

УДК 541.64:539.3

**О ВЛИЯНИИ СОСТАВА ТРИАЗИНСОДЕРЖАЩИХ
ПОЛИБУТАДИЕНУРЕТАНОВЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ
НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

**Бессонова Н. П., Коригодский А. Р., Кутепов Д. Ф.,
Годовский Ю. К.**

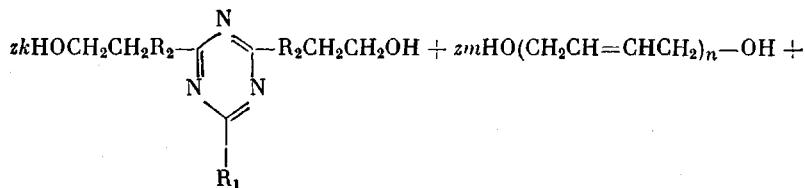
Проведено калориметрическое и физико-механическое исследование ряда сегментированных полиуретанов с олигобутадиеновыми гибкими блоками. Жесткие блоки представляли собой удлиненный триазинсодержащими диолами 4,4'-дифенилметандиизоцианат. В исследованных системах обнаружено две температуры стеклования, совпадающие с T_g исходных компонентов, что свидетельствует с полном фазовом разделении компонентов. Показано, что в зависимости от соотношения гибких и жестких блоков механическое поведение полимеров может резко изменяться от свойств, характерных для жестких пластиков, до свойств каучукоподобных материалов. При постоянном содержании олигобутадиеновых блоков деформационно-прочностные свойства зависят от их размеров, а также строения триазинсодержащих диолов. При содержании гибкого блока, превышающем 50 вес. %, в образцах наблюдается комплекс гистерезисных явлений, характерный для эффекта Маллинза-Патрикеева.

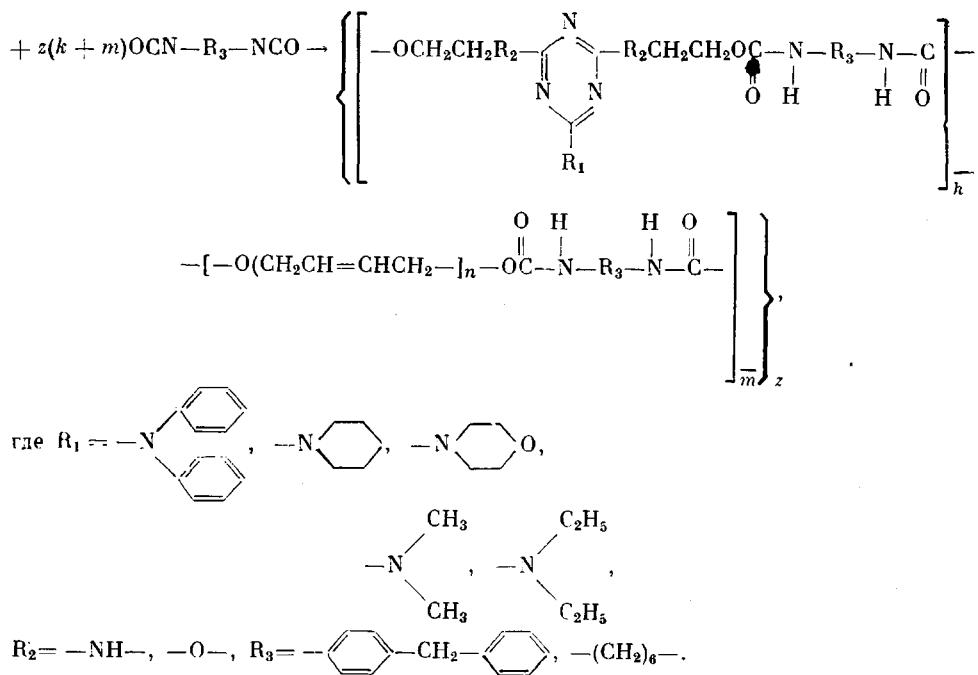
Среди термоэластопластов важное место занимают сегментированные полиуретаны, отличающиеся от большинства представителей этого класса полиблочным строением. Они состоят из чередующихся гибких (обычно полизэфирных) и жестких блоков. Последние формируются на основе диизоцианатов и низкомолекулярных диолов.

Использование олигодиенов и, в частности, олигобутадиенов в качестве гибких блоков приводит к получению материалов, отличающихся хорошими низкотемпературными свойствами, масло-, бензо- и гидролитической стойкостью. Неполярность олигобутадиеновых блоков обусловливает более полное фазовое разделение компонентов в таких полиуретанах по сравнению с полизэфирными аналогами [1]. Хорошо перерабатываемые материалы с высокими физико-механическими показателями образуются при замене простых диолов, используемых при получении жесткого блока [2], на производные 1,3,5-триазина [3].

Настоящая работа посвящена исследованию влияния количественных и качественных изменений жесткого блока на степень фазового разделения и механические свойства полибутадиенуретановых блок-сополимеров (ТПБУ).

Триазинсодержащие полибутадиенуретаны получали при взаимодействии смеси олигобутадиендиола и триазинсодержащего диола с диметицианатом в качестве интермонахра в растворе диоксана в присутствии 0,05 вес. % катализатора — дибутилдилауриата олова.





$m=1$, $k=1, 2, 3, 5, 6, 9, 12, 18, 28, 60$, $n=36, 58, 71, 106$; \bar{k} , \bar{m} — символы, обозначающие нерегулярное распределение блоков по цепи; $z>1$. В качестве триазинсодержащих диолов (ТАД) использовали соединения меламинового строения: 2-дифениламино-(I), 2-пиперидино-(II), 2-морфолино-(III), 2-диметиламино-(IV); 2-диэтиламино-4,6-бис-(2-этаноламино)-1,3,5-триазин (V) и 2-дифениламино-4,6-бис-(2-оксиэтокси)-1,3,5-триазин (VI). ММ олигобутадиендиолов (ОБД) составляла 2000, 3180, 3850 или 5780. В большинстве случаев интермономером являлся 4,4'-дифенилметандизопианат (МДИ), а в отдельных случаях — 1,6-гексаметилендиизопианат (ГМДИ). Образцы представляли собой пленки толщиной 100–200 мкм, полученные поливом раствора блок-сополимеров в диоксане на целлофановую подложку. Пленки вакуумировали при комнатной температуре и остаточном давлении 10 мм рт. ст. в течение 48 ч.

Механические испытания проводили на динамометре типа «Поляни», скорость растяжения образцов составляла $2,19 \cdot 10^{-4}$ м/с. Степень фазового разделения компонентов в ТПБУ оценивали по смещению температур фазовых и релаксационных переходов относительно этих характеристик в исходных веществах или модельных соединениях, полученных методом сканирующей калориметрии. Исследования проводили на микрокалориметре ДСК-2 фирмы «Перкин – Элмер». Образец весом 10–15 мг нагревали со скоростью 40 град/мин в интервале 150–420 К. После первого сканирования образец резко охлаждали до начальной температуры и проводили сканирование закаленного образца.

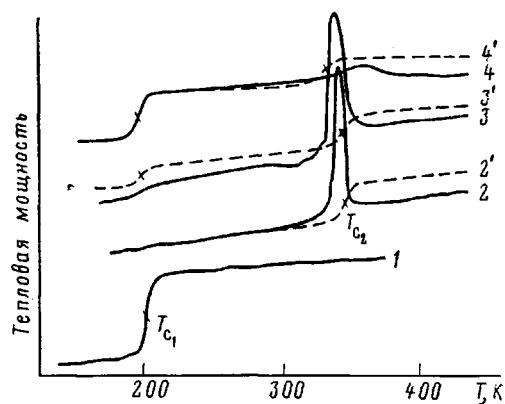


Рис. 1. Термограммы ТПБУ на основе соединения I и ОБД-2000, содержащих 100 (1), 0 (2, 2'), 10 (3, 3') и 50% (4, 4'); 1–4 — исходные образцы, 2'–4' — закаленные

В работе изучено влияние содержания и молекулярной массы ОБД, а также структуры используемого ТАД на физико-механические свойства ТПБУ.

Калориметрические исследования показали, что все рассматриваемые ТПБУ гетерогенны. В них обнаруживаются два

основных перехода: стеклование гибких и жестких блоков. Типичные термограммы для ТПБУ и составляющих его компонентов представлены на рис. 1. Как видно из рисунка, температуры стеклования в ТПБУ хорошо-

Таблица 1 -

Зависимость температур переходов от строения ТПБУ

ТАД	Гибкий блок		T_{c1} , К	T_{c2} , К
	ММ	содержание, %		
I	0	0	—	346 *
	2000	5	201 *	344 *
	2000	10	201 *	352 *
	2000	21	201	343 *
	2000	37	200	346
	2000	50	202	350
	2000	70	201	346
VI	2000	50	203	350
II	2000	50	200	347
III	2000	50	198	350
V	2000	50	200	344
IV	2000	50	199	348
I	3180	50	200	346
	3850	50	194 **	347
	5780	50	188 **	356 *

* T_c получена в закаленных образцах.** Для ОБД-5780 $T_c = 188$ К, для ОБД-4000 $T_c = 196$ К.

совпадают с температурами стеклования, наблюдаемыми в составляющих их компонентах (гомополиуретанах на основе ТАД и МДИ, моделирующих жесткий блок и ОБД). Это свидетельствует о полном микрофазовом разделении компонентов в исследуемых системах. Следует отметить, что стеклование жестких блоков лучше проявляется в закаленных образцах (табл. 1), а в исходных истинная T_c маскируется гистерезисными эндотермическими эффектами. Такие эффекты, характерные и для гомополимеров (жесткий блок) (рис. 1, кривая 2), уменьшаются с увеличением содержания ОБД и свидетельствуют о структурировании аморфной фазы жесткого блока [4]. Анализ кристаллических или паракристаллических структур в жестком блоке калориметрическим методом затруднен из-за деструкции некоторых исследуемых образцов, начинающейся при 420–440 К и совпадающей по температурному интервалу с плавлением паракристаллических или кристаллических структур. При большом содержании жестких блоков в ТПБУ (90–95%) стеклование гибких блоков проявляется только в закаленных образцах. Очевидно, такой эффект связан с блокированием подвижности гибких блоков в исходных структурированных образцах.

При исследовании деформационно-прочностных свойств ТПБУ обнаружено, что наиболее важный фактор в их механическом поведении – соотношение жестких и эластичных блоков. Так, если деформация гомополимеров жесткого блока приводит к хрупкому разрыву (рис. 2, кривая 1), а при растяжении образцов, содержащих более 5% гибкого блока, наблюдается небольшая область вынужденно-эластической деформации, то при дальнейшем увеличении содержания гибкого блока (10–50%) наблюдается образование шейки, приводящее к резкому возрастанию удлинения, тогда как разрывное напряжение падает. Такие зависимости характерны для любых блок-сополимеров [5], и ТПБУ в этом отношении не отличаются от них.

ТПБУ, содержащие менее 50 вес. % жесткого блока, обладают типичными для термоэластопластов свойствами. Для них также характерен весь комплекс гистерезисных явлений (падение модуля упругости, гистерезисные потери, остаточные удлинения), возникающий в термоэластопластах при многократных деформациях (эффект Маллинза – Патрикеева) [5, 6]. Соответствующие кривые σ–ε приведены на рис. 3. Из рисунка хорошо видно резкое различие деформационных кривых для первого и последующих циклов растяжения. При этом с ростом числа циклов различия между ними нивелируются.

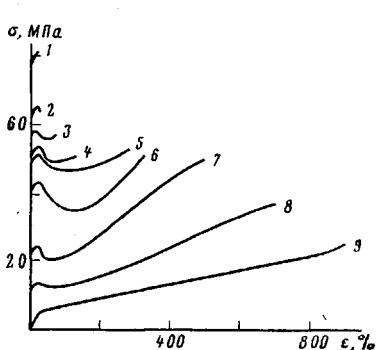


Рис. 2. Деформационные кривые ТПБУ на основе соединения I и ОБД-2000 при содержании гибкого блока 0 (1), 5 (2), 10 (3), 15 (4), 20 (5), 37 (6), 50 (7), 58 (8) и 70% (9)

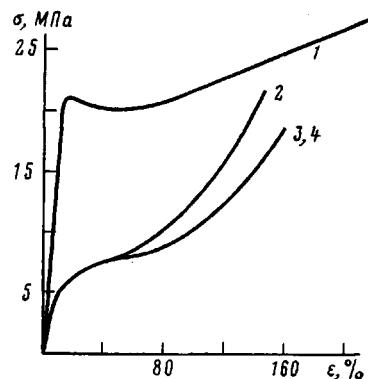


Рис. 3. Деформационные кривые ТПБУ на основе соединения I и ОБД-2000 (50%) при циклическом растяжении. Номера кривых соответствуют номерам циклов

Другим фактором, влияющим на прочностные свойства ТПБУ, является строение ТАД (табл. 2). Высокие значения предела прочности ТПБУ свидетельствуют, по-видимому, об образовании дополнительных водородных связей в жестких блоках с участием полярных гетероциклов ТАД. Однако сопоставление свойств ТПБУ, полученных на основе близких по строению диолов меламиновой (I) и немеламиновой (VI) структуры, показывает, что замена простой эфирной группы на полярные иминные не всегда способствует повышению прочности. Это, очевидно, связано с затруднением реализации дополнительных водородных связей в присутствии иминных групп из-за повышения жесткости уретановых блоков, со-

Таблица 2
Зависимость физико-механических свойств ТПБУ от природы ТАД
(системы с ОБД-2000)

ТАД	Содержание ОБД, %	$\eta_{\text{пр}}^{25} \cdot 10, \text{м}^2/\text{кг}$	$\sigma_T, \text{МПа}$	$\sigma_p, \text{МПа}$	Относительное удлинение, %	Сопротивление раздиру, кН/м
I	50	1,82	23,0	46,0	470	33
VI	50	1,10	25,0	51,0	525	22
II	50	2,18	19,0	50,5	540	24
III	50	1,18	12,5	36,0	460	20
IV	50	1,48	14,5	42,0	500	29
V	50	1,09	15,0	35,0	450	26
I	20	1,30	51,0	53,0	300	27
VI	20	0,82	55,5	47,5	170	25
II	20	0,77	56,0	52,0	210	25
III	20	1,25	52,0	48,0	240	24
IV	20	1,35	50,0	49,0	290	—
V	20	0,95	46,0	44,5	265	—

Таблица 3
Зависимость физико-механических свойств ТПБУ на основе соединения I и МДИ от природы и молекулярной массы ОБД при его содержании 50 вес.%

МОБД	$\eta_{\text{пр}}^{25} \cdot 10, \text{м}^2/\text{кг}$	$\sigma_T, \text{МПа}$	$\sigma_p, \text{МПа}$	Относительное удлинение, %	Сопротивление раздиру, кН/м
2000	1,82	23,0	46,0	470	33
2000 *	1,07	7,0	36,0	800	49
3180	1,21	19,0	43,0	430	37
3090 **	1,75	30,0	45,5	400	18
3850	0,70	20,5	27,0	260	—
5780	0,49	38,5	34,0	90	—

* В качестве диизоцианата использован ГМДИ.

** Сополимер бутадиена с акрилонитрилом (85 : 15 вес.%).

держащих объемные заместители. Природа аминного заместителя в ТАД также влияет на механические свойства исследуемых блок-сополимеров (табл. 2). Так, увеличение прочностных свойств наблюдается в системах с объемными дифениламинными заместителями по сравнению со свойствами ТПБУ, содержащих в боковой цепи алифатические и алициклические аминогруппы. В то же время способность к деформации таких блок-сополимеров изменяется незначительно. Следует отметить, что введение в структуру полибутадиенуретановых блок-сополимеров триазинсодержащих фрагментов не только вызывает усиление указанных систем, но и делает их растворимыми в диоксане и ТГФ, а при содержании эластичного блока выше 30% — в хлороформе и метиленхлориде.

Замена ароматического дизоцианата на алифатический 1,6-гексаметилендиизоцианат (табл. 3), как и следовало ожидать, приводит к повышению эластичности и снижению механической прочности ТПБУ. Введение полярных звеньев акрилонитрила в состав гибкого блока приводит к обратным последствиям. В табл. 3 представлены также изменения деформационно-прочностных свойств ТПБУ в зависимости от размера олигобутадиенового блока (на примере блок-сополимера, содержащего 50 вес. % ОБД и I). Полученные результаты свидетельствуют о том, что повышение молекулярной массы ОБД от 2000 до 6000 вызывает экстремальное изменение прочностных характеристик с максимумом в области 3000 — 4000. По-видимому, причину таких изменений следует искать в особенностях формирования фазовой структуры в данных ТПБУ, что вызывает необходимость дальнейших структурных исследований.

Исследование сопротивления раздирю показало, что эта характеристика достигает максимальных значений в блок-сополимерах, содержащих 20—50 вес. % эластичного блока.

Таким образом, в результате калориметрического и физико-механического изучения широкого ряда ТПБУ установлено, что свойства таких гетерогенных систем с полным микрофазовым разделением компонентов можно регулировать модификацией как жестких (за счет изменения химического строения диолов и дизоцианатов), так и гибких блоков (путем изменения их размеров), а также варьированием соотношения этих блоков.

ЛИТЕРАТУРА

1. Годовский Ю. К., Бессонова Н. П., Миронова Н. Н. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 2, с. 315.
2. Новоселов Ф. Р., Лужкова Г. В., Анухтина Г. П., Тернавская Г. К., Коган З. Е. В-ка.: Синтез и свойства уретановых эластомеров. Л.: Химия, 1976, с. 16.
3. Коригодский А. Р., Кутепов Д. Ф., Сторожук И. П., Трезевов А. В., Синайский А. Г. А. с. 914576 (СССР). — Опубл. Б. И., 1982, № 11, с. 109.
4. Kashmire M. I., Sheldon R. P. J. Polymer Sci. B. 1969, v. 7, № 1, p. 51.
5. Ношей А., Мак-Грат Дж. Блок-сополимеры. М.: Мир, 1980. 478 с.
6. Kaebel D. H., Cirlin E. H. J. Polymer Sci. Polymer Symp., 1973, v. 43, p. 131.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карапса

Поступила в редакцию
26.III.1983

ON INFLUENCE OF COMPOSITION OF TRIAZINE-CONTAINING POLYBUTADIENE-URETHANE BLOCK COPOLYMERS ON THEIR PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES

Bessonova N. P., Korigodskii A. R., Kutepeov D. F., Godovskii Yu. K.

Summary

The calorimetric and physico-mechanical study of segmented polyurethanes with oligobutadiene flexible blocks has been carried out. Rigid blocks are 4,4'-diphenylmethane diisocyanate elongated by triazine-containing diols. These systems have two glass transition temperatures coinciding with T_g of initial components. This fact points out the complete phase separation of components. The mechanical behaviour of polymers is shown to be changed sharply from properties being characteristic for rigid plastics of properties of rubber-like materials depending on the ratio of flexible and rigid blocks. At the constant content of oligobutadiene blocks the strain-strength properties depend on their dimensions and on the structure of triazine-containing diols. For the content of flexible block above 50 weight % the complex of hysteresis phenomena is observed being characteristic for Mallins-Patrikeev effect.