

УДК 541.64:539(2+3)

© 1989 Т. В. Козлова, М. П. Летуновский, В. В. Жарков

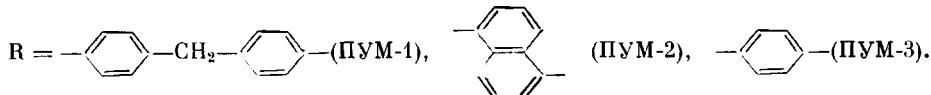
**ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ИЗОЦИАНАТА НА МЕХАНИЧЕСКИЕ
И ОРИЕНТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ**

Исследована зависимость ориентации жестких сегментов и устойчивости к циклическим нагрузкам полиэфируретанмочевина на основе сложного полиэфира, *n*-фенилен-, 1,5-нафтилен- и 4,4'-дифенилметандизоцианатов и H₂O в качестве удлинителя. Показано, что необратимость перестройки и переориентация надструктур из жестких сегментов в образцах на основе 4,4'-дифенилметандизоцианата могут быть причиной их низкой устойчивости к циклическим нагрузкам.

При получении полиуретановых эластомеров (ПУЭ), стойких к длительным циклическим нагрузкам, в качестве изоцианата используют 1,5-нафтилендиизоцианат (НДИ). Все попытки заменить его на 4,4'-дифенилметандизоцианат (МДИ) приводили к ухудшению усталостных свойств ПУЭ [1]. Представляется, что исследование особенностей поведения ПУЭ на основе НДИ при циклических нагрузках поможет в дальнейшем сформулировать общие требования к изменению состава и строения ПУЭ с целью повышения их усталостных характеристик.

Физико-механические свойства ПУЭ определяются особенностями строения физической сетки и возможностью ее перестройки в процессе деформации, которую позволяет контролировать метод ИК-дихроизма. При этом самоассоциированные мочевинные и уретановые группы можно использовать как «метки» для наблюдения за образованием физической сетки при выделении в отдельную микрофазу жестких уретанмочевинных сегментов. По поведению CH₂-групп полиэфира, поглощающих при 2950 см⁻¹, фиксировали поведение гибких сегментов [2].

ПУЭ синтезировали двустадийно на основе полиэтиленбутиленгликольдипината (*M*=2000), МДИ, НДИ или *n*-фенилендиизоцианата (ФДИ) с использованием воды в качестве сшивющего агента. Мольное отношение содержания мочевинных и уретановых групп в полимере (при содержании уретановых групп 0,84 моль/кг) составляло 1,16:1. Исследованные полиуретанмочевины (ПУМ) имели структуру жесткого сегмента (—COONHRNHCONHRNHC_{OO}—), где



Характеристические вязкости полученных полимеров равнялись 1,1 для ПУМ-1 и 0,6 дL/g для ПУМ-2 и ПУМ-3.

Для ИК-измерений использовали пленки, полученные из ПУЭ растворением их в смеси ДМФА+ДМАА (1:1 по объему). Методы приготовления пленок описаны ранее [3]. Спектры регистрировали на спектрометре «Перкин — Эльмер 325»; для исключения влияния поляризации света растянутый образец помещали под углом 45° к щели прибора. Растяжение образцов проводили ступенчато как без снятия нагрузки с образца, так и с разгрузкой после определенной степени растяжения и с увеличением амплитуды деформации на следующей ступени.

Для поляризации света использовали поляризатор ИПП-12 из AgCl. Данные измерений представлены в виде дихроичных отношений *R*, рассчитанных как отношение оптических плотностей полос при параллельной || и перпендикулярной ⊥ поляризации света относительно оси вытяжки.

Кривые растяжения были получены на разрывной машине «Инстрон-1122». Скорость перемещения зажима составляла 50 мм/мин; использовали образцы типа 4 (ГОСТ 270-75).

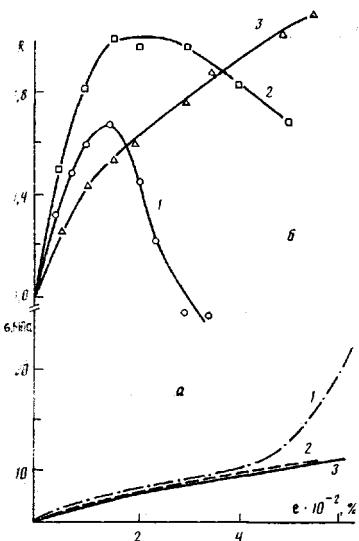


Рис. 1

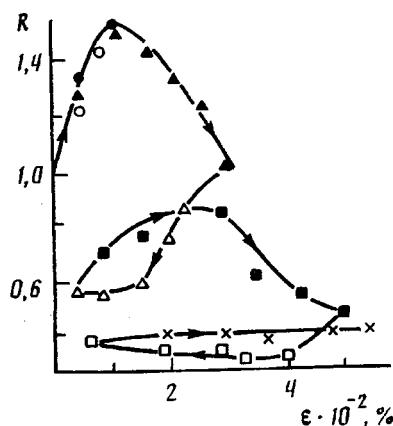


Рис. 2

Рис. 1. Кривые растяжения (а) и изменения дихроизма полосы 1640 см^{-1} (б) в зависимости от ϵ для ПУМ-1 (1), ПУМ-2 (2) и ПУМ-3 (3)

Рис. 2. Изменение дихроизма полосы 1640 см^{-1} при циклическом растяжении образцов ПУМ-1

Наблюдаемые изменения величины дихроизма свидетельствуют об определенной ориентации момента перехода данных колебаний при одностороннем растяжении образцов. Если исходить из пространственного расположения атомов в сегменте ПУМ-2, то наиболее вероятна модель жесткого сегмента с перпендикулярным расположением уретановых и мочевинных групп С=О и NH относительно оси жесткого сегмента. Для жестких сегментов на основе ФДИ и МДИ при наиболее вероятном перпендикулярном расположении связей мочевинной группы С=О и NH относительно оси сегмента направление момента перехода колебаний Амид I и $\nu(\text{NH})$ уретановых групп не могут быть определены однозначно. В связи с этим можно считать, что при значениях дихроизма R полос самоассоциатов мочевинных групп (1640 см^{-1}), больших единицы, жесткие сегменты ориентированы перпендикулярно направлению растяжения, а при $R < 1$ параллельно. При этом дихроизм полос уретановых групп ($\sim 1700 \text{ см}^{-1}$), как и суммарной полосы $\nu(\text{NH})$, может быть значительно ниже R мочевинных групп или иметь обратное направление.

По ИК-спектрам образцы ПУМ-2,3 показывают более высокую степень сегрегации уретановых групп, чем образцы ПУМ-1, у которых полоса самоассоциатов уретановых групп при $\sim 1700 \text{ см}^{-1}$ практически не проявляется. Обработка пленок ПУМ-1 – ПУМ-3 метанолом или отжиг их при 110° не приводит к улучшению степени микрофазового разделения, сопровождающейся обычно смещением максимумов и сужением контуров полос в спектре [4].

При сравнении деформационных (рис. 1, а) и ориентационных (рис. 1, б) кривых соответствие между ними, характерное для микрогетерогенных систем, наблюдается только для образцов на основе МДИ [5]. У ПУМ-2 и ПУМ-3 качественный вид кривых деформации соответствует низкомолекулярным полимерам.

Из зависимости дихроизма полосы 1640 см^{-1} от растяжения ϵ для ПУМ-1 – ПУМ-3 видно (рис. 1, б), что главное отличие между образцами на основе МДИ, выдерживающими до момента появления трещин всего $50\,000$ – $60\,000$ циклов (при $\epsilon=70\%$ и частоте нагружения 2 Гц), и образцами на основе ФДИ и НДИ, трещинообразование в которых начинается после $1 \cdot 10^6$ и $2 \cdot 10^6$ циклов соответственно, состоит в том, что последние во всем интервале удлинений вплоть до разрыва имеют преимущественно перпендикулярную ориентацию жестких сегментов, что наблюдалось ра-

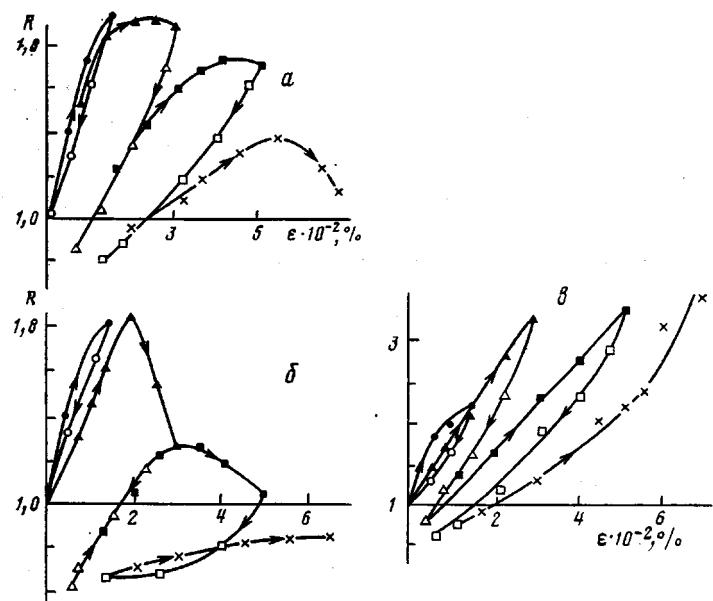


Рис. 3. Изменение дихроизма полос 1640 см^{-1} (а, в) и $\nu(\text{NH})$ (б) при циклическом растяжении ПУМ-2 (а, б) и ПУМ-3 (в)

нее только для полиэфирамидоуретанов [4]. В образцах на основе МДИ переориентация жестких сегментов наблюдается, начиная с $\varepsilon \approx 130\%$, а при 300%-ном удлинении происходит переход к $R < 1$, т. е. к преимущественно параллельной направлению растяжения ориентации жестких сегментов.

Поведение при ориентации гибких сегментов, наблюдаемое по полосе CH_2 -групп при 2950 см^{-1} , для всех образцов почти одинаково в исследованном интервале деформаций ($0,7 < R \leq 1$).

Более детальное изучение ориентации проводили при циклических нагрузках (разгрузках) с увеличением амплитуды деформации (рис. 2, 3). Из рис. 2 зависимости $R = f(\varepsilon)$ для образца на основе МДИ и НДИ (рис. 3, а, б) по полосам при 1640 см^{-1} и $\nu(\text{NH})$ при 3300 см^{-1} , складывающейся из поглощения различных типов ассоциатов мочевинных и уретановых групп, видно, что с каждым последующим циклом растяжения уменьшается содержание перпендикулярно ориентированных сегментов (особенно в ПУМ-1); при этом смещается в область более высоких деформаций максимум перпендикулярной ориентации [5]. После удлинений ПУМ-1 до 300% преимущественной становится параллельная ориентация мочевинных групп жестких сегментов. Для образцов на основе НДИ (рис. 3, а, б) $R < 1$ в деформированном состоянии наблюдается только для суммарной полосы $\nu(\text{NH})$ при $\varepsilon > 500\%$ и полосы Амид I самоассоциатов уретановых групп ($\sim 1700 \text{ см}^{-1}$) при $\varepsilon > 300\%$. У образцов на основе ФДИ полоса 1700 см^{-1} проявляется слабо на фоне интенсивной полосы сложноэфирных групп полиэфира, поэтому за ориентацией ее не следили.

Дихроизм полосы 1635 см^{-1} деформированных образцов при $\varepsilon \geq 500\%$ выше единицы для образцов ПУМ-2 и ПУМ-3 (рис. 3, а, в). Появляющиеся после $\varepsilon \geq 100\%$ остаточные деформации и остаточные ориентации свидетельствуют о разрушении и переориентации структур жестких сегментов с перпендикулярной ориентацией. Остаточный дихроизм полосы $\nu(\text{NH})$ для образцов ПУМ-1 и ПУМ-2 после $\varepsilon = 500\%$ почти одинаков ($R \approx 0,6$), хотя в ПУМ-1 величины $R < 1$ с $\varepsilon > 200\%$, а в ПУМ-2 $R > 1$ до $\varepsilon = 500\%$. Это может быть обусловлено соотношением ассоциатов мочевинных и уретановых NH-групп различного типа в ПУМ-1 и ПУМ-2, так как полоса $\nu(\text{NH})$ для этих полимеров является суммарной. Как нами было показано, мольный коэффициент поглощения ассоциатов уретановых NH-групп в 2 раза выше коэффициента поглощения полосы $\nu(\text{NH})$ ассоциированных мочевинных групп, и при близком содержании мочевинных и уретановых

групп дихроизм суммарной полосы $\nu(\text{NH})$ будет определяться преимущественно ориентацией уретановых групп [3]. Поэтому в ПУМ-1 дихроизм полосы $\nu(\text{NH})$ при $\epsilon > 200\%$ меньше единицы. В ПУМ-3 полоса $\nu(\text{NH})$ разделяется на две компоненты (3300 и 3350 см^{-1}), последняя из которых определяется поглощением уретановых групп, а полоса при 3300 см^{-1} – поглощением мочевинных, что сказывается на их ориентации. Дихроизм полосы 3300 см^{-1} в деформированных образцах больше единицы до $\epsilon = -500\%$, что идентично поведению полосы $\nu(\text{NH})$ в образцах на основе НДИ, в то время как для полосы 3350 см^{-1} уже с $\epsilon \geq 100\%$ наблюдается $R < 1$.

Для образцов на основе НДИ (рис. 3, б) высокий перпендикулярный дихроизм полосы $\nu(\text{NH})$ свидетельствует о примерном совпадении момента перехода уретановых и мочевинных NH-групп и о высокой степени самоассоциации не только мочевинных, но и уретановых групп, которые должны ориентироваться в том же направлении, что и мочевинные [6], хотя величина дихроизма полосы Амид I уретановых групп при 1690 см^{-1} ниже, чем мочевинных при 1640 см^{-1} .

Ориентационный гистерезис, оцененный по полосам Амид I мочевинных групп в интервале $\epsilon = 0 - 300\%$, несколько выше для образцов ПУМ-1, что согласуется с данными по гистерезисному разогреву образцов ПУМ-1 ($\Delta T = 25 - 28^\circ$), превышающему разогрев ПУМ-2 ($\Delta T < 25^\circ$), который был измерен для микроячеистых образцов размером $2 \times 2 \times 2 \text{ см}$. При ухудшении теплоотвода с увеличением размеров образцов повышение температуры внутри них будет выше и может оказывать значительное влияние на перестройку структуры жестких сегментов в ПУМ-1, так как нагревание до 75° растянутых до $\epsilon = 100\%$ образцов ПУМ-1 и ПУМ-2 дает совершенно разные результаты ориентации С=O-групп при 1640 см^{-1} . Если в образцах на НДИ при этом происходит лишь некоторое уменьшение R (от 2,0 до 1,6), то в ПУМ-1 изменяется даже направление ориентации С=O-групп с параллельного на перпендикулярное (R уменьшается от 1,6 до 0,9). Растижение после этого (до $\epsilon = 400\%$) охлажденных и отрелаксированных образцов ПУМ-2 приводит к такому же изменению значений R в зависимости от ϵ , как и для непрогретых образцов. Для ПУМ-1 прогревание пленки при $\epsilon = 100\%$ способствует образованию состояния, соответствующего $\epsilon = 300\%$, после которого образец содержит в основном ориентированные параллельно вытяжке жесткие сегменты.

Таким образом, в ПУМ-2 и ПУМ-3 наблюдается большая обратимость ориентационных процессов, особенно при малых ϵ , в то время как в ПУМ-1 необратимость перестройки может являться причиной низкой устойчивости этих полимеров к циклическим нагрузкам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Кляйман Х., Байер А. Г. // Новые разработки в области полиуретановых эластомеров. Ч. А-3. М., 1984. Доклад С-87.
- Жарков В. В., Конопов Л. И., Козлова Т. В. // Пласт. массы. 1981. № 12. С. 41.
- Козлова Т. В., Жарков В. В. // Поверхностные явления в полимерах. Киев, 1976.
- Гайдук Р. Л. Дис... канд. хим. наук. Киев: ИХВС АН УССР, 1985. 139 с.
- Hoffmann K., Bonart R. // Makromolek. Chem. 1983. B. 184. S. 1329.
- Китухина Г. С., Козлова Т. В., Жарков В. В. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 9. С. 707.

Научно-производственное
объединение «Полимерсинтез»

Поступила в редакцию
28.06.88

T. V. Kozlova, M. P. Letunovskii, V. V. Zharkov

INFLUENCE OF THE STRUCTURE OF ISOCYANATE ON MECHANICAL
AND ORIENTATIONAL CHARACTERISTICS
OF POLYURETHANE RUBBERS

S u m m a r y

The dependence of the orientation of rigid segments and stability towards cyclic loading of polyester urethane ureas on the basis of polyester, *p*-phenylene-, 1,5-naphthylene- and 4,4'-diphenylmethane diisocyanates with H_2O as an elongation agent has been studied. The irreversible character of the rearrangement and the reorientation of superstructures of rigid segments in samples on the basis of 4,4'-diphenylmethane diisocyanate can result in their low resistance towards cyclic loading.