

УДК 541.64:539.3

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ
НАПРЯЖЕНИЯ В СШИТЫХ ПОЛИДИЕНМОЧЕВИНУРЕТАНАХ*Л. И. Дащевский, С. М. Кавун, А. С. Лыкин*

Изучены закономерности процесса химической релаксации напряжений в шитых полидиенмочевинуретанах в условиях, когда углеводородные цепи эластомера не подвергаются распаду. Установлено, что в интервале температур 110–140° в вакууме релаксация напряжений в этих полимерах обусловлена распадом биуретовых или аллофанатных узлов пространственной сетки, в то время как мочевинные и уретановые группы в этих условиях не разрушаются. Распад узлов сетки в процессе релаксации напряжений при 130° в вакууме сопровождается вторичным сшиванием с образованием узлов, далее не способных к распаду. Скорость спада напряжений зависит от деформации в пределах изменения относительного удлинения 50–150%. Предложены возможные объяснения этого эффекта.

Метод химической релаксации напряжений, широко используемый в практике физико-химических исследований, позволяет получать ценную информацию о структурных и химических изменениях в пространственных сетках эластомеров в процессах деструктивных воздействий [1, 2]. Применительно к полиуретанам этот метод используется давно и плодотворно [3–13]. Однако большинство работ в этом направлении проведено на полизифируретанах и посвящено изучению влияния конкретных рецептурных факторов на хемореологию эластомеров. Обработку экспериментальных данных проводили без учета вторичного сшивания макромолекул, что существенно ограничивает возможности метода.

Синтез мочевинуретановых эластомеров на основе реакционноспособных углеводородных олигомеров является в настоящее время новым и интенсивно развивающимся направлением в химии полиуретанов.

Цель данной работы — изучение закономерностей химической релаксации напряжений в полидиенмочевинуретанах (ПДМУ). Получаемая при этом информация дает сведения о механизме деструктивных процессов и может явиться объяснением особенностей физико-механических свойств таких эластомеров. В качестве первого приближения в решении этой сложной задачи представлялось необходимым ограничиться изучением релаксации напряжений в условиях, когда углеводородные цепи полимера не подвержены распаду.

В качестве объектов исследования были выбраны шитые ПДМУ на основе олиго-полибутидиендиола (ОБД), 2,4-толуилендизоцианата и бис-(4-амино-3-хлордифенил)метана (диамет X).

Процесс изготовления образцов осуществляли в две стадии: синтез изоцианат-содержащего форполимера и последующее его отверждение с образованием трехмерной сетки в результате взаимодействия с диаметом X. Для синтеза форполимера использовали ОБД радикальной полимеризации с расчетными молекулярными массами 2140, 3080 и 5110 и 2,4-толуилендизоцианат в мольном соотношении $\text{NCO}/\text{OH} = 2:1$. Сшивание молекул форполимера с помощью диамета X осуществляли при мольном соотношении $\text{NH}_2/\text{NCO} = 0.8$, которое при выбранных условиях синтеза обеспечивает максимальную густоту пространственной сетки полимера [14].

Образцы сшитых ПДМУ готовили в виде пленок толщиной 0,3 мм методом свободного литья с последующим формированием между плоскими полуформами. Отверждение проводили в воздушном термостате при 120° в течение 5 час.

Исследование процесса химической релаксации напряжений в ПДМУ осуществляли при постоянной деформации одноосного растяжения в интервале температур 90–140°. Экспериментальные кривые релаксации напряжений обрабатывали в рамках теорий [15, 16], учитывающих влияние вторичного сшивания на кинетику релаксации напряжений.

Эксперимент проводили на приборе конструкции НИИШП [17], усовершенствованном таким образом, что он позволял задавать деформацию образцов в достаточно широких пределах.

Образцы вырезали из пленок ПДМУ в виде узких полосок с длиной рабочего участка 25 мм. Растяжение образцов до заданного значения деформации осуществляли с точностью $\pm 4\%$ в течение 1–2 сек. Температуру в ячейке релаксометра контролировали в непосредственной близости к образцу с помощью термопары с точностью 0,5°.

На рис. 1 представлены типичные кинетические кривые спада напряжений в образцах ПДМУ при различных температурах. Можно видеть,

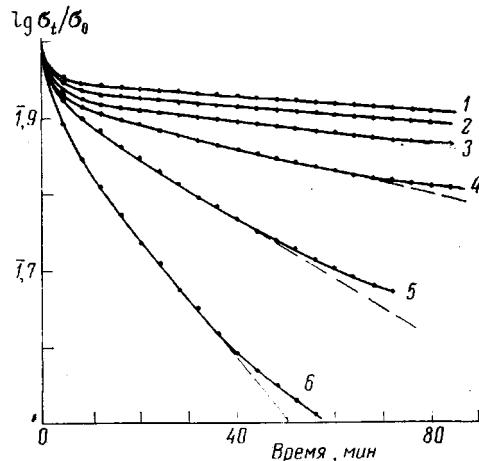


Рис. 1

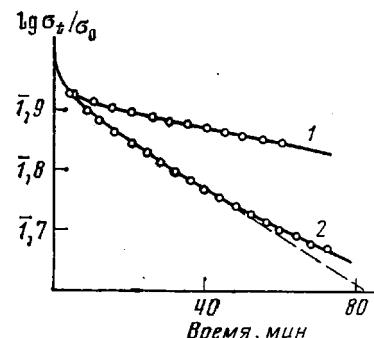


Рис. 2

Рис. 1. Кинетика релаксации напряжений в ПДМУ при растяжении на 50% Температура, °С: 1 – 90, 2 – 100, 3 – 110, 4 – 120, 5 – 130, 6 – 140. Здесь и на рис. 2, 3, 5, 6 – образец с $M=3080$, в вакууме (10^{-3} torr)

Рис. 2. Кинетика прерывистой (1) и непрерывной (2) релаксации напряжений в ПДМУ при растяжении на 50%

что на начальных участках кинетических кривых (5–10 мин.) в координатах $lg(\sigma_t / \sigma_0)$ – время наблюдается резкий спад напряжений, обусловленный быстрой физической релаксацией, после чего в течение достаточного времени (30–40 мин.) рассматриваемая зависимость является линейной и описывается уравнением

$$\sigma_t / \sigma_0 = e^{-k_p t}, \quad (1)$$

где σ_t / σ_0 – относительное напряжение в образце в момент времени t от начала опыта; k_p – константа скорости химической релаксации напряжений.

На более глубоких стадиях процесса наблюдается отклонение экспериментальной кривой спада напряжений от экспоненциальной зависимости (1) в сторону замедления релаксации.

Обычно [2] такое замедление релаксации связывают с параллельным протеканием процессов деструкции и сшивания в условиях, когда освободившиеся в результате распада цепи, не успевая полностью отрелаксировать, участвуют в сшивании и таким образом сохраняют «память» о напряжении, имевшем место в исходной сетке. Как можно видеть из данных по прерывистой релаксации напряжений (рис. 2), термическая деструкция

спитых ПДМУ в значительной степени обратима. Теоретический анализ кинетики релаксации в случае параллельного протекания деструкции и сшивания приводит к дающим близкие результаты уравнениям

$$\sigma_t/\sigma_0 = -[7+3q-8e^{q/4}] \quad [15] \quad (2)$$

и

$$q = \omega - \omega^2/2 \times 2! + \omega^3/3 \times 3! - \dots, \quad [15, 16], \quad (3)$$

где q — доля разорванных и образованных узлов, $\omega = -\ln \sigma_t/\sigma_0$, выведенным в предположении о равном соотношении количества актов деструкции и сшивания с образованием узлов, не способных к распаду. Зависимости (2) и (3) были проверены экспериментально [18–20] и получили убедительное подтверждение их справедливости для ряда вулканизатов на основе различных эластомеров.

Как видно из рис. 3, в случае ПДМУ также наблюдается хорошее согласие экспериментальной кинетической кривой релаксации с рассчитан-

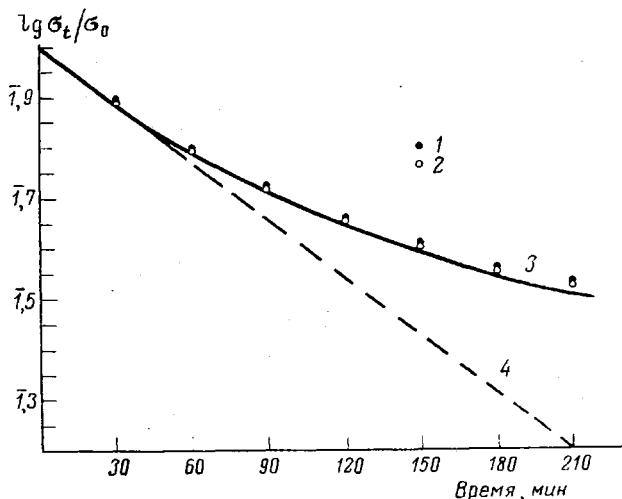


Рис. 3. Кинетика релаксации напряжений в ПДМУ при растяжении на 50% и температуре 130°

1 — расчет по уравнению (2), 2 — по (3), 3 — экспериментальная кривая, 4 — экспоненциальный спад по уравнению (1)

ными по уравнениям (2) и (3). При построении экспериментальной кривой начальный участок нелинейного спада был отброшен в предположении, что он обязан распаду физических связей. По прямолинейному участку кривой определялась истинная [20] константа скорости распада сетки, которая использовалась для теоретического (по уравнениям (2) и (3)) описания кинетики релаксации напряжений.

Из литературы [18, 19, 21] известно, что в выбранных условиях (вакуум, 10^{-3} torr, 130°) распад углеводородных диеновых цепей эластомеров практически не наблюдается, следовательно, вполне правомерно предположение о том, что спад напряжений обусловлен распадом узлов сетки.

Пространственная сетка ПДМУ образуется за счет удлинения полидиеновых цепей посредством мочевиноуретановых фрагментов и соединения их в трехмерную структуру с образованием биуретовых и аллофанатных узлов разветвления [22] (рис. 4).

По литературным данным [22, 23] в исследованном интервале температур (до 140°) уретановые и мочевинные группы достаточно стабильны, в то время как биуретовые и аллофанатные — обратимо диссоциируют с образованием изоцианата и мочевины или уретана соответственно. Исследуемые ПДМУ, синтезированные на основе ОБД различной молекулярной

массы при сохранении одинаковых соотношений NCO/OH и NH₂/NCO, имеют различные густоты пространственной сетки, соотносящиеся приблизительно пропорционально обратным величинам молекулярных масс*, т. е. количество поперечных связей на одну молекулу олигомера в таких образцах будет примерно одинаково.

Как видно из данных, приведенных ниже, константы скорости химической релаксации напряжений ПДМУ в условиях термического распада в вакууме (10^{-3} tor) и растяжении на 50% (NH₂/NCO=0,8) не зависят

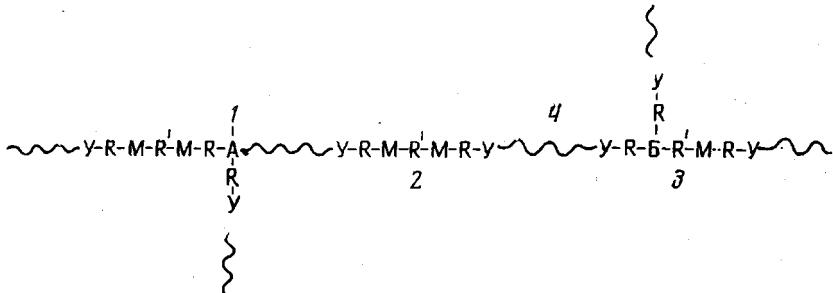


Рис. 4. Схематическое строение пространственной сетки ПДМУ:

1 — аллофанатный узел разветвления, 2 — мочевиноуретановый фрагмент удлинения, 3 — биуретовый узел разветвления, 4 — полидиеновая цепь; Y — уретановая группа, M — мочевинная группа, A — аллофанатная группа, B — биуретовая группа, R — остаток 2, 4-толуиллендиизоцианата, R' — остаток диамета X

от густоты сетки (молекулярной массы исходного олигомера при равных значениях мольных соотношений NCO/OH и NH₂/NCO), что в соответствии с известной зависимостью [24]

$$k_p = 2\beta_1 + \beta_2 \frac{(\bar{M}_c)_0}{m}, \quad (4)$$

где β_1 — константа скорости распада узлов; β_2 — константа скорости распада молекулярного звена; $(\bar{M}_c)_0$ — молекулярная масса отрезка цепи между узлами в исходной сетке; m — молекулярная масса мономерного звена, свидетельствует об отсутствии распада цепей ($\beta_2=0$).

ММ расчетная исходного олигомера	2140	3060	5110
$k_p \cdot 10^3$, мин ⁻¹	9,09	9,09	9,44

По кривым рис. 1 определена аррениусовская зависимость константы релаксации ПДМУ. Рассмотрение рис. 5 позволяет предположить, что в сплошных ПДМУ в условиях термического воздействия протекают два параллельных процесса, ответственных за спад напряжений в образце. Вклад каждого из процессов в измеряемую эффективную константу скорости различен в зависимости от температуры. Так, при температурах выше 110° константа скорости процесса с энергией активации E_2 существенно больше гипотетической константы скорости процесса с энергией активации E_1 . Следовательно, измерение некой эффективной константы скорости релаксации при температурах выше 110° приведет к фактическому определению значения константы, характеризующей скорость процесса с энергией активации E_2 . В области температур ниже 110° имеет место обратная зависимость. Вычисленные значения E_1 и E_2 равны 4,7 и 24,9 ккал/моль соответственно.

Из литературы [22, 23] известно, что заметная диссоциация биуретов и аллофанатов протекает при температурах, превышающих 100°. Энергия

* Отсутствие строгой пропорциональности обусловлено различиями в ММР и распределении по типам функциональности используемых олигодиенидолов и некоторыми особенностями кинетики реакций образования полимеров, вызванными различными концентрациями реагирующих групп.

активации процесса распада дифенилэтилаллофана равна 26–27 ккал/моль; для замещенных биуретов эта величина составляет 18–34 ккал/моль в зависимости от типа заместителей [22, 25]. Сравнивая эти значения с экспериментально определенной энергией активации процесса релаксации напряжений, а также учитывая все данные, изложенные выше, можно однозначно констатировать, что химическая релаксация напряжений в сшитых ПДМУ при температурах 110–140° обусловлена распадом

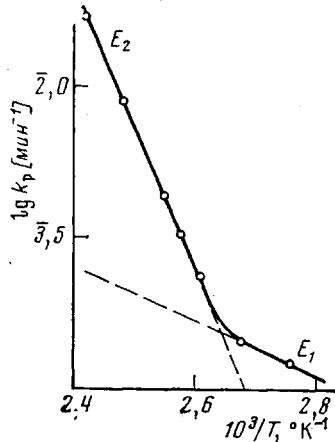


Рис. 5

Рис. 5. Аррениусовская зависимость констант релаксации ПДМУ при растяжении на 50%

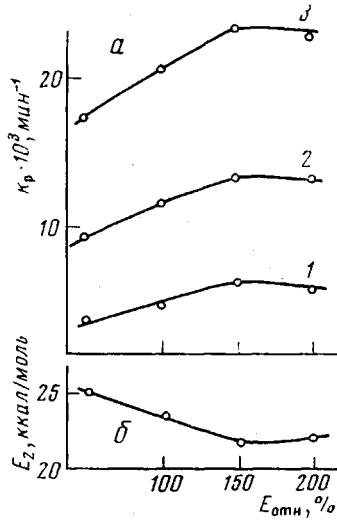


Рис. 6

Рис. 6. Влияние степени растяжения образца ПДМУ:

a — на константу химической релаксации напряжений при 120 (1), 130 (2), 140° (3); b — на энергию активации процесса химической релаксации напряжений

биуретовых и (или) аллофанатных узлов пространственной сетки. Релаксация напряжений при температурах ниже 110°, по-видимому, в значительной мере связана разрушению физических связей [21, 26].

Данные, представленные на рис. 6, свидетельствуют о заметном влиянии степени растяжения образца в пределах изменения относительного удлинения от 50 до 150% на величину констант релаксации. При дальнейшем растяжении образца до 200% константы релаксации не менялись.

В опытах по релаксации напряжений в вулканизатах на основе высокомолекулярных каучуков, проводимой на воздухе, отмечено, что константы релаксации не зависят от степени растяжения в очень широких пределах (20–300%) [18, 19, 27]. Это объяснялось [2] тем, что уравнение, описывающее спад напряжений

$$\frac{\sigma_t / \sigma_0}{(C_1 + \frac{C_2}{\lambda})_t} = \frac{(C_1 + \frac{C_2}{\lambda})_0}{(C_1 + \frac{C_2}{\lambda})_t}, \quad (5)$$

где σ — напряжение в образце; C_1 , C_2 — константы в уравнении Муни — Ривлина; λ — степень растяжения; индексы «0» и « t » относятся к значениям параметров в исходный момент и в момент времени t от начала опыта, соответственно упрощается до вида

$$\frac{\sigma_t}{\sigma_0} = \frac{(N_a)_t}{(N_a)_0} \quad (6)$$

где $(N_a)_0$ и $(N_a)_t$ — концентрация цепей сетки в начальный момент и в момент времени t от начала опыта, вследствие примерно пропорционального изменения констант C_1 и C_2 в процессе релаксации напряжений, обусловленной распадом цепей [1].

Возможно, в процессе релаксации напряжений в ПДМУ, протекающей вследствие разрыва исключительно узлов сетки, пренебрежение членом C_2 при описании кинетики начального спада напряжений недопустимо. Тогда для описания релаксации необходимо привлекать уравнение (5), в котором относительное напряжение в образце является функцией его удлинения.

Другое возможное объяснение зависимости константы скорости релаксации в ПДМУ от степени растяжения возникает при привлечении представлений о механо-химической природе деструктивных процессов. По мере увеличения степени растяжения образца механическое напряжение, передаваемое цепями на узлы пространственной сетки, увеличивается. Это приводит к соответственному снижению энергии активации реакции диссоциации биуретовой (или аллофанатной) группы, что в свою очередь оказывается на увеличении константы релаксации. Если это предположение справедливо, должно наблюдаться соответствие между зависимостями констант релаксации и энергии активации от степени удлинения. Как видно из рис. 6, такое соответствие имеет место.

Научно-исследовательский институт
шинной промышленности

Поступила в редакцию
5 V 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. J. R. Dunn, J. Scanlan, In The Chemistry and Physics of Rubber-like substances Ed. L. Bateman, London, 1963, p. 661.
2. С. М. Кавун, В кн. Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолекулярных соединений, ВИНИТИ АН СССР, 1975, т. 6, стр. 149.
3. J. A. Offenbach, A. V. Tobolsky, J. Colloid. Sci., 11, 39, 1956.
4. P. C. Colodny, A. V. Tobolsky, J. Amer. Chem. Soc., 79, 4320, 1957.
5. A. V. Tobolsky, H. Vu, R. Thach, J. Appl. Polymer Sci., 6, 544, 1962.
6. A. V. Tobolsky, V. Johnson, W. S. McKnight, J. Phys. Chem., 69, 476, 1965.
7. A. Singh, Z. Weissbein, J. Polymer Sci., A3, 1675, 1965.
8. A. Singh, Z. Weissbein, J. C. Mollica, Rubber Age, 98, 70, 1966.
9. A. Singh, Z. Weissbein, J. Polymer Sci., 4, A-1, 2551, 1966.
10. М. Г. Зимина, Н. П. Апухтина, А. И. Марей, Сб. Синтез и физико-химия полимеров (полиуретаны), «Наукова думка», 1970, вып. 6, стр. 93.
11. М. Г. Зимина, Н. П. Апухтина, А. И. Марей, Сб. Синтез и физико-химия полимеров (полиуретаны), «Наукова думка», 1970, вып. 7, стр. 28.
12. М. Г. Зимина, Н. П. Апухтина, Д. Ш. Короткина, Б. Н. Пантелеева, В кн. Уретановые эластомеры, «Химия», 1971, стр. 91.
13. Ф. Б. Новоселов, Г. В. Лужкова, И. Б. Белов, З. Е. Коган, Г. К. Терновская, Н. П. Апухтина, В кн. Уретановые эластомеры, «Химия», 1971, стр. 114.
14. Е. Г. Анисимова, З. Н. Котова, И. М. Тундель, Л. А. Галата, Каучук и резина, 1972, № 9, 7.
15. J. Scanlan, Trans. Faraday Soc., 57, 839, 1961.
16. P. Flory, Trans. Faraday Soc., 56, 722, 1960.
17. А. М. Снисаренко, З. Н. Тарасова, Каучук и резина, 1962, № 2, 37.
18. С. М. Кавун, Диссертация, 1969.
19. М. М. Подколзина, Диссертация, 1971.
20. D. K. Thomas, Polymer, 7, 125, 1966.
21. G. Steiner, A. V. Tobolsky, Rubber Chem. and Technol., 43, 1036, 1970.
22. Дж. Х. Саундерс, К. К. Фриш, Химия полиуретанов, «Химия», 1968.
23. К. Фриш, Х. Вогт, В кн. Химические реакции полимеров, т. 2, «Мир», 1967, стр. 348.
24. А. С. Лыкин, Коллоидн. ж., 26, 697, 1964.
25. И. И. Букин, О. Г. Тараканов, Высокомолек. соед., Б14, 123, 1972.
26. Г. М. Бартенев, Н. П. Апухтина, Н. М. Лялина, Л. В. Мозжухина, Высокомолек. соед., А17, 1080, 1975.
27. A. V. Tobolsky, I. B. Prettyman, J. H. Dillon, J. Appl. Phys., 15, 324, 1944.