

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 539. 107:541.64

**ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ НА ТЕМПЕРАТУРНУЮ
ЗАВИСИМОСТЬ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ПОЛИУРЕТАНАКРИЛАТОВ И ПОЛИУРЕТАНОВ
В ДИНАМИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ**

Н. И. Коржук, В. Ф. Бабич, Ю. С. Липатов

Известно, что свойства полимеров существенно зависят от их структуры на молекулярном уровне. Выяснение закономерностей этой связи представляет интерес для решения проблемы создания материалов с заданными свойствами. В связи с этим нами проведены исследования механических релаксационных свойств в динамическом режиме испытаний ряда полиуретанов, отличающихся возможностью вариации их свойств путем изменения молекулярного веса и природы исходных компонентов.

В исследованных нами полиуретанакрилатах * (ПУА) варьировали молекулярный вес исходного олигопропиля (ОП), его природу (полиоксипропиленгликоль (ПОПГ) или полидизтилентикольадипинат (ПДЭГА)), а также природу динозоцианата (1,6-гексаметилендиизоцианат (ГМДИ), 2,4-толуилендиизоцианат (ТДИ) или 4,4'-дифенилметандиизоцианат (ДФМДИ) [1]).

Для сравнения исследованы образцы полиуретанов (ПУ), отличающихся от ПУА химической природой узлов молекулярной сетки: в ПУ сшивание проведено trimetilolпропаном (ТМП), а в ПУА — по концевым двойным связям олигопропиленакрилата при инициировании динитрилом азо-бис-изомасляной кислоты. Таким образом изменяли тип поперечной связи и характер групп, примыкающих непосредственно к узлу [2].

Исследования проводили на частотном релаксометре [3], определяя динамический комплексный модуль упругости E и тангенс угла механических потерь $\tan \delta$ при частоте 0,004 Гц в интервале температур переходного состояния.

Состав и некоторые другие характеристики образцов приведены в таблице: образцы 1—3 представляют собой ПУА, отличающиеся молекулярным весом ПОПГ.

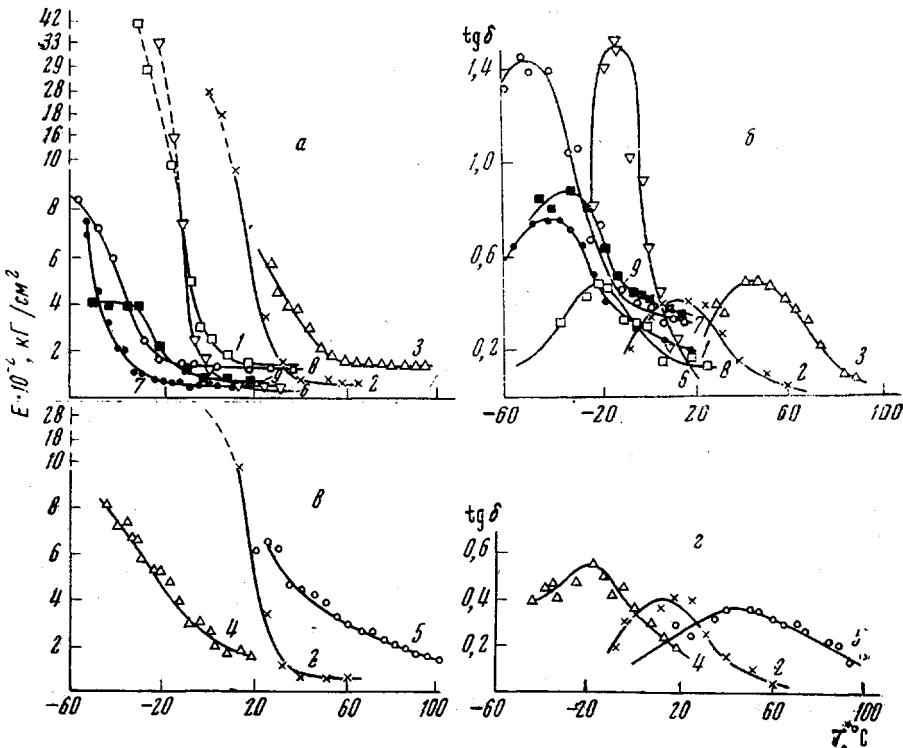
В исследованном интервале температур кривые температурной зависимости E и $\tan \delta$ у образцов 1—3 имеют сходный характер, но по мере уменьшения длины гликолевой компоненты кривые смещаются в сторону высоких температур (рисунок). То же наблюдается и в ПУ (кривые 6 и 7).

Учитывая, что наблюдаемая дисперсия исследуемых величин связана с появлением сегментального движения в полимере, можно утверждать, что увеличение молекулярного веса гликолевой компоненты в ПУА и ПУ уменьшает комплексный E и понижает температуру появления сегментальной подвижности. Связано это с тем, что при увеличении длины гликолевых сегментов уменьшается плотность химических узлов сетки ρ .

* Авторы благодарят В. В. Магдинца, А. Ф. Маслюка и А. Р. Рудько за приготовление образцов для исследования.

концентрация уретановых групп, а также увеличивается гибкость цепей за счет увеличения числа кислородных атомов в цепи.

Образцы 8 и 9 иллюстрируют влияние вида ОЭ-блока на механические характеристики и их температурную зависимость. В частности, замена простого ОЭ сложным почти не влияет на плотность узлов полимерной сетки и на свойства полимера в высокоэластическом состоянии, однако повышает температуру релаксационного перехода на 20°.



Зависимость E (a, c) и $\operatorname{tg} \delta$ (b, d) от температуры. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице

По-видимому, это связано с тем, что при введении сложноэфирных блоков возрастает концентрация водородных связей.

Заметное влияние на свойства ПУА оказывает природа диизоцианата (рисунок, в, г). С увеличением жесткости молекулы и концентрации узлов (таблица) наблюдается смещение кривых E и максимума $\operatorname{tg} \delta$ в сторону более высоких температур. Таким образом, природа диизоцианата существенно сказывается на сегментальной подвижности в ПУА, причем уменьшение подвижности наблюдается в ряду 1,6-ГМДИ > > 2,4-ТДИ > 4,4'-ДФМДИ. Известно, что ароматические кольца обладают ограниченными возможностями вращения и изменения конформации, вследствие чего замена алифатического диизоцианата ароматическим приводит к увеличению жесткости цепей.

Как видно из рисунка, для образцов 1 и 7 температуры положения максимума $\operatorname{tg} \delta$ и кривые зависимости E от температуры близки. Очевидно, при большом молекулярном весе ОЭ-блока определяющую роль в свойствах обоих полимеров играет гликоловая компонента, гибкость которой нивелирует жесткость остальных составных частей системы.

При сравнении свойств ПУА и ПУ на основе ОЭ с более низким молекулярным весом (образцы 2 и 6) можно заметить, что в аналогичных условиях кривые зависимости E и $\operatorname{tg} \delta$ от температуры смещаются в слу-

чае ПУ в сторону более низких температур, чем в случае ПУА. Аналогично и температуры положения максимума $\text{tg } \delta$ в этом случае различаются сильнее. Следовательно, сетчатая подвижность в ПУ на основе ОЭ с более низким молекулярным весом выше, чем у ПУА.

Полученные данные интересно сопоставить 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

Состав и некоторые характеристики исследуемых полимеров

Образец, №	Состав ПУА и ПУ	$\rho, \text{г/см}^3$	$T_{\max}, ^\circ\text{C}$	$E_\infty, \text{Н/см}^2$	$M_c^{\text{эксп}}$	$(\frac{v_e}{V})_{\text{эксп}} \cdot 10^4$	$M_c^{\text{выч}}$	$(\frac{v_e}{V})_{\text{выч}} \cdot 10^4$
1	ПОПГ-2000—2,4-ТДИ — МЭГ *	1,097	-41	79	1035	10,6	1300	12,6
2	ПОПГ-1000—2,4-ТДИ — МЭГ	1,151	14	106	980	11,6	800	21,5
3	ПОПГ-700—2,4-ТДИ — МЭГ	1,170	48	184	570	20,5	650	26,8
4	ПОПГ-1000—1,6-ГМДИ — МЭГ	1,101	-20	97	850	13	800	20,7
5	ПОПГ-1000—4,4-ДФМДИ — МЭГ	1,151	47	86	1200	9,6	880	19,5
6	ПОПГ-1000—2,4-ТДИ — ТМП	1,117	-10	69	1206	9,3	1610	6,9
7	ПОПГ-2000—2,4-ТДИ — ТМП	1,062	-50	28	2760	3,8	2620	4,1
8	ПДЭГА-1900—2,4-ТДИ — МЭГ	1,244	-20	30	1160	10,7	1250	14,9
9	ПДЭГА-2500—2,4-ТДИ — МЭГ	1,235	-32	37	2480	5	1550	11,9

* Метилэтилгликоль.

макродиизоцианата, при прочих равных условиях обладают большей прочностью на разрыв, более высоким значением твердости, эластичности (по отскоку) и меньшими значениями относительного удлинения при разрыве [2].

Наблюдаемые различия и сходства в свойствах ПУА и ПУ следует объяснить особенностями структуры сеток этих полимеров. Одним из основных параметров, характеризующих структуру сетчатого полимера, является величина эффективной плотности спшивки v_e/V , или средний молекулярный вес отрезка цепи между узлами M_c . Из таблицы видно, что и для ПУА и для ПУ плотность узлов сетки как вычислена, так и экспериментальная, зависит от молекулярного веса исходного ОЭ: чем больше молекулярный вес ОЭ, тем больше M_c .

При сравнении ожидаемых и экспериментальных значений M_c и v_e/V можно заметить, что для ПУА на основе ПОПГ-70 и ПОПГ-2000 и ПУ на основе ПОПГ-1000 $M_c^{\text{выч}} < M_c^{\text{эксп}}$. Это может быть объяснено образованием в ПУ и ПУА наряду с химической также и физической сетки.

Выводы

1. Исследование температурной зависимости динамических механических свойств полиуретанакрилатов (ПУА) и полиуретанов (ПУ) показало, что величина комплексного модуля упругости E ПУА в сравниваемых условиях меньше, чем у ПУ.

2. Увеличение молекулярного веса исходного олигоэфира в цепи ПУА и ПУ приводит к понижению значений равновесного модуля высокоэластичности, смещает кривые температурной зависимости E в сторону более низких температур, понижает величину E и температуру положения максимума механических потерь.

3. Изменение природы олигоэфирного блока от простого к сложному и увеличение жесткости диизоцианата мало сказывается на значениях равновесного модуля высокоэластичности E_∞ , но существенно смещает

кривые температурной зависимости E и $\operatorname{tg} \delta$ в сторону более высоких температур.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
10 VI 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Л. Спирин, Ю. С. Липатов, В. В. Магдинец, Л. М. Сергеева, Ю. Ю. Керча, Т. Т. Савченко, Л. Н. Виленская, Высокомолек. соед., А10, 2116, 1968.
2. В. Магдинец, А. Ф. Маслюк, Ю. Л. Спирин, А. Р. Рудько, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», вып. 8, 1971.
3. Н. И. Коржук, В. Ф. Бабич, Ю. С. Липатов, В. В. Магдинец, А. Ф. Маслюк, Высокомолек. соед., А13, 2070, 1971.

УДК 541.64:547.398

ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ N-АЛКИЛОЛАКРИЛАМИДОВ С НЕКОТОРЫМИ ВИНИЛЬНЫМИ МОНОМЕРАМИ

М. А. Аскаров, Т. Г. Кулагина, Ж. М. Ниязова

Особое место среди производных акрил- и метакриламидов занимают гидроксилодержащие алкилакриламиды, поскольку они помимо двойных связей содержат такие реакционные группы, как $-\text{CONH}-$ и $-\text{OH}$ и могут служить спивающими агентами при сополимеризации с другими мономерами [1-3].

Цель данной работы — исследование сополимеризации N-метилолакриламида (N-МА), N-метилолметакриламида (N-MMA) и N-этилолметакриламида (N-ЭМА) с акрилонитрилом (АН), стиролом (Ст), метилметакрилатом (ММА) и винилацетатом (ВА).

Экспериментальная часть

N-МА получали взаимодействием акриламида с параформом (триоксиметилен) в небольшом количестве метилового спирта, подщелоченного KOH [4]. После перекристаллизации из смеси этилацетата и дихлорэтана (1 : 2) мономер имел т. пл. 74—75°.

N-MMA синтезировали [5] взаимодействием метакриламида с параформальдегидом в среде толуола в присутствии этилата натрия. Мономер перекристаллизовывали из уксусноэтилового эфира, т. пл. 53°.

N-ЭМА получали реакцией этаноламина с метилметакрилатом с отгонкой азеотропной смеси при 60°, т. кип. 153° / 3 мм, n_D^{20} 1,4980 [6].

Чистоту синтезированных мономеров определяли по содержанию азота, молекулярной рефракции, ИК-спектрам и при помощи тонкослойной хроматографии на окиси алюминия.

Для изучения сополимеризации N-алкилолакриламидов с АН, MMA, Ст и ВА использовались мономеры, промытые разбавленной щелочью для удаления ингибиторов, водой, высушенные над хлористым кальцием и перегнанные.

Сополимеризацию в эмульсии из смеси мономеров и 1%-ного водного раствора олеата натрия или поливинилового спирта в весовом соотношении 1 : 10 в присутствии персульфата калия и метабисульфита калия при 50° проводили в дилатометре. Состав сополимеров определяли по содержанию азота.

Обсуждение результатов

При эмульсионной сополимеризации мономеров с различной растворимостью в воде в присутствии олеата натрия, состав смеси сополимеризующихся мономеров значительно отличается от исходной. Так как сополи-