

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XVI

1974

№ 1

УДК 541(64+24)

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА И ПОЛИДИСПЕРСНОСТИ ПОЛИТЕТРАГИДРОУРАНДИОЛА НА СВОЙСТВА УРЕТАНОВОГО КАУЧУКА

Н. Е. Лукина, Б. Е. Мюллер, Н. П. Апухтина,
Е. А. Сидорович, Г. Е. Новикова, А. И. Марей

Зависимость свойств уретановых эластомеров от молекулярных характеристик исходных полимердиолов наименее исследована. Между тем выяснение этой взаимосвязи имеет важное научное и практическое значение.

Цель данной работы — изучение влияния молекулярного веса и полидисперсности политетрагидроурандиола (ПТГФД) на динамические механические и физико-механические свойства, а также кристаллизацию уретанового каучука и его серных вулканизатов.

В качестве моделей для исследования использовали образцы уретанового каучука, полученные на двух сериях исходных ПТГФД: первая — на индивидуальных фракциях ПТГФД различного молекулярного веса (500—6000), но с практически одинаковым \bar{M}_w/\bar{M}_n , близким к 1,1*, вторая — на смесях этих фракций определенного состава, характеризующихся примерно одинаковым молекулярным весом (~1000), но отличающихся \bar{M}_w/\bar{M}_n (1,08—3,78). Синтез каучука осуществляли одностадийно, путем постепенного дозирования толуилен-2,4-диизоцианата (ТДИ) в смесь ПТГФД и α -моноаллилового эфира глицерина (МАЛГ) при мольном соотношении компонентов ПТГФД : ТДИ : МАЛГ = 1 : 1,5 : 0,5.

Изучение динамических механических свойств каучука проводили на маятниковом эластометре [2] в широком интервале температур при частоте ~20 гц. Исследование кристаллизации дилатометрическим методом проводили в условиях, аналогичных описанным в [3].

На рис. 1, а представлены кривые температурной зависимости эластичности $\dot{\epsilon}$ уретановых каучуков, полученных на фракциях ПТГФД различного молекулярного веса.

С ростом молекулярного веса ПТГФД наблюдается закономерное смещение температуры минимума эластичности ** T_{\min} в направлении отрица-

Таблица 1

Зависимость кристаллизации уретановых каучуков от \bar{M}_n ПТГФД

\bar{M}_n ПТГФД	Скорость кристаллизации (при -10° , 3 суток), %/час	Время полупериода кристаллизации, мин.	Глубина кристаллизации, %
970		Не кристаллизуется	
1360	0,04	1000	1,4
1720	1,25	120	1,9
2070	6,42	22	3,0
5360		Точное определение параметров кристаллизации затруднено из-за быстрого протекания процесса	

* Получены препаративным фракционированием ПТГФД методом многократной последовательной экстракции [1].

** Область минимума соответствует переходу из стеклообразного состояния в высокэластическое.

тельных температур, обусловленное уменьшением концентрации полярных и ароматических групп в молекулярной цепи и, следовательно, увеличением подвижности последней.

Более высокая эластичность в минимуме у полимера, полученного на основе ПТГФД с $\bar{M}_n=5360$, связана с его резко выраженной склонностью к кристаллизации. Размытый характер участка кривой в области минимума

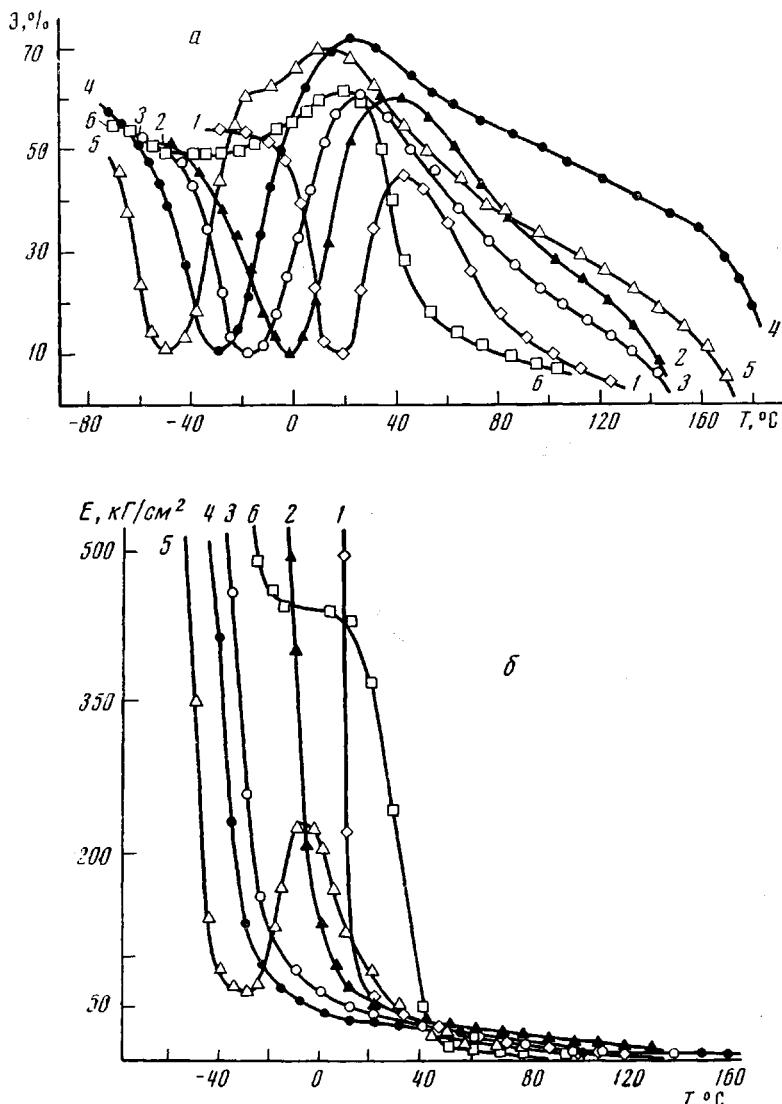


Рис. 1. Температурная зависимость эластичности по отскоку (а) и динамического модуля упругости (б) полиуретанов из ПТГФД с $\bar{M}_n=490$ (1), 610 (2), 830 (3), 970 (4), 2070 (5) и 5360 (6)

является отражением образования кристаллической фазы в полимере, сужающей пределы проявления им высокоэластических свойств. О высокой степени кристалличности этого образца свидетельствуют данные изменения динамического модуля упругости E (рис. 1, б): значение E в области температур, соответствующих его кристаллическому состоянию, превышает 500 кГ/см^2 , тогда как выше области плавления кристаллов величина E падает до 10 кГ/см^2 .

Ход кривых E и $\dot{\epsilon}$ указывает также на определенную склонность к кристаллизации полиуретана на основе ПТГФД с $\bar{M}_n=2070$ и на отсутствие явлений кристаллизации в полиуретанах, полученных из ПТГФД с $\bar{M}_n=500-970$.

Еще более отчетливо сравнительная способность к кристаллизации исследованных каучуков видна из данных табл. 1, полученных дилатометрическим методом.

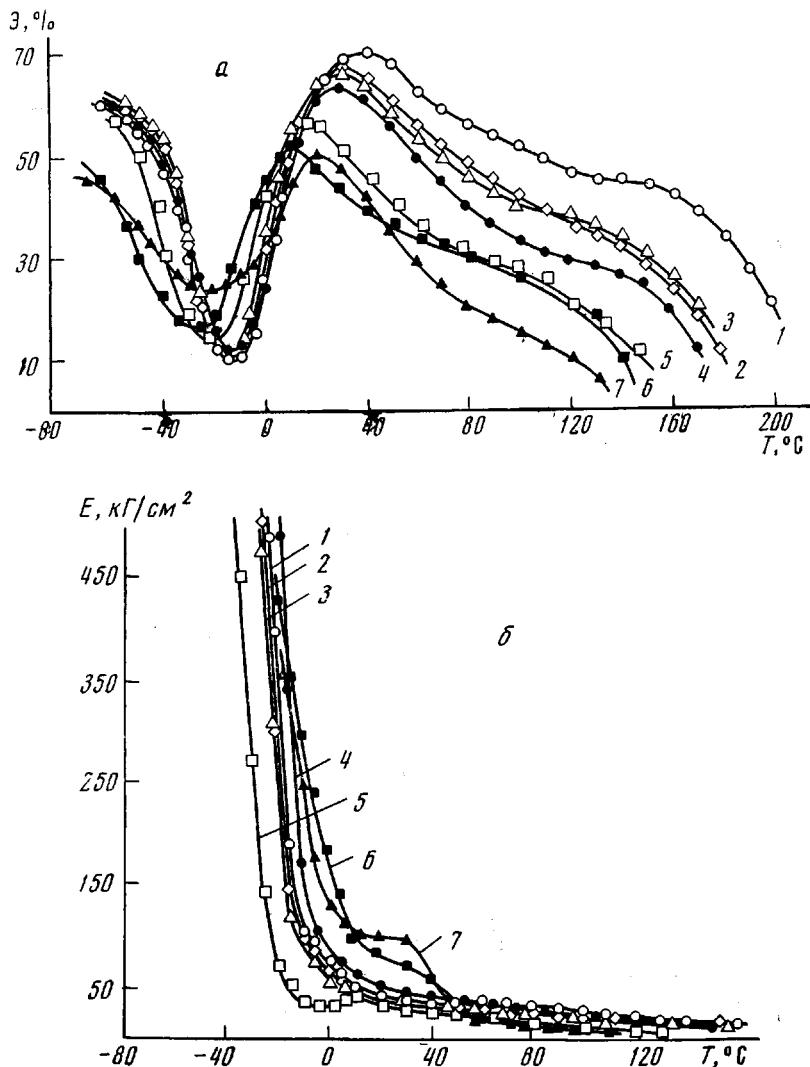


Рис. 2. Температурная зависимость эластичности по отскоку (а) и динамического модуля упругости (б) полиуретанов. \bar{M}_w/\bar{M}_n ПТГФД равно 1,08 (1); 1,18 (2); 1,25 (3); 1,69 (4); 2,39 (5); 2,83 (6) и 3,52 (7)

Данные измерений при 20° условно-равновесного модуля $E_{y,p}$ серных вулканизаторов этих каучуков до и после их прогревания, полученные на релаксометре ВНИИСК [4], приведены ниже.

\bar{M}_n ПТГФД	970	2070	5360
$E_{y,p}$ до прогревания, kg/cm^2	24,36	12,70	69,52
$E_{y,p}$ после прогревания, kg/cm^2	24,25	9,60	0,08

Эти данные подтверждают сделанное выше заключение о склонности каучуков к кристаллизации и согласуются с тем, что способность к кристаллизации

пространственно спицких уретановых эластомеров определяется в основном полиэфирным сегментом цепи [5].

Весьма интересен ход изменения эластичности исследованных каучуков в области положительных температур (рис. 1, а). Обращает на себя внимание экстремальный характер зависимости величины Э в максимуме от молекулярного веса ПТГФД: до значения \bar{M}_n исходного ПТГФД ~1000 она растет, а затем падает.

Таблица 2

Влияние полидисперсности ПТГФД на свойства уретанового каучука и его серных вулканизатов

\bar{M}_w/\bar{M}_n ПТГФД	\bar{M}_n^* фракций ПТГФД, составляющих смесь	M_n ПТГФД	T_c , $^{\circ}\text{C}$	Скорость кристал- лизации каучука, %/ $^{\circ}\text{час}$ ($-10^3 \cdot 3$ су- ток)	Полупериод кри- сталлизации, мин.	Глубина кристал- лизации, %	E_{100}	E_{300}	σ_p , kG/cm^2	$\epsilon_{\text{отн.}}$, %	$\epsilon_{\text{ост.}}$, %
1,08**	970	970	--52	Не кристаллизуется	33	135	290	625	20		
1,18**	970	970	--53	»	32	125	260	530	20		
1,25	1360	970	--52	»	28	135	300	535	25		
	680										
1,69	2070	980	--54	»	37	130	260	520	25		
	490										
2,39	3300	980	--56	0,09 2100 2,2	44	145	290	465	18		
	490										
2,83	4660	1060	--57	0,25 300 2,2	48	147	170	390	20		
	510										
3,52	5360	1010	--60	Кристаллизуется уже в процессе охлажде- ния	67	176	190	380	16		
	490										
3,78	6300	1010	--64	То же	78	187	187	300	20		
	500										

* \bar{M}_n определен ацетилированием ОН-групп.

** Коэффициент полидисперсности первых двух образцов определен экспериментально методом градиентной хроматографии [7]; для остальных образцов приведены расчетные значения.

Наблюдаемое вначале с ростом \bar{M}_n полиэфира повышение Э полиуретанов в максимуме есть результат действия двух факторов: с одной стороны, уменьшения сил межмолекулярного взаимодействия вследствие понижения количества уретановых групп и ароматических ядер в цепи, и с другой — увеличения молекулярного веса собственно полиуретанов. Последнее подтверждается приведенными ниже данными измерения характеристической вязкости каучуков.

M_n ПТГФД	830	970	2070	5360
$[\eta]_{25^\circ} \text{C}_6\text{H}_6$	0,30	0,50	1,34	1,44

Однако последующее увеличение молекулярного веса ПТГФД (от $\bar{M}_n = 1000$ и выше) приводит к противоположному эффекту — к падению величины Э в максимуме полиуретанов. Дело в том, что дальнейшее увеличение длины цепных макромолекул и уменьшение количества когезионных групп повышает подвижность молекулярных цепей до такой степени, что создаются благоприятные условия для кристаллизации. Кристаллизация приводит к потере полимером высокоэластических свойств, что и проявляется в систематическом падении величины Э в максимуме полимеров с ростом молекулярного веса исходного ПТГФД.

Таким образом, из исследованных нами каучуков наиболее высокими эластическими свойствами в широком интервале температур обладает поли-

мер, полученный на основе ПТГФД с $M \approx 1000$. Ранее нами было показано, что его серные вулканизаты отличаются также высоким комплексом физико-механических свойств [6]. Поэтому представлялось интересным с научной и практической точек зрения изучить влияние полидисперсности ПТГФД с $M \approx 1000$ на свойства уретанового каучука и его серных вулканизатов.

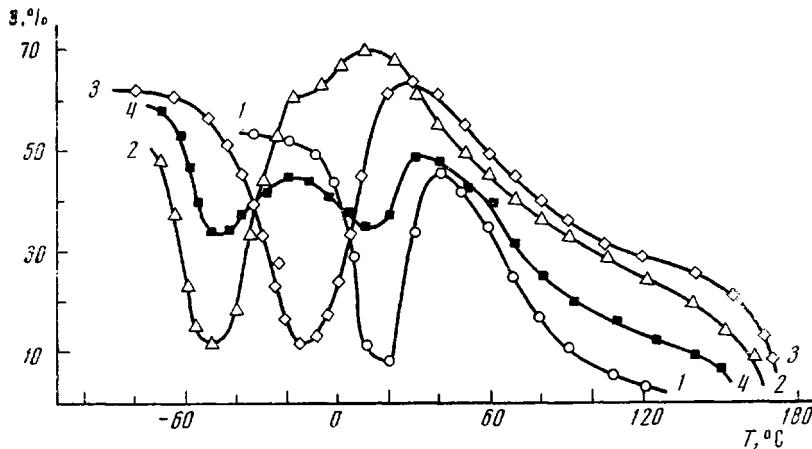


Рис. 3. Температурная зависимость эластичности по отсоку полиуретанов на основе фракций ПТГФД с M_n 490 (1) и 2070 (2); смеси фракций ПТГФД с M_n — 490 и 2070 (38 и 62% соответственно) (3) и механической смеси полиуретанов 1 и 2 (38 и 62% соответственно) (4)

Анализ данных рис. 2, *a* показывает, что до значения $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1,69$ каучуки имеют практически одинаковую величину $\dot{\varepsilon}$ в минимуме и T_{\min} . Монотонное падение значений E при переходе от застеклованного состояния в высокоэластическое (области перегиба кривых рис. 2, *b*) свидетельствует об отсутствии фазовых превращений. Каучуки, полученные из ПТГФД с более высоким \bar{M}_w/\bar{M}_n , содержащие значительное количество высокомолекулярных фракций, имеют более высокий уровень эластичности в минимуме, объясняемый развитием кристаллизационных явлений. Наличие на кривых изменения E «всплесков» за областью перегиба связано именно с возникновением и плавлением кристаллической фазы в этих полимерах. Некоторые количественные данные о кристаллизации изученных каучуков приведены в табл. 2.

Особый интерес представляет рассмотрение хода кривых эластичности каучуков в области положительных температур. Величина $\dot{\varepsilon}$ в максимуме, равно как и общий уровень $\dot{\varepsilon}$, в данном случае является функцией полидисперсности полиэфира: с увеличением \bar{M}_w/\bar{M}_n эластичность полимеров падает. Это, по-видимому, объясняется увеличивающейся нерегулярностью в распределении уретановых групп по цепи с ростом полидисперсности ПТГФД, в результате которой понижается эффективная концентрация узлов «физической» сетки и, в конечном счете, упругость последней.

Влиянием тех же факторов следует объяснить наблюдаемое понижение T_{\min} (рис. 2, *a*) и T_c (табл. 2) каучуков, полученных на ПТГФД с наиболее высокими значениями \bar{M}_w/\bar{M}_n .

Приведенные на рис. 3 кривые эластичности модельных образцов полиуретанов, синтезированных на основе двух индивидуальных фракций ПТГФД различного молекулярного веса (кривые 1, 2) и на смеси этих фракций (кривая 3), а также образца, полученного путем механического смешения каучуков из указанных выше фракций (кривая 4), свидетельствуют о статистическом, а не блочном (из фрагментов с равным M) распределении полиэфирных отрезков цепи.

Действительно, в то время как каучук, полученный из смеси двух фракций ПТГФД, имеет характерный для гомополимеров один минимум на кривой эластичности, занимающий промежуточное положение между минимумами соответствующих каучуков, полученных на каждой из этих фракций, то на кривых эластичности для механической смеси каучуков появляются характерные для блочных полимеров две переходные области, отвечающие α -переходам входящих в эту смесь исходных каучуков.

Установленные выше закономерности по влиянию полидисперсности ПТГФД на эластические свойства уретанового каучука хорошо коррелируют с влиянием этого фактора на физико-механические свойства его серных вулканизатов.

Как следует из данных табл. 2, вулканизаты, полученные на ПТГФД с \bar{M}_w/\bar{M}_n выше 1,69, имеют значительно более низкие прочностные показатели вследствие увеличивающейся с ростом полидисперсности ПТГФД нерегулярности «физических узлов» и химических поперечных связей, существенно ослабляющей каркас пространственной сетки. Наблюдаемый в этом случае рост модуля и падение относительного удлинения является результатом развития кристаллизации.

В заключение авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность С. А. Поддубной и В. Б. Овчинниковой за предоставление образцов ПТГФД и Р. А. Шляхтер за помощь в работе.

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

Поступила в редакцию
24 IV 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Кузнецов, В. Б. Коган, А. А. Венкстерн, С. Д. Богман, Т. А. Усатова, В. А. Морозов, Высокомолек. соед., А12, 2768, 1970.
2. Е. В. Кувшинский, Е. А. Сидорович, Ж. техн. физики, 26, 878, 1956.
3. Н. П. Апухтина, А. И. Марей, Г. Е. Новикова, Б. Е. Мюллер, Высокомолек. соед., 7, 1117, 1965.
4. М. М. Резниковский, А. И. Лукомская, Механические испытания каучука и резины, «Химия», 1968, стр. 204.
5. А. И. Марей, Н. П. Апухтина, Г. Е. Новикова, Б. Е. Мюллер, Н. М. Ершова, Высокомолек. соед., Б10, 619, 1968.
6. Б. Е. Мюллер, Т. Ф. Иванова, Н. Е. Лукина, Н. П. Апухтина, Е. А. Сидорович, А. И. Марей, Сб. Уретановые эластомеры, «Химия», 1971, стр. 36.
7. В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер, Н. П. Апухтина, Высокомолек. соед., Б10, 147, 1968.

УДК 541.64:547.462

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СИСТЕМЫ МАЛЕИНОВЫЙ АНГИДРИД — 4-НИТРИЛЦИКЛОГЕКСЕН — СТИРОЛ

З. М. Рзаев, С. И. Садых-заде, Л. В. Брыксина

Ранее [1–4] было сообщено о результатах исследования закономерностей радикальной сополимеризации с участием КПЗ малеинового ангидрида (МА) и металлоорганических мономеров.

Цель данного исследования — выяснение некоторых особенностей радикальной полимеризации трехкомпонентной системы: МА — 4-нитрилциклогексен (НЦГ) — стирол (Ст), обусловленных способностью исходных мономеров образовывать КПЗ.

Исследованием электронных спектров исходных мономеров и их смесей, составляющих акцепторно-донорные системы МА (акцептор) — НЦГ или Ст (доноры), зафиксировано образование КПЗ. На рис. 1 представлены УФ-спектры МА, НЦГ и их смеси (МА \llcorner НЦГ). Наблюдаемую полосу