

УДК 541.64:539.3

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ПОЛИЭФИРУРЕТАНОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ
В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ**

Ольхов Ю. А., Калмыков Ю. Б., Батурина С. М.

На примере композиций, включающих сополимер тетрагидрофурана и окиси пропилена, триметилолпропан и 2,4-толуилендиизоцианат, исследовано влияние различного типа пластификаторов на физико-химические и механические свойства полиуретановых эластомеров. Показано, что в зависимости от типа среды и степени разбавления существенно изменяются концентрация золь-фракции и эластически активных цепей сетки, а также физико-механические свойства полиэфируретановых эластомеров. Обнаружена неоднозначная корреляция между концентрацией золь-фракции и межузловых цепей сетки. Наблюдаемые закономерности объясняны с позиций неэффективной макроциклизации, происходящей при полимеризации в различных средах.

Исследование влияния среды на формирование спищих полимеров и их физико-химические и механические свойства является важной научной и практической задачей. В литературе широко обсуждаются различные аспекты данной проблемы [1–10]. Ранее [9, 10] на примере композиций, включающих сополимер ТГФ и окиси пропилена (ОП), 1,1,1-триметилолпропан и 2,4-толуилендиизоцианат, исследовано влияние различного типа соединений (индивидуальных и полимерной природы) на кинетику уретано- и гелеобразования в линейной и трехмерной полимеризации. Было показано, что в зависимости от типа среды и степени разбавления существенно изменяются относительная реакционноспособность ОН-групп, критическая степень превращения последних в «точке геля», а также склонность композиций к неэффективной макроциклизации при трехмерной полимеризации.

В связи с этим представлялось важным изучить влияние ранее использованных нами сополимеруретана, бутилуретана и диэтилового эфира дистиленгликоля (ДЭДЭГ) на образование эластически-активных цепей сетки и физико-механические свойства полиэфируретанов, отверженных в присутствии этих соединений.

Для исследования использовали полиэфируретановые эластомеры, синтезированные из сополимера ТГФ-ОП (15 мол.-% ОП), в котором, по данным гель- и адсорбционного хроматографического анализа, содержится 22,4 вес.% монофункциональных молекул олигомера и 2,2 вес.% бесфункциональных молекул циклического тетрамера окиси пропилена. В качестве разветвляющего и сшивавшего реагентов использовали соответственно 1,1,1-триметилолпропан и 2,4-толуилендиизоцианат.

Сополимер сушили в вакууме при 80° до содержания в нем воды не более 0,02 вес.% (контроль по Фишеру); после сушки $\bar{M}_n=1340$, $\bar{M}_w=2230$ и содержание гидроксильных групп 2,0 вес.%. Монофункциональные молекулы сополимера имели практически те же молекулярно-массовые характеристики, что и бифункциональные. Триметилолпропан и толуилендиизоцианат очищали и сушили вакуумной перегонкой [9, 10].

Сополимеруретан синтезировали из *m*-хлорфенилизоцианата и сополимера ТГФ-ОП. Бутилуретан получали из *m*-хлорфенилизоцианата и *n*-бутилового спирта. Содержание уретановых групп соответствовало теоретическому. ДЭДЭГ очищали и сушили вакуумной перегонкой [9, 10].

Синтез полиэфируретановых эластомеров проводили при стехиометрическом соотношении изоцианатных и гидроксильных групп. Смешение компонентов осуществляли в скоростном микросмесителе под вакуумом. Заполнение формы и полимеризацию проводили в герметичных условиях при 60°.

**Физико-химические и механические свойства полиэфиуретанов,
синтезированных в различных средах**

Количество пластификатора, вес. %	v · 10 ⁴ , моль/см ³		W _s	W _s ⁰	Q _∞	σ, МПа	ε _p , %	E, МПа
	расчет	эксперимент						
	0	3,97	3,02	7,3	7,3	3,6	1,67	142

Сополимеруретан

24,1	3,22	1,54	31,8	10,2	5,8	0,76	140	0,82
36,4	2,60	0,86	44,7	12,7	7,5	0,43	178	0,41
49,8	2,05	0,45	57,1	14,5	9,7	0,25	196	0,18

Бутилуретан

4,0	3,85	2,83	11,7	8,0	3,8	1,39	172	1,3
15,8	3,37	2,20	24,2	10,0	4,1	1,06	142	0,96
28,4	2,86	1,49	37,3	12,4	5,4	0,55	182	0,65
44,2	2,23	0,76	52,9	15,6	7,1	0,34	219	0,22

Диэтиловый эфир диэтиленгликоля*

6,0	3,72	2,51	17,0	11,5	3,9	1,49 1,36	135 140	1,24
10,2	3,51	2,27	23,0	14,3	4,5	1,26 1,15	168 140	1,05
20,3	3,14	1,32	36,0	22,5	5,9	0,97 0,43	274 155	0,67
30,2	2,73	0,98	49,3	27,4	6,8	0,72 0,31	355 190	0,52
41,2	2,26	0,28	61,8	32,0	14,2	0,67 0,08	615 225	0,14

* В числителе — значения характеристик, полученные при испытании образцов после удаления ДЭДЭГ, в знаменателе — в присутствии ДЭДЭГ.

Концентрацию межузловых цепей v рассчитывали с учетом монофункциональных молекул сополимера [11] и определяли экспериментально [12] по методу Клаффа (v_e). Для предварительного набухания образцов полиуретанов использовали ТГФ.

Физико-механические характеристики эластомеров измеряли на разрывной машине типа «Шиппер» с автоматической записью диаграммы в координатах нагрузка — деформация. Величины разрывного напряжения σ , относительного удлинения при разрыве ϵ_p и модуля упругости E определяли из усреднения пяти — семи параллельных измерений. Испытания проводили при комнатной температуре и скорости относительного перемещения зажимов 150 мм/мин.

Общее содержание растворимой фракции W_s в полиэфиуретанах определяли экстракцией ацетоном в аппарате Сокслета. Содержание ее полимерной части (золь-фракции), выделяемой при экстракции, рассчитывали по уравнению

$$W_s^0 = \frac{W_s - \Phi}{100 - \Phi} \cdot 100,$$

где Φ — концентрация сополимеруретана, бутилуретана и ДЭДЭГ, вес.%; W_s^0 — золь-фракция, вес.%.

Равновесную степень набухания полиуретанов Q_∞ определяли в тетрагидрофуране гравиметрическим методом и рассчитывали по уравнению

$$Q_\infty = \frac{\rho_n - P_n - P_0}{\rho_p} \frac{P_n - P_0}{P_0},$$

в котором ρ_n и ρ_p — плотность полимера и растворителя, P_n — вес набухшего полиуретана, P_0 — вес геля.

Известно, что вероятность образования циклов в сетчатых полимерах в общем случае не вызывает сомнения [13, 14]. Однако при теоретическом рассмотрении трехмерной полимеризации обычно предполагают, что в случае полимеризации в блоке доля реакций внутримолекулярной циклизации до «гель-точки» пренебрежимо мала [13, 14]. При этом следует

различать циклизацию с образованием эластически-активных цепей и неэффективную макроциклизацию. Возникающие в последнем случае циклические структуры различной степени сложности, как правило, не воспринимают нагрузки при деформировании сетчатого полимера.

Ранее нами было показано [9, 10], что сольватация исходных компонентов различными растворителями не только изменяет относительную активность их OH-групп при взаимодействии с изоцианатом, но и оказывает существенное влияние на побочный процесс неэффективной циклизации на обеих стадиях трехмерной полимеризации. На стадии до «точки геля» это проявляется в отклонении экспериментальной величины индукционного периода от расчета, а на более глубоких стадиях — в по-

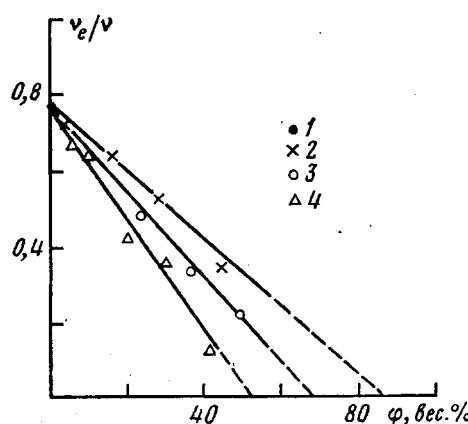


Рис. 1

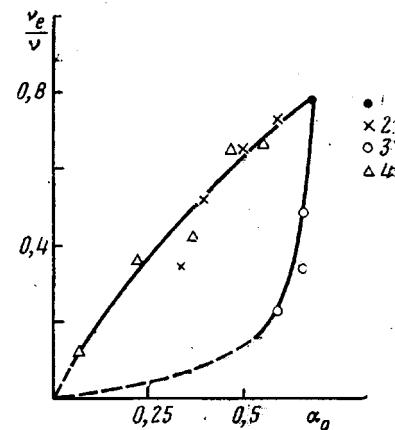


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость эффективности спшивания от степени разбавления. Здесь и на рис. 2—5: 1 — композиция, отверженная без разбавителя, 2 — в присутствии бутилуретана, 3 — сополимеруретана, 4 — ДЭДЭГ

Рис. 2. Взаимосвязь эффективности структурного и функционального спшивания в различных средах

нижении коэффициента эффективности спшивания α_q . Протекание неэффективной циклизации влияет и на структурные характеристики сетки — возрастает содержание золь-фракции [14] и соответственно понижается концентрация межузловых цепей.

Проследим, как изменяются физико-химические характеристики полиуретанов, синтезированных в присутствии практически инертного разбавителя сополимеруретана, активно сольватирующего любой донорный фрагмент цепи бутилуретана и функциональные группы исходных реагентов ДЭДЭГ [9, 10]. В таблице приведены некоторые физико-химические и механические свойства полиуретанов в зависимости от степени разбавления исходных композиций сополимеруретаном, бутилуретаном и ДЭДЭГ. Следует отметить, что исходные композиции были составлены таким образом, что независимо от степени разбавления ϕ сохраняются неизменными мольные соотношения между монофункциональными ρ_1 , бифункциональными ρ_2 и трифункциональными молекулами ρ_3 . Для всех исследованных в работе составов величина ρ_1/ρ_3 была равна 0,132. На рис. 1 приведена зависимость доли эластически-активных цепей v_e/v от ϕ . Из рисунка видно, что при полимеризации во всех средах наблюдается общее понижение величины v_e/v с увеличением степени разбавления. При экстраполяции прямых на ось абсцисс ($v_e=0$) определили величину критической степени разбавления Φ_{kp} , которая для пластификаторов бутилуретана (БУ), сополимеруретана (СУ) и ДЭДЭГ изменяется в следующей последовательности: $\Phi_{kp}^{БУ} > \Phi_{kp}^{СУ} > \Phi_{kp}^{ДЭДЭГ}$. Очевидным является влияние характера специфической сольватации средой компонентов композиции и растущей цепи на глубину протекания неэффективной макроциклизации. Так, увеличение жесткости цепи при ее сольватации бутилуретаном [8]

и рост активности OH-групп разветвленного реагента в реакции с изоцианатом по сравнению с активностью OH-групп в сополимере ТГФ-ОП [10] заметно понижают глубину циклизации при равной степени разбавления по сравнению с другими средами. Наибольшей склонностью к циклизации обладают композиции, разбавленные типичным донорным реагентом ДЭДГ.

С точки зрения понимания механизма формирования сетчатого полиуретана интересно рассмотреть корреляцию между степенью структурного спшивания v_e/v и коэффициентом эффективности функционального спшивания α_q , представленную на рис. 2. Взаимосвязь между указанными параметрами неоднозначна для использованного типа пластификаторов — на глядно прослеживается их разделение в зависимости от ММ. С позиций

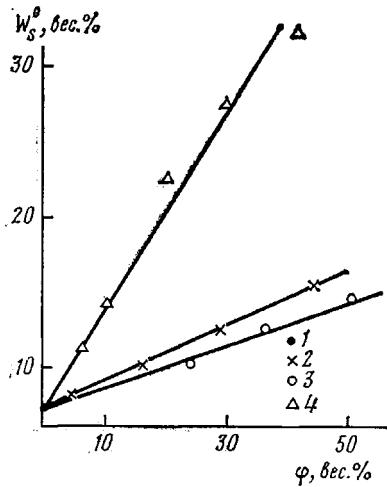


Рис. 3

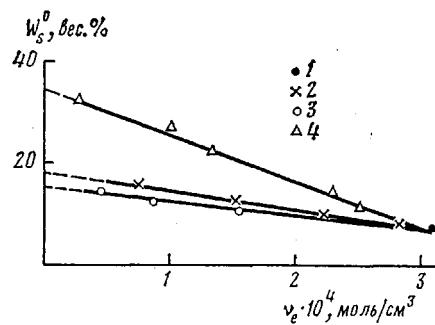


Рис. 4

Рис. 3. Влияние степени разбавления на содержание золь-фракции

Рис. 4. Взаимосвязь между содержанием золь-фракции и эластически-активных цепей

микрогелевого механизма формирования сетки [15] понижение величины α_q при разбавлении в общем случае свидетельствует о росте наиболее вероятных по массе частиц микрогеля, из которых собственно и формируется пространственная сетка полимера. Из трех использованных типов среды минимальные изменения размера частиц наблюдаются при разбавлении сополимеруретаном.

Формирование эластически-активных цепей начинается с первых актов взаимодействия OH-групп триметилолпропана с изоцианатом и завершается к моменту полного исчезновения всех реакционноспособных групп. Эластически-неактивные цепи, в принципе, также могут возникать в системе на ранних стадиях процесса как результат микроциклизации, с одной стороны [16], и реакции внутри микрогелевых фрагментов на стадии после «точки геля» — с другой. С этих позиций наблюдаемое экспериментально существенное различие корреляционных кривых на рис. 2 в зависимости от типа среды может быть разумно объяснено в предположении, что на стадии микрогелеобразования происходит микросинерезис сополимеруретана в межмикрогелевое пространство. При этом понижается степень сольватации цепей и вероятность контакта частиц микрогеля между собой. В таком случае при незначительном уменьшении α_q существенно должна понизиться эффективность структурного спшивания композиции при ее разбавлении сополимеруретаном.

Неэффективная макроциклизация вызывает, как правило, аномальный рост в полимеризующейся системе золь-фракции [14, 17], обогащенной как высокомолекулярными разветвленными, так и микрогелевыми фрагментами. На рис. 3 представлены зависимости содержания золь-фракции W_s^0 в отверженном полиуретане от степени разбавления. Как и следо-

вало ожидать, по мере разбавления его количество возрастает, что свидетельствует о росте глубины побочного процесса. Таким образом, изменение и v_e и W_s^0 отверженных полиуретанов по мере разбавления композиции подтверждает сделанный ранее вывод, и при том для каждого из параметров при одинаковых степенях разбавления максимальный побочный эффект при полимеризации наблюдали в ДЭДЭГ. Различие между влиянием бутилуретана и сополимеруретана невелико.

При критических степенях разбавления ($\varphi_{kp}^{BY}=85$ вес. %, $\varphi_{kp}^{CY}=67$ вес. % и $\varphi_{kp}^{ДЭДЭГ}=50$ вес. %) полимерную массу можно условно разделить на две части: растворимую (среда+золь-фракция) и микрогель. Соотношение между ними можно определить, проэкстраполировав прямолинейную часть функции $W_s^0=f(v_e)$ до пересечения с осью ординат ($v_e=0$) (рис. 4). Критическое содержание золь-фракции, как видно из рисунка, различно в зависимости от типа среды. Больше (чем в других средах) находится ее в композиции при критическом разбавлении ДЭДЭГ. Таким образом, при любых степенях разбавления содержание гель-фракции (при критическом разбавлении — микрогеля) в отверженных композициях увеличивается в ряду сополимеруретан > бутилуретан > ДЭДЭГ. В такой же последовательности, как это показано ранее [10], изменяется и коэффициент эффективности спшивания микрогелевых фрагментов в сплошную полимерную сетку. В совокупности все эти результаты свидетельствуют о непосредственной взаимосвязи кинетических и критических параметров процесса уретано- и гелеобразования со структурными свойствами отверженных полиуретанов.

Найденная экспериментально неоднозначность корреляции между основными структурными параметрами сетчатых полиуретанов — концентрацией межузловых цепей сетки и золь-фракцией при полимеризации в различных средах — приводит, на наш взгляд, к выводу о том, что в трехмерной полимеризации в определенных условиях могут инициироваться побочные процессы, различным образом влияющие на свойства золь- и гель-фракций. Поэтому необходимо быть весьма осторожным при распространении существующих теоретических положений, базирующихся на взаимосвязи между W_s и v_e [18–20], для характеристики структуры сетки полимеров даже в пределах одного их класса, но отличающихся условиями полимеризации, типом примесей или пластификаторов.

Топология пространственной сетки отверженных полиуретанов, несмотря на существенные различия в кинетике гелеобразования и неоднозначности корреляций между основными структурными параметрами сетки при использовании в качестве среды различного типа соединений, имеет общий для всех исследованных в работе полиуретанов характер. Об этом свидетельствует единая во всем диапазоне изменения v_e полиуретанов функция $Q_\infty=f'(v_e)$ (рис. 5), которую аналитически можно записать в виде уравнения

$$v_e = K \cdot \frac{1}{Q_\infty^2},$$

в котором коэффициент пропорциональности K не зависит от типа среды и равен $\sim 40,0 \cdot 10^{-4}$ моль/см³.

Для слабополярных полимеров, в частности полиуретанов на основе простых полизэфирдиолов с небольшим содержанием уретановых групп в межузловых цепях сетки, разрывная прочность возрастает, а относительное удлинение при разрыве понижается при увеличении плотности спшивания [16, 21]. Поскольку физико-механические свойства спищих полимеров определяются при прочих равных условиях концентрацией эластически активных цепей и лабильных узлов физической сетки за счет взаимодействия между собой полярных групп цепи, следует ожидать понижения прочностных характеристик полиуретановых эластомеров, синтезированных в присутствии различных химически инертных соединений. На рис. 6 представлены зависимости $\sigma - v_e$ и $\epsilon_p - v_e$ для образцов полиуретанов, испытанных как в присутствии компонентов среды, так и после их удаления, в частности легколетучего ДЭДЭГ. Из рисунка следует, что не-

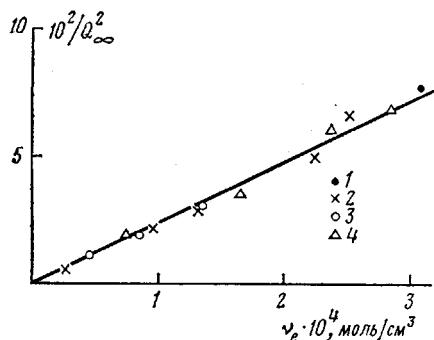


Рис. 5

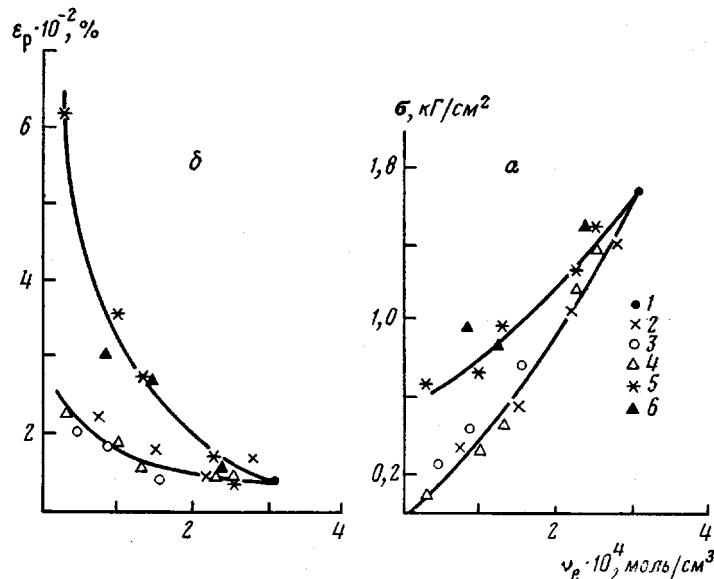


Рис. 5. Зависимость равновесной степени набухания от концентрации эластически-активных цепей

Рис. 6. Зависимость разрывного напряжения (а) и относительного удлинения при разрыве (б) от степенишивания. 1 – композиция, отверженная без разбавителя, 2 – в присутствии бутилуретана, 3 – сополимеруретана, 4 – ДЭДЭГ, 5 – испытания после удаления ДЭДЭГ, 6 – данные работы [16]

зависимо от типа используемой добавки функции $\sigma = f''(v_e)$ и $\epsilon_p = f'''(v_e)$ едини, а характер их типичен для слабополярных полиуретанов с дефектной структурой пространственной сетки. После удаления из полиуретанов ДЭДЭГ (при разрежении $\sim 13,3$ Па ДЭДЭГ полностью удаляется из полимера в течение нескольких часов) разрывное напряжение и относительное удлинение возрастают по сравнению с результатами, полученными при испытании в присутствии ДЭДЭГ. На рис. 6 сопоставлены значения σ и ϵ_p полиуретанов, испытанных без ДЭДЭГ (кривая 5) и специально синтезированных без растворителя в одинаковых условиях и из одних и тех же компонентов, что и исследованные в данной работе (кривая 6). Из рис. 6, б следует, что структура сетки полиуретанов, полученных как в присутствии ДЭДЭГ, так и без него одинакова лишь в области степенейшивания $v_e \geq 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/см³. При более редких сетках дефектность полиуретанов, полученных в растворителе, заметно возрастает, что проявляется почти в полном исчезновении на кривой $\sigma - v_e$ области ориентационного самоупрочнения. На деформационной кривой это различие не проявляется (рис. 6, а).

Зависимость модуля упругости E от v_e прямолинейна для всех исследованных полиуретанов, причем коэффициент пропорциональности A в уравнении $E = A \cdot v_e$ значительно ниже величины соответствующего коэффициента в уравнении теории высокомодульности. Этот факт также является неопровергаемым свидетельством дефектной структуры пространственной сетки, образующейся в присутствии растворителя [22].

Таким образом, анализ полученных в настоящей работе результатов в совокупности с ранее опубликованными данными свидетельствует о существенном влиянии явлений специфической сольватации между компонентами среды и реагентами композиции и продуктами их взаимодействия на относительную реакционную активность последних, критические условия гелеобразования при трехмерной полимеризации, а также глубину протекания побочных явлений неэффективной макроциклизации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дульцева Л. Д., Тагер А. А., Борзихина Г. М. В кн.: Синтез и физико-химия полимеров. Киев: Наукова думка, 1974, вып. 14, с. 77.
2. Трапезников А. А., Ассонова Т. В. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 3, с. 528.
3. Тагер А. А., Цилипогтина М. В., Маковская Э. Б., Люстгартен Е. И., Пашков А. Б., Лагунова М. А. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 10, с. 2370.
4. Yu C. U., Mark J. E. Macromolecules, 1973, v. 6, № 5, p. 751.
5. Jlavsky M., Hasa J. Internat. J. Polymer Mater., 1972, v. 1, № 3, p. 187.
6. Kizkham M. C. J. Appl. Polymer Sci., 1971, v. 15, № 5, p. 1099.
7. Candia F. Macromolecules, 1972, v. 5, № 1, p. 102.
8. Назарова И. И., Корсунский А. И., Ольхов Ю. А., Батурина С. М., Энтелис С. Г. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 8, с. 590.
9. Касумова Л. Т., Ольхов Ю. А., Батурина С. М. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 11, с. 2575.
10. Касумова Л. Т., Ольхов Ю. А., Батурина С. М. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 12, с. 2780.
11. Ольхов Ю. А., Луговой В. Е., Батурина С. М., Энтелис С. Г. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 12, с. 2662.
12. Gluff E. F., Gladding E. K., Pariser R. G. J. Polymer Sci., 1960, v. 45, № 146, p. 341.
13. Dusek K., Prins W. Advances Polymer Sci., 1969, v. 6, № 3, p. 1.
14. Иржак В. В., Кузуб Л. И., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1971, т. 201, № 6, с. 1382.
15. Липатова Т. Э. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 2, с. 327.
16. Ольхов Ю. А., Батурина С. М., Энтелис С. Г. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 1, с. 150.
17. Ольхов Ю. А., Горбушкина Г. А., Батурина С. М. В кн.: Тез. докл. Междунар. симп. по макромолекулярной химии. М.: Наука, 1978, т. 6, с. 39.
18. Flory P. J. J. Amer. Chem. Soc., 1941, v. 63, p. 3091, 3096.
19. Charlesby A. J. Polymer Sci., 1953, v. 11, № 6, p. 513.
20. Charlesby A. Proc. Roy. Soc. A, 1954, v. 222, № 15, p. 542.
21. Райт П., Камминг А. В. В кн.: Полиуретановые эластомеры. М.: Химия, 1973.
22. Згаевский В. Э., Патлахан С. А., Ивил В. В. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 11, с. 2532.

Отделение Института химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
28.II.1983

PHYSICO-CHEMICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF POLYESTERURETHANES SYNTHESIZED IN VARIOUS MEDIA

OlkhoV Yu. A., Kalmykov Yu. B., Baturin S. M.

Summary

The influence of various types of plasticizers on physico-chemical and mechanical properties of polyurethane elastomers has been studied for compositions including copolymer of tetrahydrofuran and propylene oxide, trimethylolpropane and 2,4-toluylene diisocyanate. For various types of a medium and degrees of dissolution the concentration of sol-fraction and elastically active chains of a network as well as physico-mechanical properties of polyesterurethane elastomers are shown to change essentially. The ambiguous correlation between concentrations of sol-fraction and intersite chains of a network was found. The observed regularities are explained from the viewpoint of non-effective macrocyclization proceeding during polymerization in various media.