

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ И НАНОКОМПОЗИТОВ

УДК 54-116: 539.376

DOI 10.26456/vtchem2022.1.8

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ ДЕФОРМАЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ И СТРУКТУРЫ ЧАСТИЧНО-КРИСТАЛЛИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ НА БАЗЕ СЛОЖНЫХ ОЛИГОЭФИРОВ

М.В. Перепада, В.Ю. Сеничев, А.В. Савчук, Э.В. Погорельцев

«Пермский федеральный исследовательский центр»
Уральского отделения Российской академии наук, г. Пермь

В полиуретановых эластомерах на основе сложных полиэфиров деформационное поведение в значительной степени зависит от проявления эффектов кристаллизации, которые могут приводить к существенным изменением свойств материала в процессе эксплуатации. Рассмотрены границы проявления эффектов кристаллизации в трех сериях полиуретанов на основе сложных олигоэфиров и бутандиола, полученных с различным избытком дифенилметандиизоцианата при синтезе.

Ключевые слова: кристаллизация, полиэфируретаны, максимальная прочность.

Полиуретановые литьевые эластомеры представляют собой класс разнообразных материалов, которые могут быть использованы для производства деталей, втулок, прижимных и окрасочных валов в полиграфии [1]. Полиуретаны (ПУ) можно отнести к одному из немногих классов полимеров, свойства которых легко регулируются соотношением реагентов при синтезе. При эксплуатации в области температур выше температуры стеклования на 50⁰ и более полиуретановые эластомеры демонстрируют высокоэластические свойства. Особенностью ПУ на базе сложных олигоэфиров и удлинителей цепи, в качестве которых используются низкомолекулярные диолы, является фазовое разделение (микросегрегация), возникающее в результате термодинамической несовместимости жестких и мягких сегментов в полимерной цепи. Жесткие сегменты при этом формируют домены, которые играют роль узлов физической сетки и во многом определяют модуль материала. Такая структура формируется в достаточно быстрые сроки во время отверждения образцов. Мягкие же сегменты отвечают за высокую деформируемость материалов, и возможность кристаллизации [2-3]. Изменяя соотношение полиэфир/диизоцианат и соотношение между функциональными группами олигомера и удлинителя цепи, можно изменять концентрацию уретановых групп и фазовую структуру[4].

Одной из нежелательных особенностей полиуретанов при производстве изделий является возможная кристаллизация после изготовления, растянутая на несколько недель и даже месяцев, что может вызывать выход изделий из строя. К сожалению, число публикаций по анализу изменению прочностных и других физико-механических параметров ПУ в зависимости от изменения структуры материала при длительном хранении ограничено [5-10]. Особенно недостаточно работ, касающихся кинетики изменения свойств отечественных литевых полиуретанов.

Целью настоящей работы представлялось исследование зависимости изменения деформационного поведения в течение продолжительного срока хранения. Для работы был выбран П-6, один из отечественных олигоэфиров, для составов на основе которого нежелательные эффекты кристаллизации отмечались наиболее часто.

Объекты и методы исследования

Исходные компоненты для синтеза образцов полиуретанов: 4,4-дифенилметандиизоцианат (МДИ), олигоэфир П-6 (полиэтиленгликоль адипат, молекулярная масса олигоэфира 1954 г/моль), а также 1,4-бутандиол (БД).

Синтез выполнялся по двухстадийной методике с предварительным изготовлением псевдофорполимеров на основе МДИ и олигоэфира. Режим синтеза и изготовления образцов соответствовал работе [12]. Синтез псевдофорполимера проводился при мольном соотношении МДИ: П-6 \geq 2 (2.5, 3 и 3.8) Детальные соотношения компонентов при синтезе образцов представлены в табл.1.

Хранение изготовленных образцов проводилось в герметичных эксикаторах при постоянной температуре 20⁰С со свежепрокаленным хлористым кальцием, взятым в качестве осушающего агента. Известно, что для подобных полиуретановых эластомеров при комнатной температуре степень кристаллизации становится постоянной к 30-40 суткам выдержки, что предопределило в нашей работе срок выдержки образцов 45 суток [11].

Оценка механических свойств материалов проводилась на испытательной машине INSTRON 3565 по ГОСТ 270-75 и ГОСТ 263-75. Термограммы образцов получали на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 822e фирмы METTLER TOLEDO при скорости сканирования 5⁰/мин в диапазоне от -90⁰С до +90⁰С.

Таблица 1

Соотношение компонентов составов синтезированных образцов

Образец	Мольное соотношение МДИ: П-6 при синтезе псевдофорполимера	Соотношение компонентов при изготовлении образцов (моли)			Температура, °С на 45 дней		ΔН, мДж/г	
		Псевдофор-полимер	БД	П-6	T _г	T _м	5 дней	45 дней
ПДМ-1	2,5	1,2	1	0	-24,8	–	–	–
ПДМ-2	2,5	1,2	0,75	0,25	-24,5	–	–	–
ПДМ-3	2,5	1,2	0,5	0,5	-28,9	41,7	17,2	1170
ПДМ-4	2,5	1,2	0,25	0,75	-32,7	41,9	478	1385
ПДМ-5	2,5	1,2	0	1	-31,2	42,7	750	1400
ПДУ-1	3	1,2	1	0	-28,6	–	–	–
ПДУ-2	3	1,2	0,75	0,25	-29,4	41,0	–	0,34
ПДУ-3	3	1,2	0,5	0,5	-29,4	42,3	1,48	173
ПДУ-4	3	1,2	0,25	0,75	-29,2	42,3	1,56	820
ПДУ-5	3	1,2	0	1	-29,6	38,8	680	960
ПДЕ-1	3,8	1,2	1	0	-28,6	–	–	–
ПДЕ-2	3,8	1,2	0,75	0,25	-23,8	–	–	–
ПДЕ-3	3,8	1,2	0,5	0,5	-26,9	–	–	–
ПДЕ-4	3,8	1,2	0,25	0,75	-26,5	–	–	–
ПДЕ-5	3,8	1,2	0	1	-29,8	40,2	2,70	370

Результаты и обсуждение

На рисунке 1 представлены графики зависимости напряжения от относительной деформации для образцов серий ПДУ, ПДЕ, ПДМ на 5, 45 день после изготовления образцов.

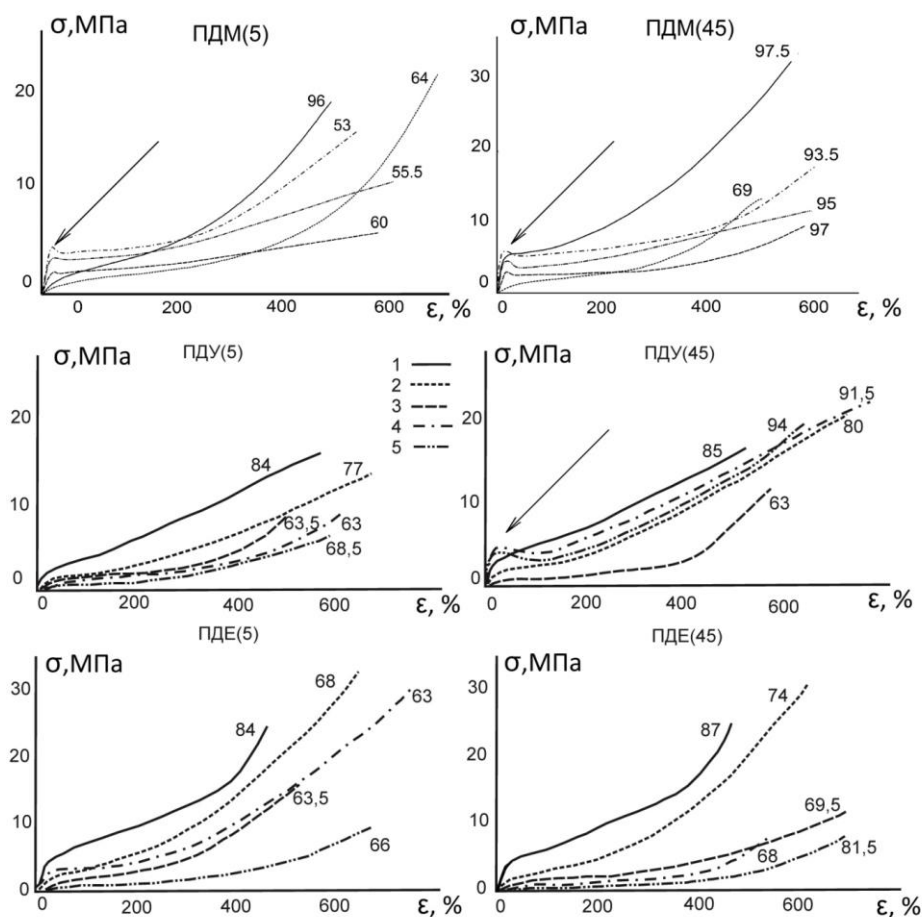


Рис. 1. Зависимость напряжения от относительной деформации для образцов серий ПДМ ($NCO/OH=2,5$), ПДУ ($NCO/OH=3$) и ПДЕ ($NCO/OH=3,8$) на 5 и 45 день после изготовления. Обозначение образцов дано на рисунках, числами на кривых отмечены показатели твердости по Шору А

Для всех образцов всех серий под номерами 1, 2 (при содержании олигоэфиров в отверждающей смеси менее 25% мольных) показатели твердости со временем выдержки изменялись незначительно (не более 2-3 единиц) и достигали $70 \div 85$ единиц по Шору А в зависимости от соотношения компонентов синтеза, при этом на ДСК-термограммах не было отмечено эндотермических эффектов, что дает основание говорить, что указанный эффект связан только с углублением процесса фазового разделения (образования доменов жестких сегментов).

Для образцов, содержащих более 50% олигоэфира в отверждающей смеси, увеличение твердости по мере выдержки носило более интенсивный характер и сопровождалось появлением на ДСК-термограммах явно выраженных эндотермических эффектов (рис. 2). В

этом случае повышение твердости можно связать в большей мере с частичной кристаллизацией мягких сегментов полимерной цепи.

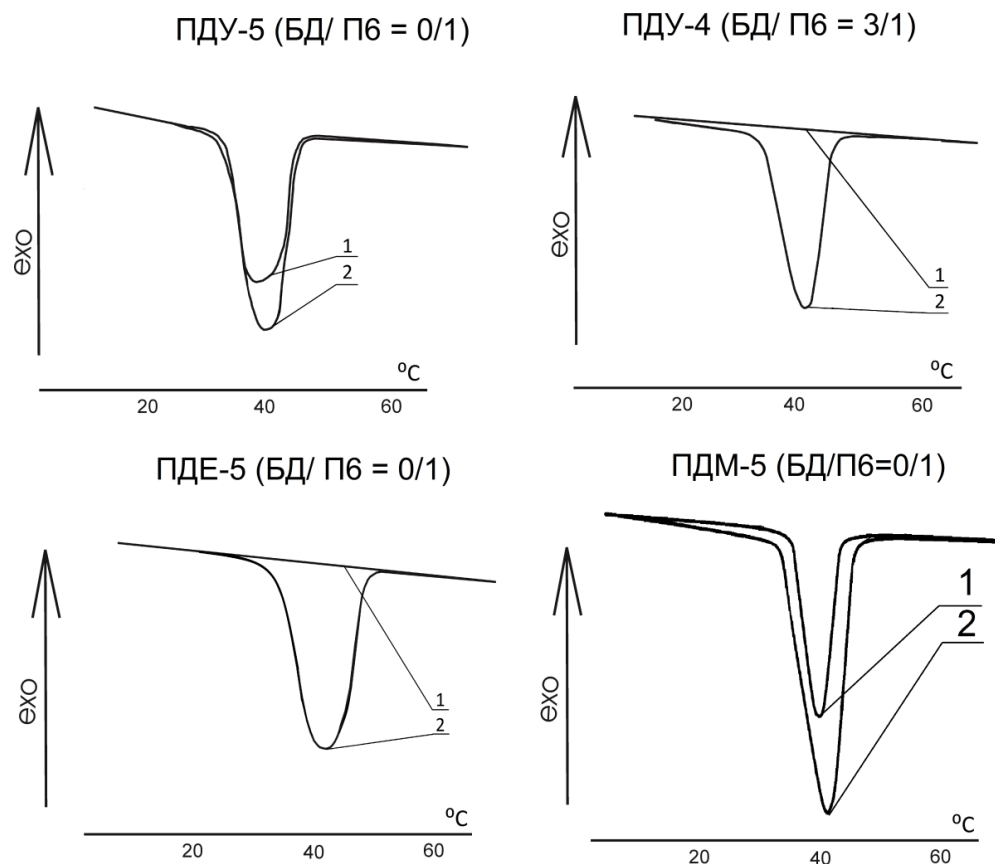


Рис. 2. ДСК-термограммы наиболее характерных образцов (обозначены на рисунках). Цифрами обозначены кривые на 5(1) и 45(2) день после изготовления

Для всех образцов по мере выдержки можно выделить несколько общих характерных черт:

1) рост значения энтальпии плавления (если имеются эндотермические эффекты), что связано с прохождением кристаллизации,

2) само проявление частичной кристаллизации связано с наличием в отверждающей смеси исходного полиэфира П-6; для образцов, полученных отверждением псевдофорполимеров бутандиолом, кристаллизация не была отмечена совсем. Чем больше в отверждающей смеси указанного полиэфира, тем более яркий был эффект кристаллизации;

3) для всех образцов графики зависимости напряжения от степени деформации (рис. 1) имели вид, характерный либо для

аморфных эластомеров (например для всех образцов серий ПДЕ) или вид, характерный для эффекта вынужденной эластичности (почти все образцы серии ПДМ-45). Последний эффект сочетался, как правило, с повышенными значениями энтальпии плавления.

Рассмотрим детально проявление эндотермических эффектов, характерных для некоторых образцов. Для серии ПДМ отмечается наиболее высокая скорость кристаллизации; среди всех образцов, испытанных на пятый день, образцы данной серии демонстрировали максимальные значения величины энтальпии плавления (до 750 мДж/г). При этом увеличение энтальпии плавления к 45 дню имеет существенный характер (до 1400 мДж/г). Следует отметить, что такая картина наблюдается лишь для образцов, имеющих в составе отверждающей смеси 50% полиэфира и более. При этом для образцов, содержащих 75% (мольных) и более БД в отверждающей смеси, проявления пиков плавления в диапазоне от 37 до 42⁰С отмечено не было.

Для всех образцов серии ПДУ по мере выдержки увеличение эндотермического пика сочеталось со смещением его положения в область больших температур (Рис.2). Для образца ПДУ-5, имеющего максимальное содержание П-6 в отверждающей смеси, на 5 день после изготовления энтальпия плавления составляла 680 мДж/г (пик эффекта наблюдался при температуре 38⁰С). При достижении 45 дней выдержки энтальпия плавления достигает 960 мДж/г. Интересная картина наблюдалась также для образца ПДУ-4 (Рис. 2). Если на 5 день выдержки величина энтальпии плавления составляла 1,5 мДж/г, то на 45 день она достигала 820 мДж/г. Большая степень кристаллизации для данного образца по сравнению с ПДУ-5 может быть объяснена наличием более оптимальной компоновки жестких сегментов [13].

Для серии ПДЕ проявление эффекта кристаллизации характерно лишь для образцов, содержащих в составе отверждающей смеси более 50% полиэфира П-6. Для образца ПДЕ-5 максимальный для данной серии пик плавления наблюдается на 45 день при температуре 40,5⁰С (энтальпия плавления 370 мДж/г). Невысокие значения энтальпии а также сохранение весьма слабого упрочнения на финальной стадии деформационной кривой может свидетельствовать о том, что характер полимерной матрицы скорее аморфный, а влияние кристаллической фазы незначительно [14].

Следует отметить, что для образцов серии ПДМ и ПДУ в качестве характерной особенности выделяется изменение типа кривой для образцов, содержащих в отверждающей смеси 50% и более полиэфира П-6 (ПДМ-3, ПДМ-4, ПДМ-5, и ПДУ-4, ПДУ-5), уже на 5 день в случае серии ПДМ и на 45 день для серии ПДУ. Проявление эффекта вынужденной эластичности (стрелки на рис. 1) можно связать с тем, что увеличение доли закристаллизовавшейся фазы в системе

перешло определенное пороговое значение, выше которого уже не сохраняются основные свойства высокоэластичных материалов [15].

Интересные результаты были также получены для образца ПДУ-3, отверждающая смесь для которого готовилась из БД и П-6 в равных долях. В отличие от большинства других образцов серии, твердость у ПДУ-3 составляла 63-65 единиц по Шору А и имела стабильный характер при хранении. Также для данного образца отмечается изменение кривой деформирования по мере хранения: наблюдается рост величины критической деформации, при высоких степенях растяжения проявляется эффект упрочнения. Данный эффект можно связать с некоторой оптимизацией надмолекулярной структуры в процессе хранения без явных признаков углубления фазового разделения. Похожая картина наблюдалась и для образца ПДМ-4. Твердость данного образца в процессе хранения изменилась несущественно с 60 до 69 единиц по Шору А, а на ДСК-термограммах образцов на 5 и 45 дней после изготовления пик плавления кристаллической фазы не выделяется [16].

Выводы

1. Исследованы деформационные и структурные свойства трех серий полиуретановых эластомеров, синтезированных на базе сложного олигоэфира П-6, дифенилметандиизоцианата и бутандиола.

2. Установлено, что для большей части исследованных материалов по мере их выдержки после отверждения характерно некоторое увеличение твердости и прочности, что можно связать как с углублением процессов формирования доменов жестких сегментов, так и с частичной кристаллизацией мягких сегментов.

3. Установлено, что для некоторых составов исследованных материалов (составы серии ПДУ при содержании в отверждающей смеси более 50% П-6, серии ПДМ при содержании в отверждающей смеси 50% и более олигоэфира) кристаллизация приводит к появлению эффекта вынужденной эластичности при растяжении, что характерно для частично кристаллических полимерных материалов.

4. Отмечено что временные рамки развития эффекта кристаллизации при комнатной температуре ограничиваются промежутком примерно 45 суток.

Работа была выполнена с использованием оборудования ЦКП «Исследование материалов и вещества» ПФИЦ УрО РАН и бюджетных средств, в рамках госзадания «ИТХ УрО РАН» (№ гос. рег. Темы 122011900165-2).

Список литературы

1. Бакирова И.Н., Галкина Н.В. Модификация литьевого полиуретана гидроксиэтилированным дифенилолпропаном //Журнал прикладной химии, 2017, Т. 90, С. 1258-1261.
2. Prisacariu C. and Scortanu E., Mechanical aspects of polyurethane elastomers //High Perform. Polym., 2011, V. 23, P. 308–313. DOI:10.1177/0954008311405696
3. Yilgor I., Yilgor E., Olyisobutylene-based polyurethanes. IX. synthesis, characterization, and properties of polyisobutylene-based poly(urethane-ureas)//Wilkes, Polymer, 2015, V. 58, P.A1–A36.
4. Takahashi T., Hayashi N. and Hayashi S., J. Appl. Mechanical and Infrared Thermography Analysis of Shape Memory Polyurethane //Polym. Sci.,1996, V. 60, P.1061–1069.
5. Boubakri A., Haddar N., Elleuch K., The Compatibilty of TPU and NR Blends //Biennu, Meanique, 2011, 339, P.666–673.
6. Boubakri A., Haddar N., Elleuch K. and Biennu Y., , Impact of aging conditions on mechanical properties of thermoplastic polyurethane //Mater. Des., 2010, V. 31, P.4194–4201.
7. Struik L. C. E., Physical aging in amorphous polymers and other materials //Elsevier Sci. Publ. Co., New York and Amsterdam, 1977.
8. Feng X. Q., Gao X., Wu Z., Jiang L., and Zheng Q. S., The role of adaptive-deformation of water strider leg in its walking on water //Langmuir 2007, V. 23, P.4892.
9. Shi X., Fernando B. M. D and Croll S. G., Concurrent physical aging and degradation of crosslinked coating systems in accelerated weathering // J. Coatings Technol.Res., 2008, V. 5, P.299–309.
10. Anokhin D. V., Gorbunova M. A., Estrin Ya. I, Komratovaa V. V. and Badamshinaa E. R, The role of fast and slow processes in the formation of structure and properties of thermoplastic polyurethanes //C. G'Sell and G. B. McKenna, Polymer, 1992, V. 33, P. 2103–2013.
11. Li Y., Duan L., Cheng L., Yang Y, Li Y., Cheng Y., Song D., Thermal analysis and crystallization kinetics of polyurethane// Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2019, V 135, p. 2843–2848.
12. Tereshatov V.V., Slobodinyuk A.I., Makarova M.A., Pinchuk A.V., Senichev V.Yu. Characteristics of Polyether Urethanes with Mixed Soft Segments, Prepared by Two- and Three-Step Procedures //Russian Journal of Applied Chemistry, 2016, V. 89, P. 943–948.
13. Липатов Ю. С., Керча Ю. Ю., Сергеева Л. М. Структура и свойства полиуретанов/ Наукова Думка – Киев, 1970 289 с.
14. Tereshatov V. V., Makarova M. A., Senichev V. Yu., Volkova E. R., Vnitskikh Zh. A., Slobodinyuk A. I. The role of the soft phase in the hardening effect and the rate dependence of the ultimate physico-mechanical properties of urethane-containing segmented elastomers//Colloid Polym Sci, 2015, V. 293, P.153–164. DOI 10.1007/s00396-014-3395-5
15. Flory P.J. Molecular theory of rubber elasticity//Polymer Journal, 1985, V. 17. No 1. P. 1-12.

16. Suvangshu D., Niranjana K. Effect of the NCO/OH ratio on the properties of Mesua Ferrea L. seed oil-modified polyurethane resins// Polym Int, 2006, V. 55, P. 49–56. DOI: 10.1002/pi.1914.

Об авторах:

ПЕРЕПАДА Мария Владимировна – аспирант, «Пермский федеральный исследовательский центр» Уральского отделения Российской академии наук, Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук, г. Пермь, e-mail: mari.rerepada@mail.ru

СЕНИЧЕВ Валерий Юльевич – кандидат технических наук, заведующий лабораторией полимерных материалов, «Пермский федеральный исследовательский центр» Уральского отделения Российской академии наук, Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук, г. Пермь, e-mail: senichev85@yandex.ru

САВЧУК Анна Викторовна – младший научный сотрудник, «Пермский федеральный исследовательский центр» Уральского отделения Российской академии наук, Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук, г. Пермь, e-mail: ataraksa@mail.ru

ПОГОРЕЛЬЦЕВ Эдуард Владимирович – аспирант, «Пермский федеральный исследовательский центр» Уральского отделения Российской академии наук, Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук, г. Пермь, e-mail: pogorelcev1995@gmail.com

STUDY OF THE RELATIONSHIP BETWEEN THE DEFORMATION BEHAVIOR AND THE STRUCTURE OF PARTIALLY CRYSTALLINE POLYMERS BASED ON COMPLEX OLIGOESTERS

M.V. Perepada, V.Yu. Senichev, A.V. Savchuk, E.V. Pogoreltsev

Perm Federal Research Center Ural Branch Russian Academy of Sciences, Perm

The strain behavior in polyurethane elastomers based on polyesters largely depends on the occurrence of crystallization effects, which can lead to a significant change in the properties of the material during operation. The limits of the crystallization effects were considered in three series of polyurethanes based on oligoesters and butanediol, synthesized with a different excess of diphenylmethane diisocyanate during synthesis.

Keywords: *crystallization, polyesterurethanes, tensile strength.*