

НОВЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ВЗАИМОСВЯЗИ СТРУКТУРЫ, ПРЕДЕЛЬНЫХ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ДЕФОРМАЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ОЛИГОДИИЗОЦИАНАТОВ*

В.В. Терешатов, *Институт технической химии УрО РАН*

М.А. Макарова, *Институт технической химии УрО РАН*

А.И. Слободинюк, *Институт технической химии УрО РАН*

Ж.А. Внутских, *Институт технической химии УрО РАН*

В.Ю. Сеничев, *Институт технической химии УрО РАН*

Впервые изучено поведение наногетерогенного уретансодержащего эластомера (СУЭ) в процессе эволюции его структуры. Показано, что наилучшие прочностные свойства СУЭ в широком интервале скоростей растяжения достигаются на начальной стадии микрофазового разделения гибких и жестких блоков. Возможны разные типы зависимости прочности материала от скорости деформирования: прямая, обратная и экстремальная. Предложены и реализованы способы эффективного регулирования предельных физико-механических свойств СУЭ. Обоснованы новые представления о механизме упрочнения уретансодержащих полимеров, установлены взаимосвязи структуры и скоростной зависимости прочностных характеристик этого типа эластомеров. Получен ряд материалов с высокими прочностными и деформационными свойствами.

Ключевые слова: *уретансодержащие эластомеры, полиуретаны, скорость растяжения, механизм упрочнения, структура, свойства, физическая сетка.*

Сегментированные уретансодержащие эластомеры (полиуретаны, полиуретанмочевины) составляют уникальный класс полимеров, структура и свойства которых регулируются в широких пределах [1–4]. Они применяются в нефтяной, химической промышленности, строительстве, здравоохранении и во многих других областях.

СУЭ представляют собой блоксополимеры, молекулярные цепи которых состо-

ят из мягких SS и твердых HS сегментов (блоков). Твердые сегменты образуются при реакции диизоцианата с низкомолекулярными удлинителями цепи: диаминами или диолами. Структура мягких сегментов определяется олигомерами, которые используются для синтеза СУЭ.

Различие в полярности мягких и твердых сегментов приводит к их микрофазовому разделению с образованием твердых доменов. Водородные связи в микродоме-

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Пермского края (грант № 13-03-96000).

нах стабилизируют структуру жесткой фазы. Твердые домены являются усиливающим наполнителем и узлами специфической физической сетки [5].

Предельные физико-механические свойства эластомеров при растяжении (прочность и относительная критическая деформация) являются важным критерием способности материала выдерживать применяемые нагрузки и деформации. Полагают, что высокая прочность СУЭ с уретановыми или уретанмочевинными твердыми сегментами, в основном, определяется твердыми доменами. Мягкая фаза влияет меньше [5].

Следует отметить, что большинство исследований [2] было проведено при одной скорости растяжения эластомеров, что не позволило выявить степень влияния взаимодействия в мягкой фазе на физико-механические свойства гетерогенных СУЭ в широком интервале скоростей деформирования.

В настоящей работе впервые изучено влияние межцепного взаимодействия в гибкой фазе и влияние жесткой фазы на прочностные и деформационные свойства СУЭ в различных условиях механического нагружения. При этом значительное внимание уделено построению эластомеров со сбалансированным влиянием гибкой и жесткой фазы на их предельные

физико-механические свойства с целью обеспечения высокой прочности СУЭ в различных условиях механического нагружения.

Получены зависимости предельных физико-механических свойств сегментированной полиуретанмочевины СПУМ-1 от скорости растяжения в процессе эволюции ее структуры при отверждении. Исследовали СУЭ с политетраметиленоксидными гибкими сегментами и уретанмочевинными жесткими блоками. На примере СПУМ-1 в различных условиях ее отверждения (25 и 90 °С) впервые продемонстрированы основные типы зависимости истинной прочности f_p от скорости растяжения v эластомера: прямая, обратная и экстремальная (рис. 1).

Из ИК-спектра в области поглощения карбонила СПУМ-1 видно, что при 25 °С формируется материал с низкой степенью микрофазового разделения. Полоса связанного С=О мочевинных групп в жестких доменах (при 1643 см^{-1}) слабо выражена, что указывает на низкое содержание жесткой фазы в материале (рис. 2). Большинство уретановых и мочевинных групп расположено в мягкой фазе (полосы при волновом числе $\nu=1665, 1677, 1711 \text{ см}^{-1}$).

Представленные данные (см. рис. 1, 2), а также значения плотности физической

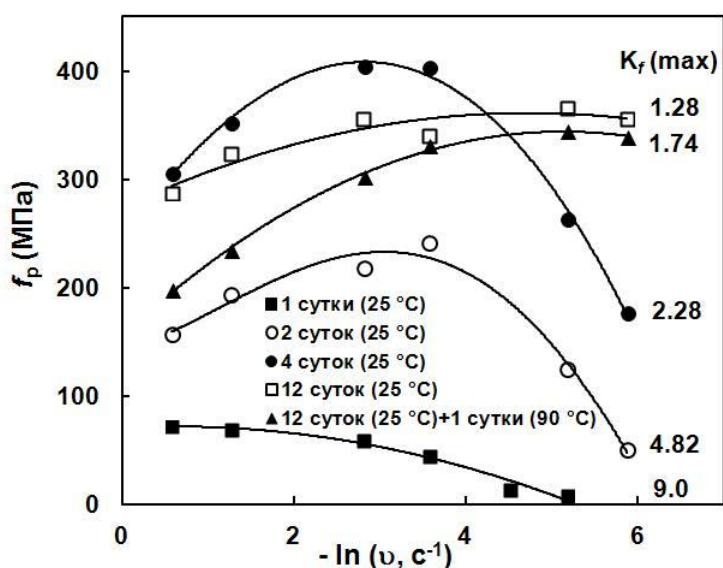


Рис. 1. Скоростная зависимость истинной прочности СПУМ-1

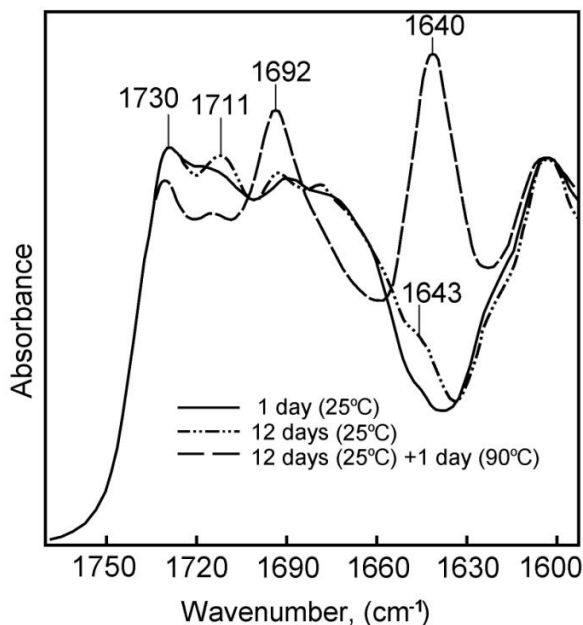


Рис. 2. ИК-спектры композиций СПУМ-1

сетки СУЭ с узлами – жесткими доменами ($0,44 \text{ кмоль/м}^3$ через 1 сутки при 25°C и $1,74$ – после термостатирования при 90°C) – показывают, что на начальном этапе формирования блоксополимера его прочностные свойства, главным образом, определяются взаимодействием в мягкой фазе, а на конечном – его доменной структурой. Для достижения наибольшей прочности уретансодержащего эластомера в широком интервале скоростей растяжения (от $0,56$ до $0,006 \text{ с}^{-1}$) необходимо оптимальное сочетание микрофазового разделения мягких и жестких сегментов и взаимодействия в мягкой фазе материала.

Таким образом, показана принципиальная возможность построения структурной организации эластомера со слабой скоростной зависимостью его прочности. Отношение $K_f(\text{max})$ наибольшего значения истинной прочности f_p к наименьшему не более $1,3$ (см. рис. 1).

Выявленные закономерности были использованы при построении серии мультимикроблоксополимеров с регулируемым микрофазовым разделением и межцепным взаимодействием в мягкой фазе.

Исследовано поведение СУЭ с политетраметиленоксидными (ПТМО) гибкими сегментами, уретановыми и уретанмочевинными жесткими блоками. Методом

ИК-Фурье спектроскопии показано, что при отверждении реакционной массы смесями 1,4-бутандиола (БД) и ароматического диамина МОСА уретановые блоки растворяются в гибкой фазе СУЭ. В ИК-спектрах отсутствует полоса при 1701 см^{-1} связанного карбонила самоассоциатов уретановых групп уретановых жестких блоков (рис. 3).

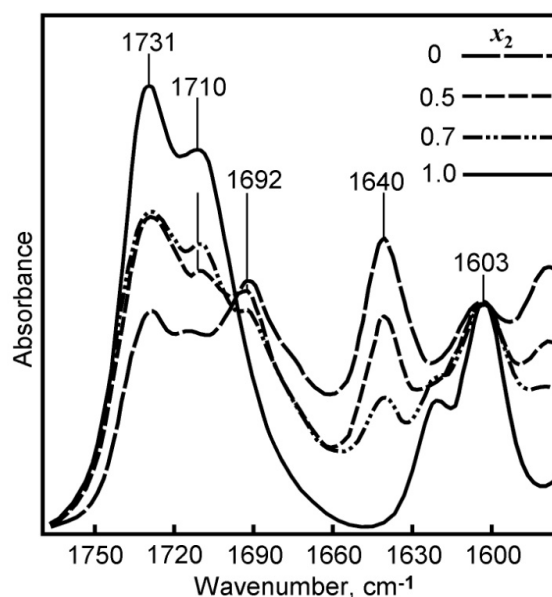


Рис. 3. ИК-спектры СУЭ с разной долей x_2 БД в смеси с МОСА

Степень микрофазового разделения мягких и жестких блоков возрастает с увеличением содержания уретанмочевинных блоков (полоса при 1640 см^{-1}). Изменением состава гибких блоков можно получить оптимальное сочетание микрофазового разделения и взаимодействия в мягкой фазе СУЭ, при котором достигается максимальная прочность полимера. Ее зависимость от скорости растяжения обратная, а не прямая, как для однофазных эластомеров.

В результате замены половины уретанмочевинных блоков на уретановые, растворимые в мягкой фазе полимера ($x_2=0,5$), взаимодействие в ней усиливается. Влияние ориентации жестких блоков на прочность эластомера в большей степени компенсируется релаксацией лабильной физической сетки при медленном растяжении. Вследствие этого прочность СУЭ мало изменяется в широ-

ком интервале скоростей растяжения ($K_f(\max) = 1,3$, рис. 4).

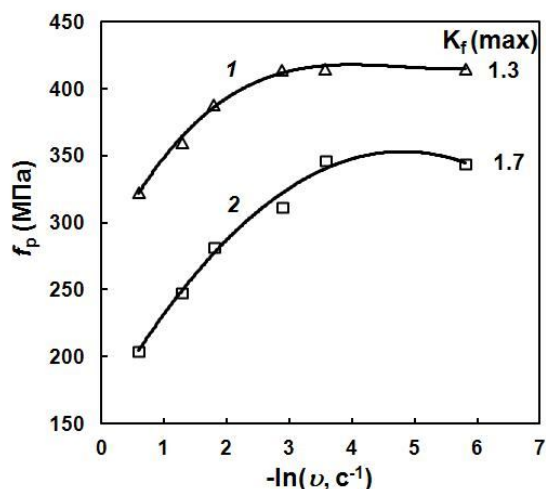


Рис. 4. Зависимость истинной прочности от скорости растяжения СУЭ:
 1 – с разными жесткими блоками ($x_2=0,5$),
 2 – с уретанмочевинными жесткими блоками ($x_2=0$)

Исследована структура и свойства полиэфируретанмочевины (СПУМ-РЖ) с разнородными жесткими блоками Ж-1 и Ж-2, полученными при использовании 2,4-толуилеңдиизоцианата (ТДИ) и изофорондиизоцианата (ИДИ). Растворимость разных жестких блоков в мягкой фазе СПУМ-РЖ выше, чем в мягкой фазе материала с индивидуальными жесткими блоками, что ведет к усилению взаимодействия в этой фазе и соответствующему изменению механических свойств материала. Разнородные жесткие блоки образуются в результате реакции разных диизоцианатов (ИДИ и ТДИ) с ароматическим диамином МОСА.

Установлено, что экстремальная зависимость прочности материала от доли x_2 жестких блоков Ж-2 ярко выражена при повышенных скоростях растяжения. Усиление взаимодействия в мягкой фазе способствует ослаблению зависимости f_p материала от скорости растяжения v при ее повышенных значениях (рис. 5).

Синтезированы тетраблоксополимеры СПУМ-Ж с разнородными жесткими блоками и смешанными мягкими сегментами. Для синтеза СПУМ-Ж использовали

два форполимера ФП-1 и ФП-2. ФП-2 был получен взаимодействием олиготетраметилэноксидиола, ФП-1 – олигопропиленоксидиола с двойным избытком ИДИ и ТДИ. Таким образом были получены материалы с разнородными жесткими уретанмочевинными блоками и с разными мягкими сегментами. Молекулярная масса мягких сегментов $M \sim 1000$. Лучшая совместимость жестких блоков с полипропиленоксидными гибкими сегментами [6] позволяет регулировать растворимость жестких блоков в мягкой фазе полиуретанмочевины путем изменения состава смеси форполимеров ФП-1 и ФП-2 (отвердитель МОСА).

Зависимость f_p от мольной доли x_2 ФП-1 экстремальная (рис. 6). Прочность материала в наименьшей степени зависит от скорости растяжения материала при $x_2 \approx 0,5$ ($K_f(\max)=1,25$).

В итоге можно выделить следующие наиболее значимые результаты:

1. Разные гибкие (жесткие) сегменты неаддитивно влияют на прочностные свойства многокомпонентной полимерной системы, микрофазовое разделение и взаимодействие в мягкой фазе рассматриваемых эластомеров взаимосвязаны. Максимальную прочность имеет эластомер с оптимальным сочетанием межцепного

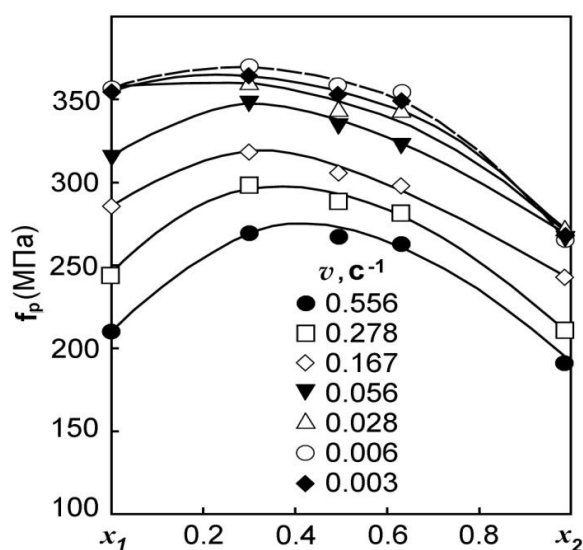


Рис. 5. Зависимость истинной прочности СПУМ-РЖ от состава жестких блоков при разных скоростях растяжения

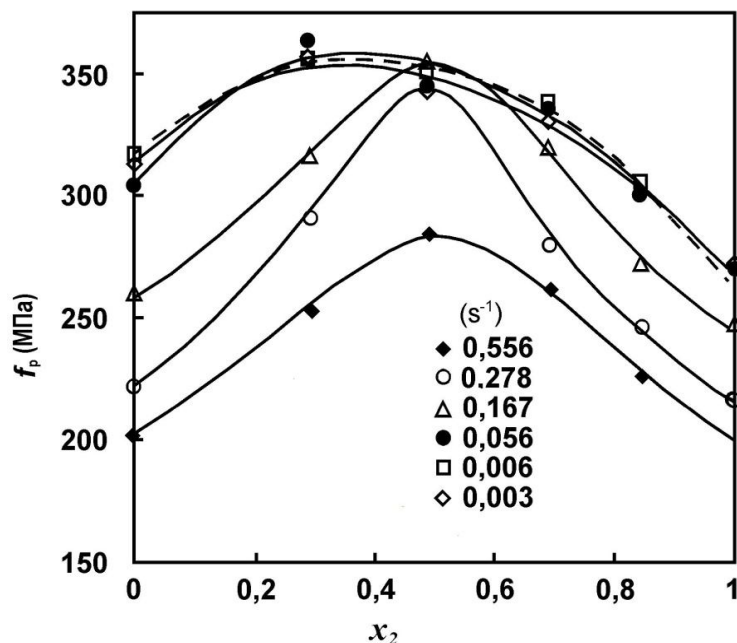


Рис. 6. Зависимость истинной прочности образцов СПУМ-Ж от мольной доли ФП-1 в смеси с ФП-2

взаимодействия и микрофазового разделения жестких и гибких сегментов.

2. Прочность исследованных материалов мало зависит от скорости растяжения при эквимольном соотношении разных

гибких блоков. Наибольшая степень их упрочнения наблюдается при быстром растяжении, что закономерно для блоксополимеров с лабильной физической сеткой в гибкой фазе.

Библиографический список

1. Petrovic Z.S., Ferguson J. Polyurethane elastomers // J. Polymer Science. – 1991. – Vol. 16. – P. 695–836.
2. Randall D, Lee S. The polyurethanes book. – New York: Wiley; 2003. – 494 p.
3. Volkova E.R., Tereshatov V.V., Vnutskikh Zh.A. Formation of polyurethane structural materials based on mixtures of oligoethers with different reactivities // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2010. – Vol. 83. – № 8. – P. 1372–1379.
4. Christenson E.M., Anderson J.M., Hiltner A., Baer E. Relationship between nanoscale deformation processes and elastic behavior of polyurethane elastomers // Polymer. – 2005. – Vol. 46. – № 25. – P. 11744–11754.
5. Tereshatov V.V., Makarova M.A., Senichev V.Yu., Slobodinyuk A.I. Interrelationship between ultimate mechanical properties of variously structured polyurethanes and poly(urethane urea)s and stretching rate thereof // Colloid and Polymer Science. – 2012. – Vol. 290. – Is. 7. – P. 641–651.
6. Терешатов В.В., Макарова М.А., Терешатова Э.Н. Аномалии термического и механического поведения пластифицированных полиуретанмочевин // Высокомолекулярные соединения. – 2004. – Т. 46А. – № 12. – С. 2019–2027.

NEW VISION OF THE RELATIONSHIP OF THE STRUCTURE, FINITE PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES AND STRAIN BEHAVIOR OF NANO-STRUCTURED POLYMER SYSTEMS BASED ON OLIGODIISOCYANATES

V.V. Tereshatov, M.A. Makarova, A.I. Slobodinyuk, Zh.A. Vnutskikh, V.Yu. Senichev

Institute of Technical Chemistry UB RAS

The behavior of a nano-heterogeneous urethane-containing elastomer (UCE) was studied for the first time in the evolution of its structure. It was shown that the best strength properties of a UCE in a

wide range of strain rates were attained at the initial stage of the microphase separation of soft and hard blocks. There were different types of dependences of the material strength on the strain rate: positive, negative and an extreme one. Methods for effective regulation of the finite physical and mechanical properties of the UCE were proposed and implemented. New views on the hardening mechanism in urethane-containing polymers were substantiated. The relationships between the structure and the rate dependence of the strength characteristics for this type of elastomers were established. A number of materials with high strength and strain properties were developed.

Keywords: urethane-containing elastomers, polyurethanes, stretching rate, hardening mechanism, structure and properties, physical network.

Сведения об авторах

Терешатов Василий Васильевич, доктор технических наук, ведущий научный сотрудник, Институт технической химии УрО РАН (ИТХ УрО РАН), 614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3; e-mail: tvvz@mail.ru

Макарова Марина Александровна, кандидат технических наук, старший научный сотрудник, ИТХ УрО РАН; e-mail: makmara65@mail.ru

Слободинюк Алексей Игоревич, кандидат технических наук, научный сотрудник, ИТХ УрО РАН; e-mail: lewaizpermi@yandex.ru

Внутских Жанна Анатольевна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ИТХ УрО РАН; e-mail: vnutskich@mail.ru

Сеничев Валерий Юльевич, кандидат технических наук, старший научный сотрудник, ИТХ УрО РАН; e-mail: senichev85@yandex.ru

Материал поступил в редакцию 21.10.2016 г.