

УДК 678.01 : 53 + 678.664

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ
НА МОРФОЛОГИЮ ПОЛИУРЕТАНА

О. Г. Тараканов, А. И. Демина

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) широко применяются при производстве пенопластов, волокон и ряда других изделий из полимеров. Добавки ПАВ не только улучшают технологию производства, но и влияют на физико-механические свойства готовых полимерных продуктов, по-видимому, из-за изменения их морфологии.

В работе поставлена задача выяснить влияние разных классов ПАВ на развитие морфологических структур полиуретанов, нашедших широкое применение в производстве пенопластов, волокон, лаков и каучуков.

Известно, что ПАВ могут играть двойкую роль при образовании кристаллов растворенного вещества в растворителе или при испарении растворителя. С одной стороны, адсорбируясь на образующихся зародышах кристаллов, молекулы ПАВ вытесняют растворитель и мешают росту кристаллов. Это особенно характерно для ПАВ, имеющих большой молекулярный вес и разветвленные молекулы [1]. С другой стороны, ПАВ сравнительно небольшого молекулярного веса, имеющие прямоецепочечное строение молекул, могут за счет пластифицирующего эффекта увеличивать подвижность макромолекул, облегчая структурообразование [2].

Для исследования были выбраны следующие поверхностью-активные вещества: алкилсульфонат прямоецепочечный с $c = 16$, алкиларилсульфонат прямоецепочечный первичный с $c = 12-14$, ОП-10, кремнийорганическое соединение марки Si с молекулярным весом 3000, имеющее разветвленные молекулы, и вещество, содержащее фтор SiF с молекулярным весом 1000. Изучение влияния этих ПАВ на морфологию полиуретанов проводили электронномикроскопическим методом (электронный микроскоп Elmi D-2 Zeiss, Jena).

Полиуретан (на основе гексаметилендиизоционата и диэтиленгликоля) был получен по методике, описанной в работе [3]. Первоначально исследовали условия образования морфологических структур данного полиуретана, т. е. выбор растворителя и температурного режима кристаллизации путем испарения разбавленных растворов. Кристаллизацию проводили при испарении 0,1—0,2%-ных растворов полиуретана в диметилформамиде, в смеси диметилформамида с ацетоном, в смеси хлороформа со спиртом при 30—90° (через каждые 10°). Исследования показали, что наиболее четкие надмолекулярные структуры в виде сферолитов двух типов (рис. 1, а, б) этот полимер образует из растворов в смеси диметилформамида с ацетоном при испарении в интервале температур 60—80°. Поэтому ПАВ вводили в 0,2%-ные растворы полиуретана в смеси диметилформамида с ацетоном, которые затем испарялись при 70°.

При испарении 0,2%-ных растворов ПАВ в этой смеси растворителей при данной температуре на пленке-подложке образовывались глобулы или

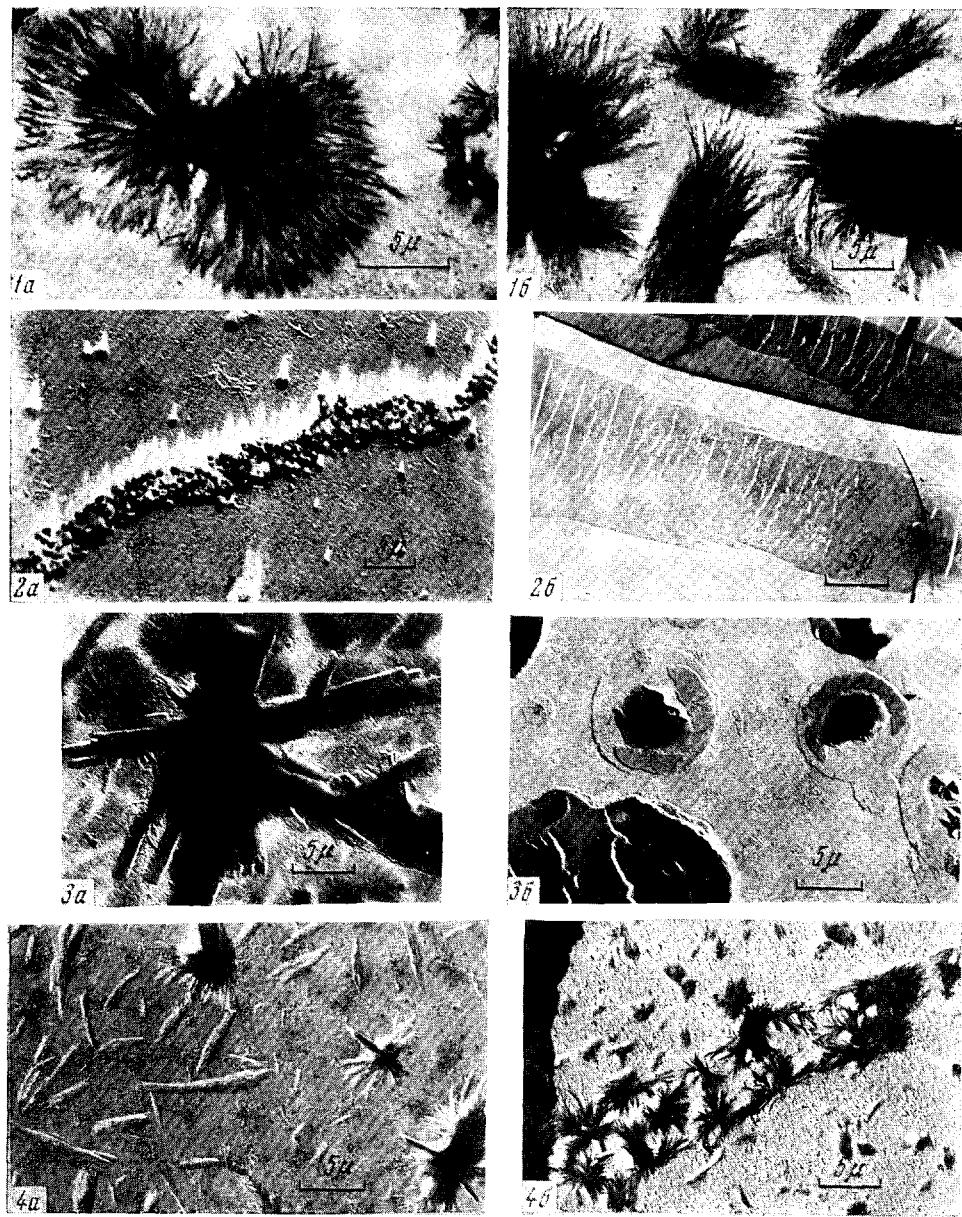


Рис. 1. Микрофотографии структур полиуретана (гексаметилендиизоцианат, диэтилентицгликоль), полученных испарением растворов его в смеси диметилформамида с ацетоном при 70°.

а — концентрация раствора 0,1% ($\times 3000$), *б* — концентрация раствора 0,2% ($\times 2000$)

Рис. 2. Микрофотографии структур ПАВ, полученных испарением их растворов в смеси диметилформамида с ацетоном (концентрация 0,2%) при 70°

а — ПАВ—SiF ($\times 8000$), *б* — алкилсульфонат прямогоцепочечный ($\times 2000$)

Рис. 3. Микрофотографии структур полиуретана с добавками:

а — алкилсульфоната в количестве 5% от веса полимера ($\times 2000$), *б* — алкилсульфоната — 20% ($\times 2000$)

Рис. 4. Микрофотографии структур полиуретана с добавками:

а — Si — 20% от веса полимера ($\times 2000$), *б* — ОП-10 — 100% ($\times 2000$)

агрегаты глобул (рис. 2, а); структуры в виде тонких полупрозрачных пластиночек наблюдались в пленках алкилсульфоната прямцепочечного (рис. 2, б).

Измерения поверхностного натяжения растворов ПАВ в смеси диметилформамида с ацетоном на приборе конструкции Трапезникова [4] показали, что алкилсульфонат и алкиларилсульфонат незначительно снижают поверхностное натяжение растворителя ($< 2 \text{ дин}/\text{см}$); добавки SiF и Si понижают поверхностное натяжение вдвое; ОП-10 по своей поверхностной активности в данной системе занимает промежуточное положение между этими двумя группами. Растворение полиуретана в диметилформамиде не снижало поверхностного натяжения растворителя.

В зависимости от поверхностных свойств ПАВ, вводимых в раствор полиуретана, наблюдались различные эффекты. Уже введение 5% (от веса полимера) алкилсульфоната приводило к появлению пластинчатых структур, растущих из одного центра (рис. 3, а). Аналогичное действие для алкиларилсульфоната наблюдалось только при добавках его в количестве 20% от веса полиуретана. Дальнейшее увеличение количества алкилсульфоната (до 20%) вызывало появление еще более упорядоченных структур в виде сферических пластиночек, растущих по спирали (рис. 3, б). Данные ПАВ, таким образом, не препятствуют развитию структур полиуретана и облегчают его структурообразование, видимо, из-за пластифицирующего действия их молекул, а также за счет своей малой поверхности активности в данной системе. Добавки таких ПАВ, как SiF, Si и ОП-10 задерживают развитие структурообразования полиуретана на стадии образования сферолитов. При введении небольших количеств (5% от веса полимера) SiF и Si наблюдалось образование сферолитов радиального типа. ОП-10, добавленное в таком же количестве к раствору полиуретана, не вызывает изменения формы сферолитов, наблюдаемых в полиуретане без добавок. При увеличении количеств Si и SiF до 20% наблюдалось уменьшение размеров исходных сферолитов, причем добавка Si оказывает более заметное влияние, чем SiF (рис. 4, а), ОП-10 вызывает аналогичный эффект в количестве 100% от веса полимера (рис. 4, б). Таким образом, ПАВ, обладающие высокой поверхностной активностью, препятствуют структурообразованию в полимерах. Ухудшение в структурообразовании полимера в присутствии ПАВ увеличивается с ростом их молекулярного веса и разветвленности.

Выходы

Показано влияние строения и свойств поверхностно-активных веществ на структурообразование полиуретанов.

Владимирский институт
синтетических смол

Поступила в редакцию
23 III 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Жузе, Диссертация, М., 1949.
2. В. А. Каргин, Т. А. Корецкая, Высокомолек. соед., 5, 1729, 1963.
3. C. S. Marvel, J. H. Johnson, J. Amer. Chem. Soc., 78, 3207, 1956.
4. К. В. Зотова, А. А. Трапезников, Ж. физ. химии, 34, 200, 1960.

EFFECT OF SURFACE ACTIVE AGENTS ON THE MORPHOLOGY OF POLYURETHANES

O. G. Tarakanov, A. I. Demina

С у м м а г у

The effect of different classes of surface active compounds on the structuration of polyurethanes has been investigated. It has been shown that surface active substances with straight chain molecules and of low surface activity with respect to the polymer solution promote the ordering of the polymer structure. On the contrary substances of high surface activity hinder the development of structuration in the polymer. The hindrance to structuration of the polymer by surface active compounds increases with increase in their molecular weight and branching.