

УДК 541(64+24) : 539.3

**ЗАВИСИМОСТЬ ДЕФОРМАЦИОННО-ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ
ЛИНЕЙНЫХ И ПРОСТРАНСТВЕННО-СШИТЫХ
ПОЛИГИДРОКСИЭФИРОВ ОТ ИХ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА**

Ф. М. Смехов, А. Т. Санжаровский, С. В. Якубович

Путем изучения деформационных свойств линейных полигидроксиэфиров с молекулярными весами от 1000 до 70 000 произведена оценка кинетического сегмента молекулы. Исследовано влияние молекулярного веса гомолога и строения отвердителя на деформационно-прочностные свойства пленок. Установлено, что с ростом M исходного полигидроксиэфира происходит увеличение плотности и модуля упругости пленок пространственных полимеров, что влечет за собой уменьшение прочности и их удлинения при разрыве.

Линейные полигидроксиэфиры (ПГЭ), как и диановые эпоксидные олигомеры, синтезируются конденсацией диоксидифенилпропана (ДФП) и эпихлоргидрина (ЭХГ) и образуют с ними единый гомологический ряд [1, 2], свойства которого изучены недостаточно. ПГЭ используются для создания термоэластичных и термореактивных покрытий [3, 4].

В данной работе исследована зависимость деформационно-прочностных свойств пленок линейных и пространственно-сшитых ПГЭ от их молекулярного веса. В качестве отвердителя использовали диизоцианаты различного строения.

Методика эксперимента

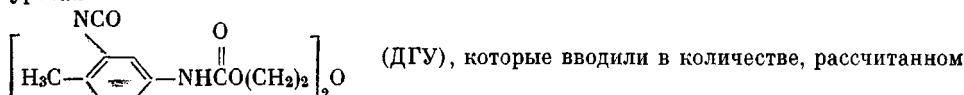
Гомологи ПГЭ получали методом гетерофазной поликонденсации ДФП и ЭХГ, взятых в эквимольных количествах, в условиях основного катализа в среде вторичного пропилового спирта [2]. Образцы переосаждали этанолом из раствора в циклогексаноне.

Молекулярные веса определяли эбуллиоскопическим и вискозиметрическим методами [5].

Пленки формовали из раствора в циклогексаноне концентрации 10–15 вес.% на стекле и алюминиевой фольге при 120°.

Высушивание образцов до постоянного веса и отжиг производили в вакууме.

Интервал средних молекулярных весов гомологов ПГЭ составлял 1000–74 000. В качестве отвердителей использовали 1,6-гексаметилендиизоцианат (ГМДИ); 2,4-толуилендиизоцианат (ТДИ); 4,4'-дифенилметандиизоцианат (ДФМДИ) и дигликольуретан



из стехиометрического соотношения реакционноспособных гидроксильных и изоцианатных групп.

Содержание гидроксильных групп в исходных ПГЭ определяли по структурной формуле [6] и величине молекулярного веса данного образца.

Содержание изоцианатных групп контролировали перед употреблением отвердителей по методике «аминного эквивалента» [7], используя диэтиламин.

В случае менее реакционноспособного ГМДИ в качестве катализатора употребляли октоат цинка (0,3% от массы сухой смолы).

Отверждение осуществляли при 120° в течение 2 час. (этот режим выбирали с помощью ИК-спектроскопии).

Термомеханические исследования проводили в интервале температур 0–150° на приборе типа динамометрических весов [8] при удельной нагрузке 25 кН/см².

Модуль упругости и предел прочности пленок при растяжении определяли с записью деформационных кривых на установках, разработанных в ИФХ АН СССР [9]. Образцы изготавливали в виде двусторонней лопатки с размерами рабочей части 5×30 мм. (Определение (9–10 параллельных образцов) проводили при комнатной температуре.)

Измерение коэффициента линейного расширения пленок в стеклообразном состоянии проводили на дилатометре [10], позволяющем фиксировать изменение длины образца с точностью ±2 мкм.

Погрешность определения физико-механических свойств пленок не превышала ±10%.

Плотность образцов измеряли методом гидростатического взвешивания [11], используя торзионные весы с ценой деления 1·10⁻⁴ г.

Результаты и их обсуждение

Линейные полигидроксиэфиры. Из рис. 1 видно, что низкомолекулярные продукты с ростом температуры размягчаются и переходят в вязко-текущее состояние. Однако в случае продукта $\bar{M}=66\,000$ уже наблюдается и высокоэластическое состояние, предшествующее вязкому течению. Согласно [12, 13], это свидетельствует о том, что средняя длина молекул превысила величину кинетического сегмента, и при $\bar{M}>50\,000$ начинает реализоваться сегментальная подвижность цепей. В этой области молекулярных весов увеличение температуры стеклования гомологов с ростом степени поликонденсации практически прекращается.

Исследование деформационно-прочностных свойств тех же образцов при нормальной температуре показало, что пленки низкомолекулярных ПГЭ настолько хрупки, что их не удается снять с подложки. При молекулярном весе выше 20 000 образцы приобретают достаточную когезионную прочность. На рис. 2 приведены диаграммы растяжения пленок.

В случае гомологов с молекулярным весом 26 000 наблюдается типично хрупкий разрыв, при котором линейная зависимость между деформацией и напряжением сохраняется вплоть до момента разрушения.

Дальнейшее увеличение молекулярного веса сопровождается ростом прочности пленок и разрывных удлинений. Нарушение линейной зависимости между деформацией и напряжением связано с возникновением винчурденно-эластической деформации, которая становится особенно заметной при молекулярном весе 74 000. В последнем случае разрывные удлинения превышают более чем втрое удлинения, обнаруженные у образцов с $\bar{M}=26\,000$. Подобное изменение деформационно-прочностных свойств с ростом молекулярного веса характерно для линейных аморфных неориентированных полимеров [14, 15].

Полагают, что при переходе от низкомолекулярных олигомеров к полимерам того же строения меняется механизм разрушения образцов [16]. При приложении разрывного напряжения линейный полимер низкого молекулярного веса разрушается в результате скольжения цепей и преодоления главным образом действия межмолекулярных сил. Вследствие малой длины цепей количество зацеплений между ними невелико, поэтому и прочность низка. Начиная с некоторой степени полимеризации, достигается определенная прочность, так как разрушение образца уже связано и с разрывом значительно более прочных химических связей.

Действительно, непосредственное измерение среднего молекулярного веса полимера в деформированной части разорванных образцов высокомолекулярного поликарбоната показало [17], что в результате разрушения молекулярный вес уменьшается на 15–40%.

Таким образом, с ростом молекулярного веса линейных ПГЭ в исследуемом интервале его значений прочность пленок закономерно увеличивается.

Пространственно-сшитые полигидроксиэфиры. Из рис. 3 видно, что предел прочности на растяжение σ_p , как и относительное удлинение ϵ_p , меньше

ше в случае пленок, полученных с ДФМДИ и ТДИ. Для этих же полимеров наблюдается типично хрупкое разрушение.

Пленки, полученные с ДГУ и особенно с ГМДИ, при увеличении растягивающего напряжения способны проявлять частичную вынужденно-эластическую деформацию.

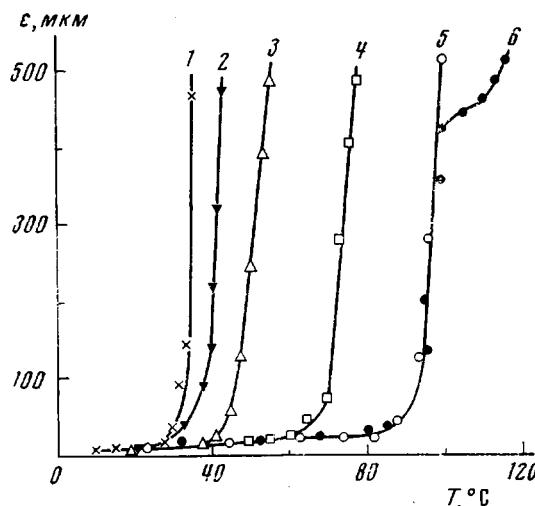


Рис. 1. Термомеханические кривые линейных ПГЭ с $M \cdot 10^{-3} = 1,4$ (1); 2,8 (2); 3,9 (3); 28 (4); 50 (5) и 66 (6)

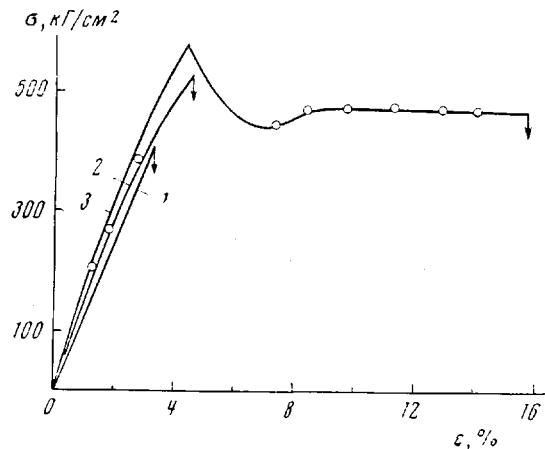


Рис. 2. Диаграмма растяжения пленок линейных ПГЭ с $M \cdot 10^{-3} = 26$ (1); 66 (2) и 74 (3). Стрелки на рис. 2 и 3 — резкое падение прочности при разрыве

Из данных таблицы видно, что наиболее сильное влияние на деформацию и прочность пленок оказывает наличие гибких звеньев в мостиках между молекулами ПГЭ. Так, в случае алифатического ГМДИ или ДГУ, в молекуле которого имеется гибкая алифатическая цепочка, прочность и относительное удлинение образцов в 1,5–2 раза выше, чем в случае жесткого ароматического ДФМДИ.

В то же время с ростом молекулярного веса исходного ПГЭ наблюдается систематическое снижение данных показателей. По-видимому, это обусловлено увеличением жесткости пространственной сетки, о чем свидетельствует увеличение модуля упругости пленок (таблица). Обнаруженное при этом увеличение плотности говорит об усилении межмолекулярного взаимодействия [18].

Прочность рассматриваемых пространственных полимеров, очевидно, зависит не только от прочности имеющихся химических связей и от суммарной интенсивности межмолекулярного взаимодействия (наиболее важны здесь химические связи [19]), но, по-видимому, и от природы свободных функциональных групп (специфического взаимодействия между ними). Изменение молекулярного веса исходного гомолога сопровождается изменением концентрации эпоксидных групп. Так, например, при уменьшении молекулярного веса исходного ПГЭ от 50 000 до 1000 содержание эпоксидных групп возрастает от $4,9 \cdot 10^{-5}$ до $2,4 \cdot 10^{-3}$ моль/см³. В тоже время происходит и увеличение прочности пленок (таблица).

Полагают [20], что увеличение прочности эпоксидных пленок, отверженных полиаминоамидом, при недостатке последнего обусловлено присутствием непрореагировавших эпоксидных групп: притяжение между ними является причиной роста прочности.

В [21, 22] также высказано мнение, что свободные эпоксидные группы вносят заметный вклад в когезионную прочность полимеров.

С помощью ИК-спектроскопии нами установлено, что при выбранных условиях отверждения эпоксидные группы не взаимодействуют с изоцианатными или образующимися в процессе спшивания уретановыми группами и остаются в объеме пространственного полимера. На рис. 4 приведены спектры модельной композиции из полизепсида ЭД-5 (содержание эпоксидных групп $6 \cdot 10^{-3}$ моль/см³) и ТДИ (12% от массы полимера).

В результате прогревания данной композиции при 120° в течение 2 час. оптическая плотность характеристической полосы эпоксидной группы при 915 см⁻¹ практически не меняется. Уменьшение оптической плотности полосы группы NCO ($\nu=2280$ см⁻¹), очевидно, обусловлено взаимодействием последней с влагой воздуха или с имеющимся в ЭД-5 небольшим количеством гидроксильных групп.

Согласно литературным данным, эпоксидные группы взаимодействуют с изоцианатными группами при более высоких температурах (180—200°).

Физико-химические характеристики пленок пространственных полимеров

Отвердитель	Средний мол. вес исходного ПГЭ $M \cdot 10^{-3}$												
	2.8				21				50				
	σ_p , кГ/см ²	ϵ_p , %	ρ , $\text{g}/\text{см}^3$	$E \cdot 10^3$, $\text{kG}/\text{см}^2$	σ_p , кГ/см ²	ϵ_p , %	ρ , $\text{g}/\text{см}^3$	$E \cdot 10^3$, $\text{kG}/\text{см}^2$	σ_p , кГ/см ²	ϵ_p , %	ρ , $\text{g}/\text{см}^3$	$E \cdot 10^3$, $\text{kG}/\text{см}^2$	
ГМДИ	832	4,7	1,204	30,0	96	764	4,5	1,218	31,1	86	713	4,1	1,225
ДГУ	745	3,8	1,208	30,2	94	714	3,5	1,214	32,3	88	670	3,2	1,218
ТДИ	541	3,3	1,203	28,0	90	615	3,1	1,210	31,3	86	570	2,7	1,212
ДФМДИ	470	2,2	1,192	29,2	92	382	2,1	1,206	30,7	85	342	1,7	1,210

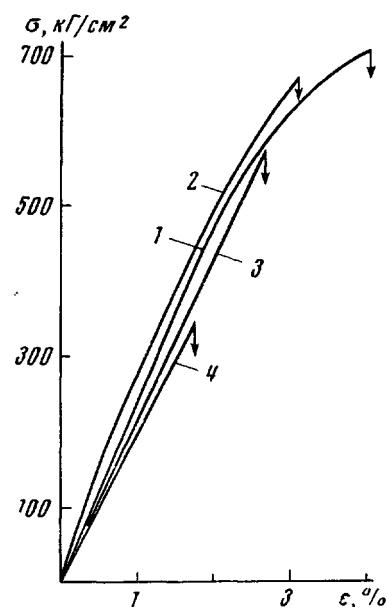


Рис. 3. Диаграмма растяжения пленок пространственно-сшитых ПГЭ с отвердителями ГМДИ (1); ДГУ (2); ТДИ (3) и ДФМДИ (4). Молекулярный вес исходного ПГЭ — 21 000

с образованием пятичленных оксазолидоновых циклов. Однако даже в случае применения специальных катализаторов (соли четвертичного аммония, хлористый литий) реакция дает заметный выход только через 8—10 час. [23—25].

Таким образом, увеличение содержания эпоксидных групп при уменьшении молекулярного веса исходного ПГЭ, очевидно, также является одной из причин роста прочности пространственных полимеров.

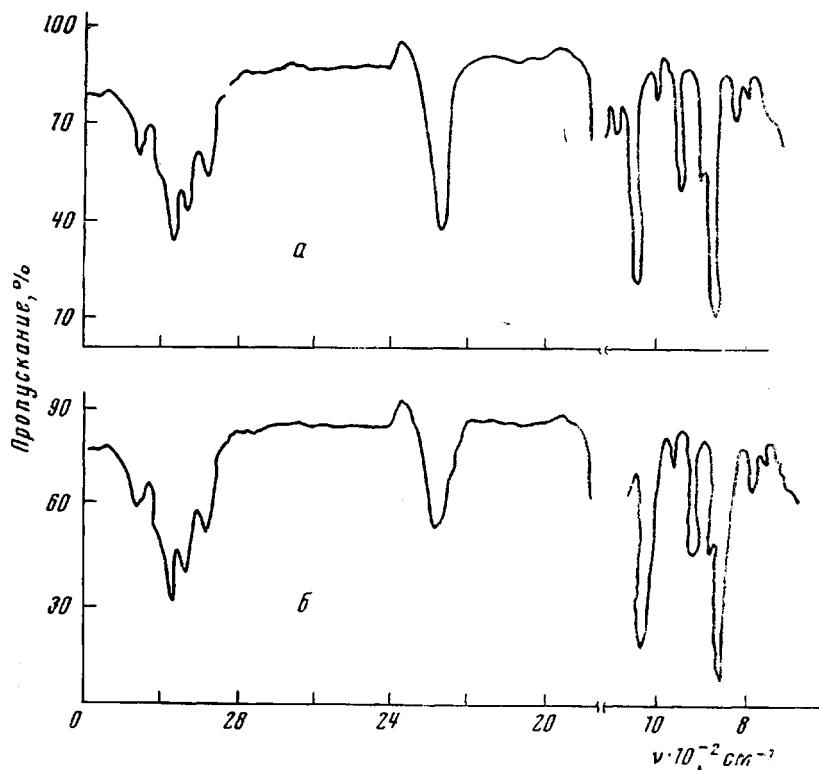


Рис. 4. ИК-спектры композиции ЭД-5+ТДИ, прогретой при 120° в течение 15 (а) и 120 мин. (б)

Отмеченное выше усиление межмолекулярного взаимодействия и рост жесткости пространственной сетки, связанные с увеличением молекулярного веса исходного ПГЭ, подтверждены не только наблюдаемым увеличением плотности и модуля упругости пленок, но и результатами исследования диэлектрической релаксации данных пространственных полимеров [26]. При этом установлено уменьшение максимального значения коэффициента дипольно-сегментальных потерь $\varepsilon''_{\max \text{д.с.}}$, а также увеличение T_c и температурного коэффициента наиболее вероятного времени релаксации $U_{\text{д.с.}}$.

Все это свидетельствует об ограничении подвижности крупных кинетических единиц пространственно-структурированных молекул с ростом их исходного молекулярного веса, что согласуется с характером изменения плотности и модуля упругости.

Увеличение двух последних параметров сопровождается уменьшением коэффициента линейного расширения (таблица).

Из таблицы видно, что химическое строение молекулы отвердителя оказывает заметное влияние на плотность, прочность и удлинение пленок при разрыве. В то же время величина коэффициента линейного расширения и модуля упругости меняется незначительно.

ЛИТЕРАТУРА

1. *J. Nelson, R. Schafelberger, Paint and Varnish Prod.*, 54, 34, 1964.
 2. *А. И. Непомнящий, Г. В. Белоусова, Ф. М. Смехов, С. В. Якубович, А. Т. Санжаровский*, Сб. Состояние и перспективы производства и применения эпоксидных смол и материалов на их основе, ЛДНТП, ч. 1, 1969, стр. 9.
 3. *W. F. Hale, Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, v. 10, N. Y., 1969, p. 111.
 4. *А. А. Благонравова, А. И. Непомнящий*, Лаковые эпоксидные смолы, «Химия», 1970.
 5. *Ф. М. Смехов, А. И. Непомнящий, А. Т. Санжаровский, С. В. Якубович*, Высокомолек. соед., A13, 2102, 1971.
 6. *G. Myers, J. Dagon, J. Polymer Sci.*, A2, 2631, 1964.
 7. *Дж. Х. Саундерс, К. К. Фриш*, Химия полиуретанов, «Химия», 1968.
 8. *Г. П. Ушаков, Ю. А. Гущо, Ю. С. Лазуркин, В. С. Казаков*, Высокомолек. соед., 2, 1513, 1960.
 9. *А. Т. Санжаровский*, Диссертация, 1966.
 10. *Г. И. Крус, А. Т. Санжаровский*, Лакокрасочные материалы и их применение, 1968, № 4, 22.
 11. *А. Вайсбергер*, Физические методы органической химии, т. 1, Изд-во иностр. лит., 1960.
 12. *В. А. Каргин, Т. И. Соголова*, Ж. физ. химии, 23, 530, 1949.
 13. *В. А. Каргин, Ю. М. Малинский*, Докл. АН СССР, 72, 725, 915, 1950.
 14. *В. Е. Гуль*, Прочность полимеров, «Химия», 1964.
 15. *В. Е. Гуль, В. Н. Кулезнев*, Структура и механические свойства полимеров, «Высшая школа», 1966.
 16. *H. F. Mark, Industr. and Engng Chem.*, 34, 1343, 1943; Amer. J. Phys., 13, 207, 1945; J. Polymer Sci., C9, 1, 1965.
 17. *А. М. Арьев, Н. Н. Заславский, Н. Г. Долженкова*, Механика полимеров, 1968, № 3, 562.
 18. *Г. М. Боресков, А. А. Валишин*, Высокомолек. соед., A10, 26, 1968.
 19. *Н. П. Кузнецов, М. И. Бессонов*, Механика полимеров, 1967, № 3, 1054.
 20. *С. С. Евминов, А. Т. Санжаровский, П. И. Зубов*, Механика полимеров, 1965, № 6, 108.
 21. *J. Glaser, J. Polymer Sci.*, 13, 355, 1954.
 22. *J. Wright, J. Oil. and Colour. Chemists' Assoc.*, 48, 670, 1965.
 23. *J. Mukaiyama*, Юки госэн кагаку кёкайси, 19, 775, 1961.
 24. *G. P. Speranza, W. J. Pepper, J. Organ. Chem.*, 23, 1922, 1958.
 25. *K. Curbins, G. Benzing, R. Maysenholz*, Chem. Ber., 95, 1975, 1960.
 26. *Ф. М. Смехов, А. Т. Санжаровский, С. В. Якубович*, Лакокрасочные материалы и их применение, 1970, № 5, 37.
-