Армянский химический журнал, т. 41, № 4, стр. 231—236 (1988 г.)

УДК 620.17+668.3

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИУРЕТАНОВОГО КАУЧУКА НА ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КЛЕЕВ НА ЕГО ОСНОВЕ

С. А. КРОЯН, П. А. ЧАХОЯН, Г. И. ТИМОФЕЕВА, Г. В. МОВСИСЯН, С. С. ПОГОСЯН и С. Ц. ПАПИКЯН

Научно-производственное объединение «Полимерклей», Кировакан

Поступило 13 V 1986

Изучена зависимость физико-механических свойств клеевых композиций на основе полиуретановых каучуков от молекулярной массы (ММ) и молекулярно-массового распределения (ММР) последних. С этой целью методами фракционирования, вискозиметрии и седиментационного анализа изучены молекулярно-массовые характеристики и ММР ряда промышленных партий полиуретанового каучука марки УК-1. Показано, что прочность на сдвиг склеенных изделий при прочих равных условиях зависит главным образом от ширины ММР, причем наилучшие показатели имеют клеевые композиции на основе УК-1 с ММ=$60 \cdot 10^3$ и ММР, приближающимся к наиболее вероятному распределению. Сужение ММР при одной и той же ММ, а также увеличение ММ выше $60 \cdot 10^3$ ведут к ухудшению прочностных характеристик клеевых композиций.

Рис. 2, табл. 1, библ. ссылок 3.

Нередко исследователи встречаются с фактом невоспроизводимости свойств полимерных композиций, например, клеев, получаемых на основе различных промышленных партий одной марки уретанового каучука (УК), соответствующего техническим условиям, при сохранении всех прочих условий приготовления и эксплуатации клеевых композиций.

Очевидно, что одной из причин этого является молекулярная неоднородность УК, которая не учитывается при создании клеевых композиций. Следует отметить также, что до настоящего времени физико-химические свойства растворов УК, а следовательно, их молекулярно-массовые характеристики остаются малоизученными.

Цель данной работы—установление взаимосвязи между молекулярными параметрами полиуретанового каучука и прочностными характеристиками клеевых композиций на его основе.

Исследования проводили на ряде промышленных партий полиуретанового каучука марки УК-1 и клея ГИПК-235 (ТУ 6-05-251-75-83), изготовленного на основе этих партий. Проведено препаративное фракционирование двух партий каучука методом распределения между двумя жидкими фазами в системе этилацетат—*н*-гептан. Для исходных полимеров и фракций определена характеристическая вязкость в ацетоне при (25±0,05)°.

Средневесовую молекулярную массу $\overline{M}$ фракций и исходных образцов рассчитывали из седиментационных данных по методу неустановившегося равновесия [1]. Для 4—5 концентраций в диапазоне 0,2—1,0 *г/дл* определяли $\overline{M}^{каж}$ и графической экстраполяцией $1/\overline{M}^{каж}$ на

бесконечное разбавление находили истинную величину $\overline{M}$. Опыты проводили на аналитической ультрацентрифуге 3170 (фирма МОМ, Венгрия) при (25±0,1)° в ацетоне и трифторуксусной кислоте (ТФК). Удельный парциальный объем $\overline{v}_0$ и плотность растворителя ρ_0, необходимые для расчета $\overline{M}_w$, определяли пикнометрически.

Коэффициенты седиментации Sc для четырех концентраций в ацетоне в диапазоне 0,2—1,0 *г/дл* для фракций и исходных образцов определяли из данных скоростной седиментации при скорости вращения ротора 50000 *об/мин* и температуре ротора (25±0,1)°. Графической экстраполяцией $1/Sc$ на бесконечное разбавление находили значение константы седиментации.

Испытания образцов из стали, поливинилхлорида (ПВХ), склеенных клеем ГИПК-235, на сдвиг проводили согласно ГОСТ 14759-69 на разрывной машине типа Р-05 ГОСТ 7855-74.

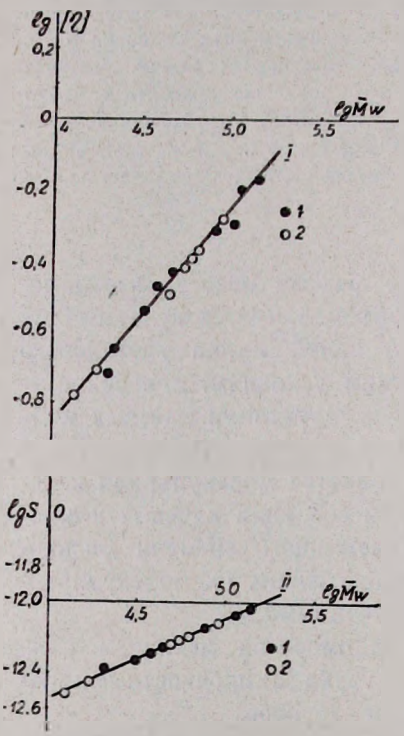


Рис. 1. Экспериментальные зависимости характеристической вязкости $[\eta]$ (пр. I) и константы седиментации S_0 (пр. II) от молекулярной массы $\overline{M}_w$ в ацетоне узких фракций промышленных партий полиуретанового каучука марки УК-1 в двойных логарифмических координатах (1 — партия № 81, 2 — партия 229).

По измеренным значениям $[\eta]$, S_0 и $\overline{M}_w$ фракций двух образцов УК-1 в ацетоне построены зависимости $[\eta]$ от $\overline{M}_w$ (ур. 1) и S_0 от $\overline{M}_w$ (ур. 2) в двойных логарифмических координатах (рис. 1), которым отвечают следующие параметры уравнений Марка—Куна—Хаувинка:

$$[\eta] = K_\eta \cdot M^a \quad \text{и} \quad S_0 = K_S \cdot M^{1-b}.$$

$$[\eta] = 6{,}3 \cdot 10^{-4} M^{0{,}59} \qquad (1)$$

$$S_0 = 3{,}28 \cdot 10^{-15} M^{0{,}47} \qquad (2)$$

По данным фракционирования с использованием ур. (1) и из седиментационных данных согласно [2], с использованием ур. (2) для двух промышленных партий УК-1 (обр. 2 и 4, табл.) построены интегральные и дифференциальные кривые ММР и рассчитаны коэффициенты полидисперсности $\overline{M}_w/\overline{M}_n$.

Таблица

№ образца партии	$[\eta]$ (ацетон), *дл/г*	$\overline{M}_w \cdot 10^{-3}$	$S_0 \cdot 10^{13}$, *см³/с·дин*	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	Прочность при сдвиге, *МПа*		
					СТЗ—СТЗ	СТЗ—ПВХ	ПВХ—ПВХ
1 (240)	0,84	198	10,4	—	0,25	0,17	0,16
2 (103)	0,80	182	10,0	—	0,20	0,15	0,15
3 (81)	0,44	67/60*	6,3	1,9/1,8	1,50	0,76	1,30
4 (229)	0,42	59/55*	5,9	1,3/1,3	0,41	0,41	0,57

* Числа в числителе определены из данных соединений, в знаменателе — из данных по фракционированию.

В таблице приведены некоторые молекулярно-массовые характеристики исследуемых партий УК-1, а также прочностные характеристики изделий, склеенных клеем ГИПК-235, имеющим в качестве основы исследуемые партии каучука марки УК-1.

Из литературных данных известно, что полиуретановые каучуки склонны в определенных условиях к агрегации макромолекул. Для проверки такой возможности нами была измерена $\overline{M}_w$ промышленных партий УК-1, кроме ацетона, в трифторуксусной кислоте (ТФК), являющейся сильным конкурентом за активные функциональные группы, ответственные за образование ассоциатов. Эксперименты показали, что значения $\overline{M}_w$, определенные в ацетоне и ТФК, практически одинаковы. Кроме того, на отсутствие ассоциатов макромолекул указывают близкие значения $\overline{M}_w$, рассчитанные по методу неустановившегося равновесия в ацетоне у дна ($\overline{M}_w = 200 \cdot 10^3$) и у мениска кюветы ($\overline{M}_w = 198 \cdot 10^3$). В противном случае $\overline{M}_w$, определенная у дна, была бы намного выше, чем у мениска.

Анализ молекулярно-массовых характеристик, приведенных в таблице, показывает, что исследуемые партии, синтезированные в полном соответствии с техническими условиями, заметно различаются величинами $[\eta]$, S_0 и $\overline{M}_w$, причем их можно выделить в две различные группы—более высокомолекулярную (партии 240 и 103, обр. 1 и 2) и более низкомолекулярную (партии 81 и 229, обр. 3 и 4). Значения $[\eta]$, S_0 и $\overline{M}_w$ образцов внутри каждой группы практически одинаковы. Из данных таблицы следует также, что клеевые композиции, полученные на основе обр. 3 и 4, имеют значительно лучшие прочностные характеристики по сравнению с полученными на основе обр. 1 и 2, причем наилучшими прочностными характеристиками обладает клей, полученный на основе обр. 3.

Так как все исследованные промышленные партии каучука УК-1 отвечают техническим условиям и молекулярные массы обр. 3 и 4 практически одинаковы, то причиной столь большой разницы в прочностных показателях (примерно втрое) может быть либо различная химическая структура (или топология) полимерной цепи, формирующаяся в условиях синтеза, либо различное ММР.

Как видно из рис. 1, экспериментальные точки образцов 3 и 4 описываются одной и той же зависимостью $[\eta]$ (пр. I) и S_0 (пр. II) от $\overline{M}_w$, что однозначно свидетельствует об идентичности гидродинамического поведения макромолекул этих образцов в растворе. Это означает, что химическое строение и топология макромолекул этих образцов каучука УК-1 одинаковы и не могут быть причиной столь различных прочностных характеристик.

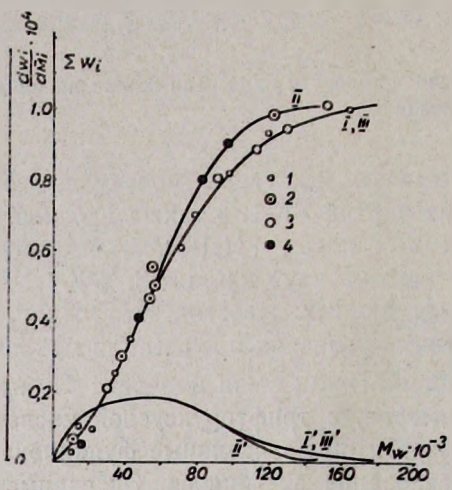


Рис. 2. Интегральные (I, II, III) и дифференциальные (I′, II′, III′) кривые молекулярно-массового распределения промышленных партий полиуретанового каучука марки УК-1, I, I′ — партия № 81, II, II′ — партия 229, III, III′ — кривая наиболее вероятного распределения, рассчитанная для данной степени завершенности реакции P=0,989 по уравнению Флори [3]. 1, 2 — по фракционированию, 3, 4 — на основании седиментационных данных.

На рис. 2 представлены кривые ММР этих двух партий каучука УК-1, построенные по данным фракционирования и седиментации. Из рисунка видно, что наблюдается хорошее совпадение кривых ММР, полученных двумя независимыми методами, что свидетельствует о хорошей селективности фракционирования и воспроизводимости результатов.

Из рис. 2 видно также, что в процессе синтеза промышленной партии 81 каучука УК-1 (обр. 3) формируется ММР, приближающееся к наиболее вероятному распределению с коэффициентом полидисперсности $\overline{M}_w/\overline{M}_n$, близким к двум [3]. В то же время в случае синтеза партии 229 (обр. 4) формируется ММР, более узкое, чем наиболее вероятное распределение—коэффициент полидисперсности $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1{,}3$.

Так как ММР является отражением тех физических и химических процессов, которые имеют место в условиях синтеза полимеров, то такое различие в ММР указывает, что в процессе синтеза полиуретановых каучуков марки УК-1 не всегда соблюдаются условия формирования оптимального ММР. Таким оптимальным ММР в данном случае является наиболее вероятное распределение с коэффициентом полидисперсности, близким к двум. Возможно также, что и в случае высокомолекулярных образцов (обр. 1 и 2) причиной столь низкой прочности на сдвиг является отклонение ММР от наиболее вероятного распределения, а не только одна ММ.

Выявление возможных причин формирования столь разных ММР для каучуков одной химической структуры и близким ММ является задачей самостоятельных исследований. В данной работе важен вывод о том, что формирование различных ММР для каучуков одной химической структуры с близким ММ приводит к существенному различию прочностных характеристик клеев на их основе при прочих равных условиях синтеза полимеров, приготовления и эксплуатации клеевых композиций.

ՊՈԼԻՈՒՐԵՏԱՆԱՅԻՆ ԿԱՈՒՉՈՒԿԻ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ–ՋԱՆԳՎԱԾԱՅԻՆ ԲԱՇԽՎԱԾՈՒԹՅԱՆ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՆՐԱ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ՍՈՍԻՆՁՆԵՐԻ ԱՄՐՈՒԹՅԱՆ ԲՆՈՒԹԱԳՐԵՐԻ ՎՐԱ

Ս. Ա. ԿՐՈՅԱՆ, Պ. Հ. ՉԱԽՈՅԱՆ, Դ. Ի. ՏԻՄՈՖԵԵՎԱ,
Հ. Վ. ՄՈՎՍԻՍՅԱՆ, Ս. Ս. ՊՈՂՈՍՅԱՆ և Ս. Ց. ՊԱՊԻԿՅԱՆ

Փորձնականորեն հաստատված է պոլիուրետանային կաուչուկի հիման վրա սոսինձների ամրության կախվածությունը կաուչուկի մոլեկուլային բնութագրող մեծություններից։ Ցույց է տրված, որ սոսնձված իրերի շարժի ամրությունը, մնացած անփոփոխ պայմաններում, կախված է գլխավորապես մոլեկուլային-զանգվածային բաշխվածությունից, ընդ որում լավագույն ցուցանիշներ ունեն 60000 մոլեկուլային զանգված ունեցող և ամենահավանականին ձգտող մոլեկուլային-զանգվածային բաշխվածությամբ կաուչուկի հիմքով սոսնձային բաղադրությունները։

INFLUENCE OF POLYURETHANE RUBBER MOLECULAR-WEIGHT DISTRIBUTION ON STRENGTH CHARACTERISTICS OF ADHESIVE ON ITS BASE

S. A. KROYAN, P. A. CHAKHOYAN, G. I. TIMOFEEVA, S. S. POGOSSIAN and C. Ts. PAPIKIAN

Relationship between polyurethane rubber molecular parameters and strength characteristics of adhesives on its base has been found experimentally. It has been shown that a shear strength of adhesive-bonded articles under the similarity of all other conditions depends essentially on width of molecular-meight distribution (MWD), and what's more the adhesive compositions based on rubber with NW = 60.000 with MWD approaching to the most probable distribution have the best qualities, MWD narrowing at the same MW values, as well as MW increase leads to the worsening of strength characteristics of adhesivecompositions.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Archibald W. J.* — J. Appl. Phys., 1917, v. 18, № 1, p. 362.
2. *Gosting J. J.* — J. Am. Chem. Soc., 1952, v. 74, № 12, p. 1548.
3. *Flory P. J.* — Chem. Rev., 1946, v. 39, № 1, p. 137.

Армянский химический журнал, т. 41, № 4, стр. 236—242 (1988 г.)

УДК 647.872.3/874/875

МОНОМЕРЫ И ПОЛИМЕРЫ С ИЗОЦИАНУРОВЫМИ ЦИКЛАМИ

II. СИНТЕЗ 5-ЗАМЕЩЕННЫХ 1,3-ДИОКСИМЕТИЛИЗОЦИАНУРАТОВ И ПОЛИМЕРЫ НА ИХ ОСНОВЕ

Г. М. ПОГОСЯН, Д. Н. ОГАНЕСЯН, А. Т. МКРТЧЯН и А. Ж. ТЕР-ОГАНЕСЯН

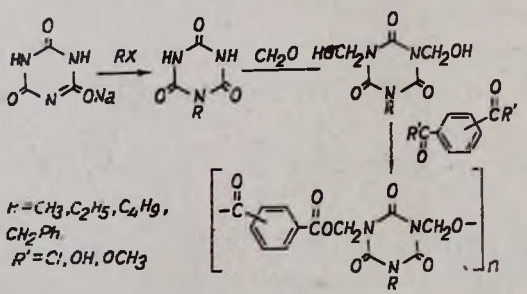
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 12 VI 1986

Синтезирован и охарактеризован ряд 5-замещенных 1,3-диоксиметилизоциануратов. На основе указанных соединений и терефталевой (изофталевой) кислот, а также их хлорангидридов и эфиров методом высокотемпературной поликонденсации в растворе получены полиэфиры, содержащие изоциануровые циклы в главной полимерной цепи. Изучены некоторые свойства полученных полимеров.

Рис. 1, табл. 3, библ. ссылок 8.

Ранее [1] нами было сообщено о возможности применения 1,3-диоксиметилизоцианурата в качестве поликонденсационного мономера при синтезе полиэфиров, содержащих изоциануровые циклы в главной полимерной цепи. С целью повышения растворимости исходных мономеров, а также полученных полимеров в органических растворителях представлял интерес синтез 5-замещенных 1,3-диоксиметилизоциануратов и полиэфиров на их основе. Синтез указанных мономеров и полимеров осуществляли по схеме:



Строение синтезированных монозамещенных изоциануратов и 5-замещенных 1,3-диоксиметилизоциануратов (табл. 1,2) установлено данными ИК спектроскопии, индивидуальность—методом ТСХ, а состав—элементным анализом. Ограниченная растворимость указанных соединений (кроме бензилизоцианурата) в дейтерированных растворителях исключает возможность подтверждения структур методом ПМР спектроскопии.