

УДК 541.64.539(2+3)

ИЗМЕНЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ СЕТКИ СЕГМЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ В УСЛОВИЯХ ИХ ДЕФОРМИРОВАНИЯ

© 1995 г. В. В. Терешатов

Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук

614600 Пермь, ул. Ленина, 13

Поступила в редакцию 25.08.94 г.

Рассмотрено влияние деформирования на физическую сетку сегментированных полиуретанов, узлами которой являются домены жестких блоков. Предложен способ определения параметров сетки таких эластомеров, позволяющий проследить изменение этих параметров при растяжении образца. Показано, что при высоких деформациях сегментированных полиуретанов может наблюдаться интенсивное разрушение физической сетки, сопровождающееся значительным увеличением ММ эластически активных цепей.

Общепринятые представления о структуре и свойствах сегментированных полиуретанов (СПУ) во многом базируются на микрофазовом разделении и его влиянии на свойства эластомеров [1 - 4]. Сегрегация жестких сегментов в полиуретановых эластомерах приводит к образованию специфической физической сетки, узлы которой – жесткие домены – устойчивы в широком интервале температур. Наличие прочной физической сетки отчасти сближает линейные СПУ со сшитыми каучуками. В общем случае в пространственной сетке СПУ могут быть и химические сшивки (например, при избытке динозианата, использовании трехфункционального сивающего агента). Отмеченное обстоятельство затрудняет оценку отдельных параметров сетки таких материалов.

В последнее время появилось несколько публикаций [5 - 7], в которых специально рассмотрен вопрос оценки параметров химической и физической сетки СПУ. Для определения этих параметров методом Клаффа-Глэдинга [8] используют образцы, равновесно набухшие в двух растворителях различной полярности. В качестве таких растворителей могут быть использованы толуол, набухание в котором не затрагивает домены, и трибутилfosфат (ТБФ), полностью разрушающий домены жестких блоков [5 - 7]. Исходя из данных равновесного модуля сжатия при малых деформациях (до 10%) набухших до равновесия в толуоле образцов, определяют общую эффективную концентрацию N_{dx} эластически активных цепей, обусловленных химическими сшивками и физической сеткой, узлами которой являются домены. С использованием образцов, набухших до равновесия в ТБФ, определяют параметр N_x химической сетки СПУ [7]. Параметр N_d физической сетки, обусловленной жесткими доменами,

находят по разности $N_{dx} - N_x = N_d$ и рассчитывают эффективную ММ гибких цепей между узлами этой сетки $M_c^d = \rho/N_d$, где ρ – плотность эластомера. Оценку параметров сетки в указанных работах проводили на образцах, не подвергавшихся предварительно механическим воздействиям. С ростом деформации возможны перестройка, последовательное разрушение доменов, а также протекание процессов микросегрегации [2, 4, 9]. Если структурные изменения в сегментированных эластомерах сопровождаются разрушением доменов с переходом части жестких сегментов в гибкую полимерную матрицу или извлечением из жестких доменов гибких блоков – дефектов структуры [4], то это должно проявиться в изменении параметров сетки N_{dx} , N_d (или M_c^d).

Для оценки параметров сетки эластомеров в условиях деформирования необходима разработка соответствующего методического подхода. Постановка исследований в данной работе основывалась на предположении, что процесс разрушения физической сетки СПУ при растяжении является необратимым (по крайней мере при комнатной температуре).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Параметры сетки полиуретановых эластомеров определяли следующим образом. Из рабочей части образцов (лопаток) непосредственно после растяжения до заданной величины относительной деформации ε (через ~1 мин после деформирования) вырезали таблетки. Часть из них сразу помещали в толуол, другую часть – через 1 ч и через 1 сутки хранения при $25 \pm 1^\circ\text{C}$. Оставшиеся таблетки через те же промежутки времени τ помещали в ТБФ и выдерживали до равновесного набухания. Параллельно с этим при $25 \pm 1^\circ\text{C}$ в

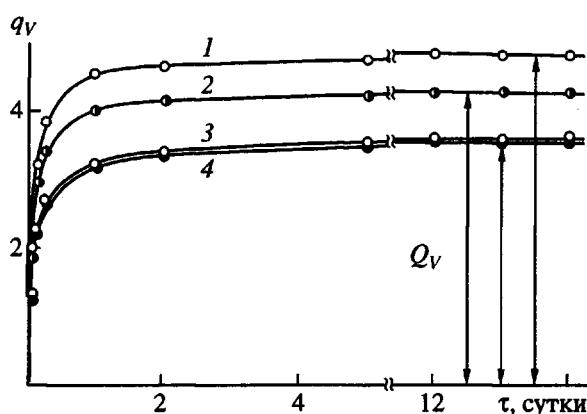


Рис. 1. Кинетические кривые набухания образцов СПУ-1 в толуоле при 25°C после их деформирования до $\epsilon = 700$ (1), 500 (2) и 100% (3) через 24 ч после снятия нагрузки; 4 – тот же образец до деформации. Размеры “сухих” образцов $(h_0/D_0) \times 10^3$ и набухших до равновесия $(h_r/D_r) \times 10^3$ соответственно (м): 1 – 2.97/11.44 и 5.37/20.59, 2 – 2.92/11.39 и 5.07/19.95, 3 – 3.04/11.51 и 5.04/19.23, 4 – 3.01/11.40 и 4.97/18.89.

толуол и ТБФ помещали нерастянутые образцы. Оценку параметров сетки полиуретановых эластомеров с использованием образцов, набухших в толуоле и ТБФ, проводили по методике [7].

Параметры сетки СПУ N_{dx} и N_x рассчитывали по формуле

$$N_{dx} = \frac{h_0 S_n}{3 A_0 R T},$$

где h_0 и A_0 соответственно высота и площадь поперечного сечения “сухого” образца (таблетки), S_n – тангенс угла наклона прямой нагрузка–равновесная деформация сжатия набухшего до равновесия образца, R – универсальная газовая постоянная, T – температура (К). Перед испытанием все образцы выдерживали в толуоле 12–15 суток и в ТБФ не менее 25 суток (до достижения равновесия). Относительную деформацию образцов варьировали от 100% до деформации при разрыве. Образцы растягивали при температуре $23 \pm 1^\circ\text{C}$ и скорости растяжения $v = 0.28 \text{ см}^{-1}$.

Для синтеза полиуретановых эластомеров использовали промышленный форполимер СКУ-ДФ-2 с $M = 2400$, полученный взаимодействием олигобутадиендиола с двойным избыtkом 2,4-толуилендиизоцианата. Эластомер СПУ-1 синтезировали путем отверждения СКУ-ДФ-2 смесью метилен-бис- α -хлоранилина (Диамет X) с олигобутадиендиолом ($M \approx 2100$). Мольное соотношение компонентов в реакционной массе 1.05 : 0.5 : 0.5 соответственно. Диамет X предварительно растворяли в эквимольном количестве олигобутадиендиола при $90 \pm 2^\circ\text{C}$. Композиция СПУ-2

отличалась от СПУ-1 тем, что в нее дополнитель но вводили 10% диоктилдипината. Последний использовали в качестве растворителя Диамета X. Эластомер СПУ-3 получали путем отверждения СКУ-ДФ-2 раствором Диамета X в олигокситетраметиленгликоле (с $M \approx 1000$). Мольное соотношение СКУ-ДФ-2 : Диамет X : олигокситетраметиленгликоль составляет 1.07 : 0.5 : 0.5.

Для сравнения был также изготовлен пространственно спиральный полибутадиенуретан (ПБУ-1) без использования Диамета X для отверждения. На 1.15 моля СКУ-ДФ-2 брали 0.2 моля Лапрола 373 и 0.8 моля олигобутадиендиола. В такого типа материалах практически отсутствует жесткая микрофаза ($N_d = 0$); величина параметра сетки, определенная на образцах, набухших в толуоле и ТБФ, одинакова и равна N_x [7]. Отверженные в течение 4 суток при $80 \pm 1^\circ\text{C}$ образцы перед испытаниями дополнительно выдерживали до 30 суток при $25 \pm 1^\circ\text{C}$. Плотность используемых в работе растворителей определяли на автоматическом цифровом измерителе плотности ВИП-2 при $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования кинетики набухания образцов СПУ в толуоле и ТБФ после их деформирования и снятия нагрузки показали, что характер кинетических кривых свободного (без воздействия внешних сил) набухания этих образцов такой же, как и исходных. В изученных условиях все исследуемые образцы достигали равновесного набухания (рис. 1).

Измерения размеров образцов до и после набухания, а также после испарения растворителя показали, что при достижении равновесия набухание таблеток во всех направлениях одинаково: высота h и диаметр D таблеток возрастают в $\varphi_2^{-1/3}$ раз (φ_2 – объемная доля полимера в набухшем геле). Независимо от того, подвергался эластомер предварительному нагружению до набухания или нет, в условиях равновесного набухания он проявляет себя как макроскопически изотропный и однородный материал. Все это позволило оценивать параметры сетки СПУ после деформирования, как и параметры сетки исходных образцов.

Из данных, представленных в табл. 1, видно, что значения параметров сетки исследуемых эластомеров не зависят от продолжительности их выдержки при комнатной температуре перед свободным набуханием в толуоле и ТБФ (1 мин, 1 или 24 ч). В дополнение к этому были определены значения параметров сетки СПУ после их растяжения до 700%, выдержки 29 суток при комнатной температуре без нагрузки и последующего набухания в указанных растворителях.

Физическая сетка СПУ после их растяжения до заданной деформации сохраняет свои параме-

тры без изменения в течение длительного времени, что соответствует литературным данным о необратимом характере перестройки структуры СПУ в условиях механического нагружения при указанной температуре [4, 9]. Выявленная особенность физической сетки сегментированных эластомеров позволяет достаточно просто оценить значения ее параметров в процессе деформирования указанных материалов. Для этого достаточно растянуть исследуемые образцы до данной деформации и после снятия нагрузки и восстановления первоначальной длины образцов (лопаток) определить параметры их сетки с использованием приведенной выше формулы (подробно методика изложена в работе [7]).

Небольшое деформирование (до 100%) не влияет на параметры сетки исследуемых материалов, что согласуется с общепринятыми представлениями об отсутствии разрушения жестких доменов на начальной стадии деформирования СПУ [2, 9]. Деформирование более чем до 300% приводит к значительному изменению суммарного эффективного параметра сетки N_{dx} . Химическая сетка СПУ-1 и СПУ-3 при данной скорости растяжения ($v = 0.28 \text{ см}^{-1}$) практически не изменяется. Снижение эффективной концентрации эластически активных цепей при растяжении СПУ-1 обусловлено только разрушением физической сетки (табл. 1).

В эластомере СПУ-2 нет химических сшивок (материал растворяется в ТБФ), поэтому параметр его сетки, определенный на образцах, набухших до равновесия в толуоле, является параметром N_d . При растяжении СПУ-2 до разрыва ($\epsilon = 850\%$) величина N_d снижается в 3 раза и соответственно возрастает эффективная ММ гибких цепей между узлами сетки (рис. 2): M_c^d увеличивается с 8.0×10^3 до 2.6×10^4 . Наиболее ярко разрушение физической сетки проявляется при растяжении СПУ-1, деформация при разрыве которого достигает 1100%. При этой деформации эффективная длина гибких цепей между узлами физической сетки эластомера ($M_c^d = 3.2 \times 10^4$) почти в 6 раз превышает исходную величину.

Автором была проведена оценка параметров сетки более десяти СПУ с олигоэфирными и олигодиеновыми гибкими сегментами (при разных уровнях деформации, температуры и скорости растяжения). Во многих случаях, судя по величине параметра M_c^d , при высоких деформациях частично разрушается физическая сетка СПУ. Вместе с тем значительное изменение параметра M_c^d (или N_d) при растяжении полиуретанов, как выяснилось, не является обязательным. Примером являются данные по величине параметров сетки СПУ-3, отличающегося от СПУ-1 наличием не только олигодиеновых, но и олигоэфирных гиб-

Таблица 1. Параметры пространственной сетки СПУ до и после деформирования

$\epsilon, \%$	$\tau, \text{ч}$	$N, \text{моль}/\text{м}^3$					
		N_{dx}		N_x	N_d	N_{dx}	N_x
		СПУ-1		СПУ-2		СПУ-3	
0		206	36	120	241	64	90
100	1/60	204	37	120	239	64	91
	24	202	37	116	240	65	88
300	1/60	169	35	92	239	65	91
	24	173	36	95	237	62	90
500	1/60	145	36	64	242	64	90
	1	149	36	67	245	64	93
	24	143	36	66	244	63	90
	700	115	36	46	227	63	—
700	24	115	36	44	225	63	—
	696	118	37	47	227	64	—
850**	1/3*	209	38	123	243	—	—
	1/60	—	—	37	—	—	—
1100**	1/60	65	35	—	—	—	—
	1	66	36	—	—	—	—
	24	67	36	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—

* Образцы перед набуханием в растворителях выдерживали 25 мин при 150°C, а затем 24 ч при 20°C.

** Разрывная деформация образца.

ких сегментов (табл. 1, рис. 2). Значения параметра M_c^d физической сетки недеформированных образцов СПУ-1 и СПУ-3 близки, а при высоких деформациях резко различаются (рис. 2). Пара-

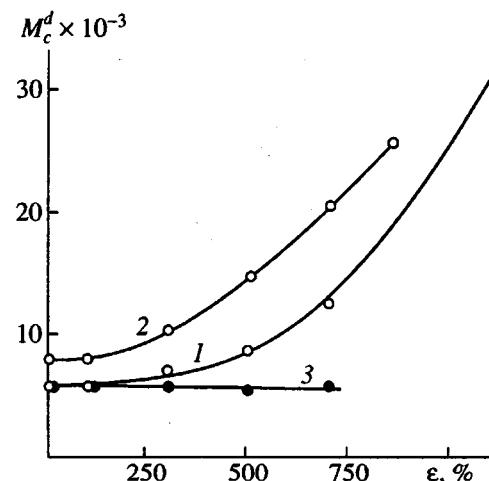


Рис. 2. Зависимость эффективной ММ гибких цепей между узлами физической сетки M_c^d эластомеров СПУ-1 (1), СПУ-2 (2) и СПУ-3 (3) от их относительной деформации ϵ .

Таблица 2. Равновесное набухание СПУ в толуоле и ТБФ до и после деформирования

$\epsilon, \%$	$\tau, \text{ч}$	Значения Q_V						
		толуол				ТБФ		
		СПУ-1	СПУ-2	СПУ-3	ПБУ-1	СПУ-1	СПУ-2	СПУ-3
0		3.54	4.76	3.31	6.22	7.49	∞	4.29
100	1/60	3.56	4.76	3.27	6.16	7.39	∞	4.23
	24	3.62	4.83	3.30	6.25	7.41	∞	4.22
300	1/60	3.95	5.40	3.37	6.15	7.58	∞	4.24
	24	3.90	5.34	3.40	6.20	7.51	∞	4.32
500	1/60	4.28	6.46	3.30	6.21	7.52	∞	4.25
	1	4.22	6.33	3.25	6.10	7.48	∞	4.30
	24	4.31	6.37	3.24	6.19	7.44	∞	4.33
700	1/60	4.87	7.68	3.48	—	7.46	∞	4.30
	24	4.87	7.75	3.55	—	7.54	∞	4.29
	696	4.76	7.62	3.51	—	7.35	∞	4.34
	1/3*	3.49	4.69	3.35	—	7.31	∞	4.28
850**	1/60	—	8.49	—	—	—	∞	—
1100**	1/60	6.40	—	—	—	7.60	—	—
	1	6.35	—	—	—	7.49	—	—
	24	6.32	—	—	—	7.51	—	—

* Образцы перед набуханием в растворителях выдерживали 25 мин при 150°C, а затем 24 ч при 20°C.

** Разрывная деформация образца.

метр M_c^d сетки СПУ-3 практически не зависит от деформации (деформация СПУ-3 при разрыве равна 730%). Заметное увеличение M_c^d физической сетки СПУ-1 наблюдается уже при деформации 300%, при деформации 700% величина M_c^d возрастает более, чем в 2 раза. В общем случае, по-видимому, не исключено и снижение параметра M_c^d (соответственно увеличение N_d) при деформировании сегментированных эластомеров, если при этом протекают процессы структурообразования. В работе [10] в итоге комплексного изучения молекулярной и надмолекулярной структуры СПУ, в которых в качестве отвердителя форполимера СКУ-ДФ-2 использовали Диамет X, нами доказано, что величина параметра N_d (а, следовательно, и M_c^d) пропорциональна интенсивности полосы поглощения и индексу водородных связей самоассоциированных мочевинных групп уретанмочевинных жестких сегментов в доменах жестких блоков. Параметр N_d однозначно связан с микрофазовым разделением в СПУ и является эффективным параметром физической сетки, узлы которой – жесткие домены.

Физическая сетка СПУ после их деформирования способна восстанавливаться в результате термостатирования при повышенной температуре.

Например, после деформирования образцов СПУ-1 и СПУ-2 до 700% и последующего термостатирования их 20 мин при 150°C и 24 ч при 25°C значение параметров сетки N_{dx} и N_d приближается к исходному – до деформирования образцов (табл. 1).

В тех случаях, когда в результате деформирования образцов изменяются параметры сетки СПУ, изменяется и их равновесное набухание Q_V в толуоле, которое тем больше, чем меньше величина параметра N_{dx} . Наибольшее увеличение Q_V (в ~2 раза) наблюдается при растяжении СПУ-1 до $\epsilon = 1100\%$ (табл. 2). Деформирование СПУ-3 не приводит к заметному изменению набухания этого эластомера в толуоле, так же как и величины параметров сетки. Равновесное набухание в ТБФ, разрушающем домены жестких блоков, как и параметр N_x , не зависит от величины деформации исследуемых СПУ.

Как и следовало ожидать, равновесное набухание в толуоле эластомера ПБУ-1, не содержащего уретанмочевинных жестких сегментов, не зависит от уровня деформирования (табл. 2). Параметр сетки, определенный на образцах, набухших в толуоле, в данном случае является параметром химической сетки N_x эластомера (табл. 1).

С использованием данного подхода к оценке параметров сетки полиуретановых эластомеров

Таблица 3. Равновесное набухание в растворителях при 25°C образцов СПУ-1 до и после растяжения (расчетные и экспериментальные данные)

Растворитель	ρ_1 , кг/м ³	$V_1 \times 10^3$, м ³ /кмоль	$Q_V(\epsilon = 0)$	$x_1(\epsilon = 0)$	$Q_V(\epsilon = 700\%)$		$Q_V^\tau(\epsilon = 700\%)$	$Q_V^\tau(\epsilon = 0)$
					расчет	эксперимент		
Толуол	862	107	3.54	0.32	5.06	4.87	—	—
ДБФ	1043	266	1.12	0.56	1.47	1.53	4.85	3.49
<i>n</i> -Октан	698	164	0.79	0.75	0.90	0.93	4.94	3.60
Циклогексан	774	109	1.46	0.60	1.78	1.95	4.99	3.63
<i>n</i> -Ксиол	858	124	2.94	0.36	4.17	3.93	4.81	3.52
Бутилацетат	876	133	2.28	0.44	3.13	2.97	5.12	3.69
ДОС	912	468	1.21	0.38	1.60	1.71	5.10	3.63
ДОА	924	402	1.49	0.32	2.19	2.18	5.00	3.61
ДГС	923	340	1.74	0.30	2.55	2.44	5.01	3.59
ДГФ	1001	334	1.25	0.47	1.71	1.74	4.79	3.47
ДБКФ	976	347	4.48	—	—	4.51	9.92	9.98

и уравнения Флори–Ренера был проведен расчет равновесного набухания СПУ-1 (после его деформирования до 700%) в ряде растворителей: *n*-ксиоле, бутилацетате, дигидрофталоформале (ДБКФ), дигидрофталате (ДБФ), дигексилсебацинате (ДГС), дигексилфталате (ДГФ), *n*-октане, циклогексане, диоктиладипинате (ДОА) и диоктилсебацинате (ДОС). Для расчетов использовали зависимость параметра N_{dx} от деформации СПУ-1 (табл. 1) и значения параметра взаимодействия x_1 растворителей с эластомером, рассчитанные по экспериментальным данным равновесного набухания исходных образцов ($\epsilon = 0$) в этих растворителях.

Для проверки соответствия расчетов экспериментальным данным при 25°C определены значения равновесного набухания образцов СПУ-1 в указанных растворителях после деформирования их до $\epsilon = 700\%$ и снятия нагрузки. При этом было обнаружено, что набухание образцов исследуемого эластомера в ДБКФ до и после деформирования одинаково. После экстрагирования ДБКФ из этих образцов толуолом выяснилось, что их равновесное набухание в толуоле после набухания в ДБКФ достигает 992–998% (табл. 3). Параметр сетки, определенный на образцах, набухших до равновесия в ДБКФ, а затем в толуоле, оказался равным соответственно 36 и 37 моль/м³, что соответствует величине параметра химической сетки N_x СПУ-1 (табл. 1). Следовательно, ДБКФ полностью разрушает физическую сетку эластомера, поэтому значения Q_V в ДБКФ не зависят от уровня деформации СПУ-1. В этом случае в расчете нет необходимости, так как параметр сетки N_x не изменяется при деформировании. Во всех

остальных случаях набухание СПУ-1 в толуоле Q_V^τ после достижения равновесного состояния в исследуемых растворителях мало отличается от его начального равновесного набухания в толуоле Q_V . Следовательно, указанные растворители не разрушают физическую сетку, узлами которой являются домены жестких блоков.

Расхождение расчетов и эксперимента по набуханию СПУ-1 в этих растворителях после его деформирования не превышает 9%, что подтверждает работоспособность предложенного метода оценки параметров пространственной сетки СПУ (табл. 3). Путем соответствующих расчетов с использованием данных табл. 3 не трудно установить, что после деформирования СПУ-1 увеличение его набухания в растворителях не связано с изменением параметра x_1 , а обусловлено снижением величины N_{dx} его пространственной сетки. Как показано на примере набухания СПУ-1 в ДБКФ, предложенный методический подход позволяет установить причину изменения параметров сетки СПУ при набухании в различных физически агрессивных средах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Redman R.P. // Developments in Polyurethane-1 / Ed. by Buist J.M. London: Appl. Sci. Publ. Ltd., 1978. P. 240.
- Керча Ю.Ю., Онищенко З.В., Кутянина И.С., Шелковникова Л.А. Структурно-химическая модификация эластомеров. Киев: Наукова думка, 1989. С. 232.
- Любартович С.А., Морозов Ю.Л., Третьяков О.Б. Реакционное формование полиуретанов. М.: Химия, 1990. С. 288.

4. Керча Ю.Ю. Физическая химия полиуретанов. Киев: Наукова думка, 1979. С. 221.
5. Cohen D., Siegman A., Narcis M. // Polym. Eng. and Sci. 1987. V. 27. № 4. P. 286.
6. Kontou E., Spathis G., Niaonakis M., Kefals V. // Colloid Polym. Sci. 1990. V. 268. № 7. P. 636.
7. Терешатова Э.Н., Терешатов В.В., Бегишев В.П., Макарова М.А. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 8. С. 22.
8. Cluff E.E., Gladding E.K., Pariser R. // J. Polym. Sci. 1960. V. 45. № 2. P. 341.
9. Ватулов В.Н., Лаптий С.В., Керча Ю.Ю. Инфракрасные спектры и структура полиуретанов. Киев: Наукова думка, 1987. С. 186.
10. Терешатов В.В., Терешатова Э.Н., Бегишев В.П., Карманов В.И., Баранец И.В. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 12. С. 1988.

Variation of Network Parameters in Segmented Polyurethanes Induced by Tensile Drawing

V. V. Tereshatov

Institute of Technical Chemistry, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, ul. Lenina 13, Perm', 614600 Russia

Abstract – The effect of tensile drawing on physical network in segmented polyurethanes, in which hard domains functioned as knots, was considered. The procedure for determination of network parameters in such elastomers, which allowed one to follow the changes in network parameters induced by tensile drawing, was advanced. At high strains, segmented polyurethanes were shown to be able to experience a dramatic disruption of physical network, which was accompanied by a marked increase in the molecular mass of elastically active chains.