то для образца с ГМГ при том же соотношении $\operatorname{tg} \delta_{\max} = 0,4$.

Представлялось целесообразным сопоставить для ряда эластомеров зависимость $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ от величины жесткого блока. Оказалось, что независимо от типа использованного диола (ЭГ, 1,4-БГ, ГМГ и ДМГ) все точки удовлетворительно укладываются на одну кривую (рис. 2). Зависимость $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ — M жесткого блока носит экстремальный характер. Вначале наблюдается резкий рост $\operatorname{tg} \delta_{\max}$, а далее при $M \sim 900$ начинается постепенное понижение этой величины.

Как уже отмечалось выше, рост величины $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ связан с ослаблени-

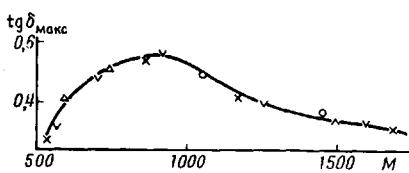


Рис. 2. Связь между $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ и M жесткого блока полизифиретанов

ем кристаллизационной способности полимера, нарушением регулярности молекулярных цепей, вызванных увеличением жесткого блока в полимере.

Уменьшение величины $\text{tg } \delta_{\max}$ с возрастанием молекулярного веса жесткого блока более 900, по-видимому, можно объяснить тем, что с увеличением концентрации жестких сегментов, повышающих степень упорядоченности полимерной цепи (дебаеграммы, снятые на образцах с высоким содержанием жестких сегментов, свидетельствуют о кристаллической структуре этих полимеров), резко повышается густота пространственной сетки полимера как за счет термолабильных химических связей, так и за счет физических узлов. Это приводит к ограничению сегментальной подвижности, которая проявляется в вышеописанном эффекте.

Выводы

1. Изучена зависимость свойств уретановых термоэластопластов сложнозифирного типа от структуры диолов метиленового ряда и величины жесткого блока.

2. Показано, что увеличение числа метиленовых групп в гликолевой компоненте (при близкой величине молекулярного веса жесткого блока) практически не оказывается на температуре α -перехода полиуретана, но приводит к росту $\text{tg } \delta_{\max}$ и падению динамического модуля.

3. Установлено, что изменение молекулярного веса жесткого блока полимеров, полученных с различными диолами метиленового ряда, приводит к экстремальной зависимости динамических характеристик, связанной с проявлением кристалличности эластичных и жестких блоков.

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

Поступила в редакцию
15 VI 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. B. L. Williams, L. Weissbein, *Rubb. Age*, 7, 100, 57, 1968.
2. O. Bayer, E. Müller, S. Petersen, H. Pierenbrink, E. Windemuth, *Angew. Chem.*, 62, 57, 1960; J. H. Saunders, *Rubber Chem. and Technol.*, 33, 1259, 1960.
3. Д. Х. Саундерс, К. К. Фриш, Химия полиуретанов, изд-во «Химия», 1968.
4. Е. В. Кувшинский, Е. А. Сидорович, Ж. техн. физики, 26, 878, 1956.
5. K. W. Rausch, A. A. Sayigh, *Industr. and Engng. Chem. Product. Res. and Development*, 4, 92, 1965.
6. K. A. Pigott, B. F. Frye, K. B. Allen, S. Steingiser, W. C. Darr, J. H. Saunders, E. E. Nagdy, *J. Chem. Engng. Data*, 5, 391, 1960.
7. Л. А. Черкасова, Н. П. Климова, Е. А. Сидорович, Н. П. Апухтина, Каучук и резина, 1970, № 11, 1.

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

L. A. Cherkasova, E. A. Sidorovich, N. P. Apukhtina, A. I. Marei

Summary

The properties of urethane thermoplastic elastomers of ester nature have been studied as affected by the structure of low-molecular diols of the polymethylene series. On the basis of the dynamic mechanical characteristics, the extremal nature of the change in the mechanical properties of polymers has been explained as being due to crystallinity of elastic and rigid blocks. It is shown that increase in the number of methylene groups in the glycol component (at about the same molecular weight of the rigid block) affects little the α -transition temperature of polyurethane, but leads to increase of $\text{tg } \delta_{\max}$ and to decrease of dynamic modulus.