

УДК 541.64:539.2

© 1991 г. А. А. Шипаев, Л. А. Шуманов, Ю. В. Евреинов,
В. А. Шершнев

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ЖЕСТКОГО БЛОКА НА СВОЙСТВА ПОЛИЭФИРУРЕТАНМОЧЕВИННЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

Проведен термомеханический анализ полиэфируретанмочевин с некристаллизующимися жесткими блоками и аморфной гибкой матрицей. Температура стеклования, интервал расстекловывания, модуль сжатия, зависящие от степени фазового разделения, регулируются не только изменением параметра растворимости жесткого блока, но и количеством и расположением «шарнирных групп» в нем. Поведение полиэфируретанмочевинных эластомеров при высоких температурах определяется теми же факторами, а также полярностью жесткого блока. Это отражается на величине температуры начала расстекловывания жесткой фазы и интервала ее расстекловывания, что в итоге определяет работоспособность полиэфируретанмочевинных эластомеров при высоких температурах.

Сегрегированным ПУ присущи свойства как эластомеров, так и термопластов [1]. Температурная область их эксплуатации зависит от температур: стеклования эластичной матрицы T_c и размягчения жесткой фазы $T_{размгч}$.

Влияние состава ПУ на его T_c и $T_{размгч}$ рассмотрено в работах [1–4]. Отмечено существенное влияние природы эластичной матрицы и фазового разделения в системе на T_c сегментированных ПУ. Что касается влияния жестких блоков на температурное поведение эластомеров, то большая часть работ посвящена эластичным ПУ с кристаллизующимися жесткими блоками [2]. Для эластомеров с аморфными жесткими блоками показано, что их температура размягчения возрастает с ростом полярности жесткого блока [3, 4]. Вместе с тем в литературе не рассматривается влияние на термомеханическое поведение такого фактора, как наличие «шарнирной группы» в жестком блоке, хотя он может влиять на свойства теплостойких полимеров [5].

Цель настоящей работы — исследование влияния некристаллизующихся уретанмочевинных блоков, как содержащих шарнирные группы, так и не содержащих их, на термомеханические свойства эластомеров с аморфной эластичной матрицей. Уточняется также критерий оценки полимеров для работы в условиях повышенных температур.

Объектами исследования служили полиэфируретанмочевины (ПЭУМ) на основе простого олигоэфирдиола с $M=1,6 \cdot 10^3$ (ПФОП-15), представляющего собой статистический сополимер ТГФ и оксида пропилена, взятых в соотношении 85 : 15 [6]. При этом варьировали диамин и дизоцианат следующим образом. Для получения жестких блоков, не содержащих шарнирные группы CH_2 между ароматическими ядрами, применяли 2,4-толуилдиизоцианат (ТДИ) и диаминотриэтилбензол (ДАТЭБ), толуилдиамин (ТДА) или 2,5-диаминохлорбензол (ДАХБ). Для получения жестких блоков, содержащих в своем составе шарнирные группы между ароматическими ядрами, применяли ТДИ и 3,3-дихлор-4,4-диаминодифенилметан (ДХДАДФМ), дифенилметандизоцианат (ДФМДИЦ) и ДХДАДФМ, ДФМДИЦ и ДАХБ. Структурные формулы жестких блоков полученных эластомеров с разбивкой по группам приведены в табл. 1. Жесткие блоки эластомеров группы 1 не содержат шарнирных групп, а жесткие блоки эластомеров группы 2 содержат различное их количество.

Синтез ПЭУМ осуществляли в две стадии: на первой получали преполимер путем взаимодействия ПФОП-15 с дизоцианатом в соотношении 1 : 2, который затем

Таблица I

Структурные формулы жестких блоков

Эластомер	Структурная формула жесткого блока
Группа 1	
1.1	
1.2	
1.3	
Группа 2	
2.1	
2.2	
2.3	

отверждали диамином в течение 5 ч при 120°. В полученных эластомерах мольное соотношение олигоэфирдиол : диизоцианат : диамин составляло 1 : 2 : 1.

Термомеханический анализ (TMA) эластомеров проводили на автоматической установке УИП-70 [7, 8] в интервале температур -100...+250° методом пенетрации при постоянно действующих напряжениях 3,0 и 0,3 МПа и в режиме импульсного сжатия. В последнем случае напряжение сжатия 0,32 МПа накладывалось на постоянную составляющую 0,08 МПа на 8 с с периодичностью 2 мин. Скорость нагревания 1,25 К/мин. Высота образца цилиндрической формы 5 мм. Полученные данные обрабатывали по методике [7].

На рис. 1 для эластомера 2.1 приведена зависимость общей H (кривая 1) и упругой H_y (кривая 2) деформируемости от температуры при импульсном нагружении. Значения H резко возрастают при достижении T_c и достигают максимума при $T_{\text{в.з.}}$, что свидетельствует о завершении процесса расстекловывания в эластичной матрице. При дальнейшем повышении температуры значения $H = H_y$ снижаются. Это указывает на повышение модуля, характерное для поведения высокоэластичных материалов.

При температуре $T=t_1$, скорость снижения H заметно уменьшается при неизменном понижении H_y . Это свидетельствует о том, что часть де-

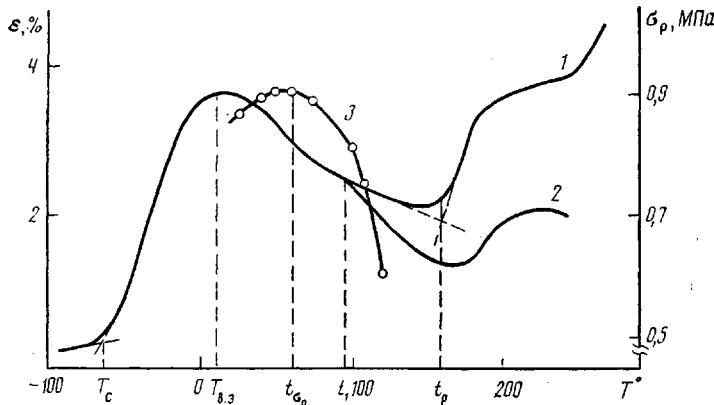


Рис. 1. Термомеханические кривые для эластомера с жестким блоком 2.1. Показаны общая деформируемость H при импульсном нагружении (1), упругая составляющая деформируемости H_y (2) и изменение релаксационного модуля (3)

формации не успевает отрелаксировать после снятия нагрузки. Появление вязкой составляющей указывает на начало процесса расстекловывания в жесткой фазе. При $T > t_p$ H сначала резко растет, а затем практически не изменяется. Поведение H_y аналогично. Такой характер изменения H и H_y выше t_p не позволяет рассматривать данную температуру как температуру текучести. Температура размягчения обусловлена главным образом процессом расстекловывания жесткой фазы, а не течением материала. Последнее, по-видимому, происходит при более высокой температуре. Такой вид термомеханической кривой показывает, что мы имеем дело с сегрегированной двухфазной системой [9]. В работе [10] с помощью метода малоуглового рентгеновского рассеяния подтверждается сегрегация фаз и образование доменной структуры для полидиенуретанмочевинного эластомера с жестким блоком 2.1 (табл. 1). Нами проведена оценка $T_{разм}$ уретанмочевинных эластомеров с жестким блоком 2.1 методом ТМА в режиме постоянно действующего напряжения 0,3 МПа. Для эластомера на основе олигодиендиола с $M=2 \cdot 10^3$ и указанным жестким блоком $T_{разм}=184^\circ$ при содержании жесткой фазы $\varphi_{ж}=0,235$, а для олигодиендиола с $M=3 \cdot 10^3$ и тем же жестким блоком, но при $\varphi_{ж}=0,17$ $T_{разм}$ была той же. При этом характер термомеханической кривой не изменился. Замена олигодиендиола на олигоэфирдиол ПФОП-15 не изменила $T_{разм}$.

Полагают, что при одной и той же природе эластичных блоков T_c эластичной матрицы и интервал ее расстекловывания $\Delta T=T_{g,3}-T_c$ зависят от содержания в ней жестких блоков, т. е. определяются степенью их сегрегации. Чем выше степень сегрегации жестких блоков, тем уже интервал расстекловывания и ниже температура стеклования [11]. В некоторых работах [12, 13] влияние сегрегированных жестких блоков сопоставляется с влиянием активного наполнителя, поэтому модуль более сегрегированных систем выше.

Известно, что степень совместности полимеров определяется, в частности, близостью значений параметров растворимости. Возможно, этот фактор будет определять и взаиморастворимость фаз в сегментированном мочевинуретановом эластомере. Нами были рассчитаны параметры растворимости δ жестких блоков по методике [14], исходя из плотности энергии когезии, при условии отнесения ее к ван-дер-ваальсовому объему атомов. Точность этой методики для целей ранжировки жестких блоков вполне приемлема. Результаты расчета приведены в табл. 2. Как видно, рост δ коррелирует с повышением полярности указанных блоков. Значение δ олигоэфирного блока составляет $14,97$ ($\text{МДж}/\text{м}^3$) 0,5 , т. е. значительно ниже параметров растворимости жестких блоков.

В табл. 2 также указаны величины деформации сжатия $\varepsilon_{сж}$, определенные ТМА при температуре, превышающей T_c на 100° , в области высокоэластического состояния. Анализ данных ТМА по первой группе эласто-

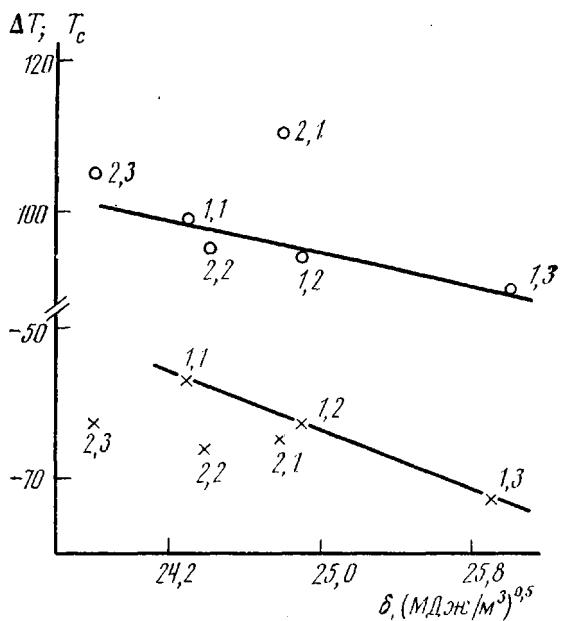


Рис. 2. Влияние параметра растворимости жесткого блока на интервал расстекловывания гибкой матрицы ΔT (кружки) и температуру стеклования эластичной матрицы T_c (крестики)

меров с жесткими блоками, не содержащих шарнирные группы, показал, что с повышением параметра растворимости (полярности) жесткого блока несколько сужается интервал расстекловывания эластичной матрицы и снижается температура стеклования (рис. 2), и растет сопротивление сжатию (табл. 2). Это обусловлено тем, что с увеличением параметра растворимости жесткого блока возрастает степень его сегрегации. Далее глубина сегрегации зависит не только от δ (полярности) жесткого блока, но и от количества и порядка расположения шарнирных групп. Наибольшее отклонение наблюдается в случае эластомера 2.1, где шарнирная группа разбивает жесткий блок на части с двумя ароматическими ядрами, хотя в нем параметр растворимости больше, чем у эластомеров 2.2 и 2.3, а длина жесткого блока в целом меньше. У эластомера 2.2 сохраняется структура внутри жесткого блока, подобная структуре жесткого блока из группы 1 и поэтому наблюдается меньшее отклонение от рассмотренной выше зависимости (рис. 2).

Из литературных данных о делении полимеров одного класса на группы по признаку наличия и места расположения шарнирной группы за-служивает внимания физическая модель [15], показывающая, что перестановка и введение гибких связей при учете взаимодействия между це-

Таблица 2

Экспериментальные и расчетные данные исследуемых эластомеров

Эластомер	δ , (МДж/м³) ^{0,5}	T_c^0	$\Delta T^0 = T_{B,D} - T_c$	ϵ , %	$T_{\text{расчет}}$	$T_{\text{размягч}}^0$ при стати- ческом на- гружении, МПа	t_p^0 при импульсном нагружении		$T_p - T_c$ при стати- ческом на- гружении, МПа	t_1^0	t_{sp}^0
							0,3	3,0			
1.1	24,3	-57	99	4,12	187,0	182	181	170	239	238	115
1.2	24,9	-63	94	3,11	213,0	186	180	171	251	245	110
1.3	25,9	-73	90	2,20	288,5	192	183	186	265	256	120
2.1	24,8	-65	110	3,51	283,0	184	167	162	247	230	96
2.2	24,4	-66	95	2,96	316,0	209	186	201	275	252	118
2.3	23,8	-63	105	3,36	307,0	207	182	195	270	245	109

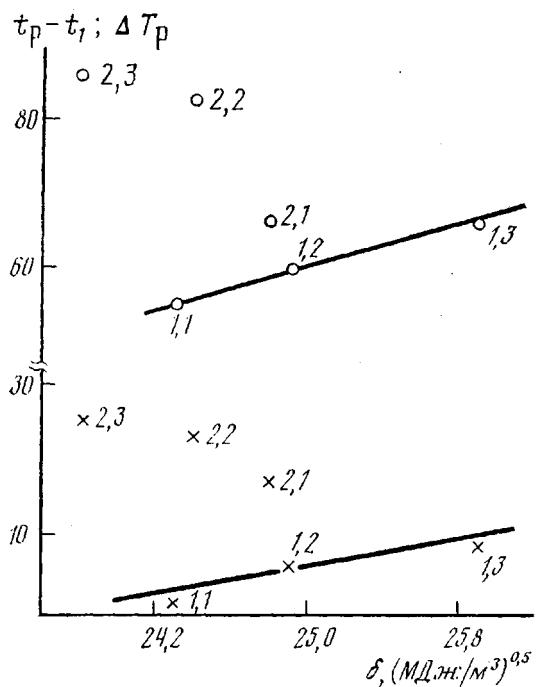


Рис. 3. Влияние параметра растворимости жесткого блока на интервал расстекловывания жесткой фазы $t_p - t_1$ (кружки) и величину изменения температуры размягчения при десятикратном изменении нагрузки ΔT_p (крестики)

ями по поперечным группам регулирует число степеней свободы такой системы.

Рассмотрим влияние строения жесткого блока на свойства эластомера в области более высоких температур, ограничивающих интервал высокоэластической деформации. Последний будет определяться устойчивостью доменов из жестких блоков к действию температур [4]. Эти домены представляют собой аморфную микрофазу полимера. Ее T_c может быть рассчитана по аналогии с расчетом T_c полимера в застеклованном состоянии [14].

Вычисленные нами температуры стеклования $T_{\text{расчет}}$ для рассматриваемых структур жестких блоков представлены в табл. 2. Полученный ряд температур коррелирует с рядом температур размягчения, полученным при термомеханическом анализе с удельной статической нагрузкой 0,3 МПа и при термомеханическом анализе импульсного нагружения (табл. 2). Однако при проведении эксперимента с удельной статической нагрузкой 3,0 МПа наблюдается инверсия мест в указанном ряду (табл. 2). Чувствительность T_p к изменению нагрузки возрастает по 1-й группе эластомеров с увеличением параметра растворимости, а по 2-й — с увеличением числа шарнирных групп в блоке (рис. 3). Таким образом, чувствительность T_p к изменению нагрузки в большей степени зависит от числа шарнирных групп, чем от параметра растворимости.

Интервал высокоэластического состояния, определенный ТМА при разных статических напряжениях для каждого эластомера (табл. 2), зависит также от наличия шарнирных групп в жестком блоке и параметра его растворимости.

Наряду с расширением интервала высокоэластичности возрастание δ (или полярности) и особенно возрастание числа шарнирных групп в блоке ведет к смещению области работоспособности эластомера в сторону более низких напряжений.

Необходимо отметить, что речь шла об интервале $T_p - T_c$, определенном методом ТМА. Однако, как было показано, материалы с одинаковой по величине T_p ведут себя в условиях повышенных температур по-разно-

му. Это связано с тем, что домены жестких блоков разных структур имеют разный интервал расстекловывания. Отмеченная температура t_1 при ТМА импульсного нагружения является той температурой, при которой начинается процесс расстекловывания жесткой фазы при данной нагрузке. На рис. 1 (кривая 3) представлена в общем виде зависимость релаксационного модуля исследуемых эластомеров при деформации, равной 50%, и длительности нагружения 1 ч. Здесь t_{σ_p} — температура, при которой величина релаксационного модуля начинает падать. Соответствующие значения для каждого эластомера приведены в табл. 2. Ряд, составленный из величин t_{σ_p} , ранжируется согласно ряду, составленному из величин t_1 , а не температур размягчения эластомеров T_p . Интервал расстекловывания жесткой фазы в группе 1 эластомеров возрастает с ростом параметра растворимости жесткого блока, а во 2-й — с ростом количества шарнирных групп в нем (рис. 3).

Наличие шарнирных связей в структуре повторяющегося звена теплостойкого полимера в существенной мере снижает область их работоспособности как по температуре, так и по напряжению [14].

Таким образом, температура размягчения ПЭУМ эластомера не является достаточным критерием оценки теплостойкости при выборе его в качестве конструкционного материала для работы в области повышенных температур, а необходимо учитывать еще глубину области расстекловывания аморфной жесткой фазы. На теплостойкость и механические свойства ПЭУМ эластомеров оказывают влияние не только химическая природа жесткого блока, но и в не меньшей степени наличие метиленовых групп между ароматическими кольцами, выполняющих роль шарниров в структуре жестких блоков.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Керча Ю. Ю., Липатов Ю. С. // Успехи химии. 1977. Т. 46. № 2. С. 320.
2. Редмэн Р. П. // Композиционные материалы на основе полиуретанов/Под ред. Бьюиста Дж. М. М., 1982. С. 237.
3. Виленский В. А., Керча Ю. Ю., Липатов Ю. С., Безрук Л. И., Шевченко В. В. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 2. С. 262.
4. Bonart R., Morbitzer L., Rinke S. // Kolloid-Z. und Z. für Polymere. 1970. В. 240. № 1/2. Р. 807.
5. Аскадский А. А., Матвеев Ю. И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М., 1983. 248 с.
6. Шуманов Л. А., Дронова А. Н., Матвеева Т. Н., Галата Л. А. // Тез. докл. III Всесоюз. конф. по химии и физикохимии олигомеров. Черноголовка, 1986. С. 120.
7. Тейтельбаум Б. Я. Термомеханический анализ полимеров. М., 1979. 234 с.
8. Мельникова О. Л., Клыкова В. Д., Евреинов Ю. В., Кулезнев В. Н. // Коллоид. журн. 1981. Т. 13. № 4. С. 666.
9. Апухтина Н. П., Тейтельбаум Б. Я., Черкасова Л. А., Ягфарова Т. А., Палихов Н. А. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 23. № 11. С. 2481.
10. Lipatov V. S., Dmitruk N. V., Tsukruk V. V., Shilov W., Priss L. S. // J. Appl. Polym. Sci. 1984. V. 29. № 6. P. 1919.
11. Керча Ю. Ю., Липатов Ю. С., Крафчик С. С., Виленский В. А., Шевченко В. В., Васильевская Г. А. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 7. С. 1596.
12. Годовский Ю. Н., Бессонова Н. П., Миронова Н. Н. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 2. С. 296.
13. Estes L. M., Looper S. L., Tobolsky A. V. // J. Macromolec. Sci. Rev. Macromolec. Chem. 1970. V. 4. № 2. P. 313.
14. Аскадский А. А. Структура и свойства теплостойких полимеров. М., 1983. С. 248.
15. Кузнецов Н. П., Бессонов М. И., Киселева Т. М., Котон М. М. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 9. С. 2034.

Научно-исследовательский институт
шинной промышленности

Поступила в редакцию
15.11.90

Московский институт тонкой
химической технологии
им. М. В. Ломоносова

A. A. Shipaev, L. A. Shumanov, Yu. V. Yevreinov,
V. A. Shershnev

INFLUENCE OF THE CHEMICAL STRUCTURE
OF THE RIGID BLOCK ON PROPERTIES OF POLYESTER
UREAURETHANE ELASTOMERS

S u m m a r y

Polyester ureauethanes (PEUU) having noncrystallizable rigid blocks and amorphous flexible matrices have been studied by the thermomechanical analysis method. Glass transition temperature, the devitrification range, modulus of compression dependent on the degree of the phase separation are shown to be regulated not only by the change of the parameter of the rigid block solubility, but also by the amount and disposition of the «hinge» groups. The behaviour of PEUU elastomers at high temperatures depends on the same factors and on the polarity of the rigid block and manifests in the value of temperature of beginning of the rigid phase devitrification and in the devitrification range affecting the serviceability of PEUU elastomers at high temperatures.